



HAL
open science

**Etude par spectroscopie infrarouge de l'acidité d'oxydes métalliques et de catalyseurs sulfures supportés.
Influence du sulfure d'hydrogène.**

Arnaud Travert

► **To cite this version:**

Arnaud Travert. Etude par spectroscopie infrarouge de l'acidité d'oxydes métalliques et de catalyseurs sulfures supportés. Influence du sulfure d'hydrogène.. Catalyse. Université de Caen Normandie, 2000. Français. NNT: . tel-02471292

HAL Id: tel-02471292

<https://hal.science/tel-02471292v1>

Submitted on 7 Feb 2020

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.



N° attribué par la bibliothèque

LLLLLLLLLLLLL

UNIVERSITE de CAEN/BASSE-NORMANDIE

U.F.R. : Sciences

ECOLE DOCTORALE : S.I.M.E.M.

THÈSE

Présentée par
Mr Arnaud TRAVERT

et soutenue
le 31 janvier 2000

en vue de l'obtention du

DOCTORAT de L'UNIVERSITÉ de CAEN

Spécialité : Chimie des Matériaux

(Arrêté du 30 mars 1992)

**Etude par spectroscopie infrarouge de l'acidité d'oxydes
métalliques et de catalyseurs sulfures supportés.**

Influence du sulfure d'hydrogène.

Directeur de Thèse : Françoise Maugé, Chargée de Recherches CNRS

JURY

J.C. LAVALLEY, Directeur de Recherches Émérite CNRS, ISMRA, Université de Caen

M. LACROIX, Directeur de Recherches CNRS, IRC, Villeurbanne

G. PÉROT, Professeur, Université de Poitiers

J.C. DUCHET, Professeur, ISMRA, Université de Caen

S. KASZTELAN, Ingénieur Principal de Recherches, IFP, Rueil Malmaison

F. MAUGÉ, Chargée de Recherche CNRS, ISMRA, Université de Caen

R. PRINS, Professeur, Swiss Federal Institute of Technology of Zürich

F. THIBAUT-STARZYK, Chargé de Recherche CNRS, ISMRA, Université de Caen

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

Remerciements

*Ce travail a été réalisé entre novembre 1997 et janvier 2000 au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie ISMRA - Université de Caen. Je remercie Messieurs **Jean-Claude Lavalley** et **Jean-Pierre Gilson**, Directeurs successifs du LCS, qui m'ont accueilli au sein du Laboratoire et m'ont accordé leur confiance et leur soutien durant ces années.*

*Madame **Françoise Maugé**, Chargée de Recherches CNRS, a encadré ce travail. Je lui témoigne toute ma sympathie et ma profonde reconnaissance pour son aide constante, sa gentillesse et sa grande patience à mon égard.*

*Monsieur **Michel Lacroix**, Directeur de Recherches à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et Monsieur **Guy Pérot**, Professeur à l'Université de Poitiers, m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce mémoire et d'en être les rapporteurs. Je les en remercie très respectueusement.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Roel Prins**, Professeur au Swiss Federal Institute of Technology de Zürich, Monsieur **Slavik Kasztelan**, Ingénieur Principal de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, Monsieur **Jean-Claude Duchet**, Professeur à l'Université de Caen et Monsieur **Frédéric Thibault-Starzyk**, Chargé de Recherches à l'ISMRA, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Une partie du travail présenté ici a été réalisé en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole. Je remercie très vivement Monsieur **Slavik Kasztelan** et Monsieur **Pedro Da Silva** pour leur collaboration et l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux. Ce travail a également bénéficié d'une collaboration avec le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, de l'Université de Poitiers. Que Monsieur **Guy Pérot**, Madame **Laurence Vivier**, Maître de Conférences, ainsi que Monsieur **Cyril Thomas** trouvent ici l'expression de ma gratitude pour cette très chaleureuse collaboration.*

*Je remercie très vivement **Jean Lamotte** et **Jacques Saussey** qui m'ont fait bénéficier de leur expérience en matière de spectroscopie IR ainsi que **Jacob van Gestel** qui m'a aidé à passer de l'adsorption à la réaction.*

*Je remercie particulièrement **Alain Vallet** - aux titres de ses deux casquettes - qui m'a soulagé d'une partie du travail expérimental avec beaucoup de soin et de rigueur.*

*Ce travail n'aurait pu se réaliser sans le concours de **Sébastien Aiello**, **Marie-Christine Basset**, **Jean-Pierre Cognec**, **Monique Duyme**, **Philippe Groslier**, **Didier Jeanne**, **Philippe Masset**, **Ghislaine Robert** et tous ceux que j'oublie. Un grand merci à eux pour leur attention et l'aide efficace qu'ils m'ont apportée. Je remercie également **Jean-Michel Goupil** pour la revue très critique qu'il a faite de ce manuscrit.*

Je tiens enfin à exprimer ma sympathie à l'ensemble des membres du laboratoire qui m'ont permis de réaliser ce travail dans la joie et la bonne humeur.

€

€

€

€

€

€

€

€

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	3
<i>I- Morphologie et phase active des catalyseurs d'hydrotraitement</i>	5
A- Catalyseurs non promus (Mo, W)	5
B- Catalyseurs promus	7
<i>II – Sites superficiels des catalyseurs Sulfures</i>	9
A- Lacunes anioniques : nature et caractérisation	9
1 – Oxygène	10
2 – Monoxyde d'azote	11
3 - Monoxyde de carbone	12
4 - Coadsorption CO-NO	14
B- Sites acides de Brönsted	15
1 – Rôle en catalyse	15
2 – Caractérisation	16
C- Autres espèces superficielles	18
<i>III- Adsorption de H₂S</i>	19
1 – Influence sur l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement	19
2 – Caractérisation	20
<i>Références</i>	23
Chapitre 2 : Effet de l'adsorption du sulfure d'hydrogène sur les propriétés acides de différents oxydes métalliques	29
<i>I – Introduction</i>	31
<i>II – Effect of H₂S and CH₃SH adsorption on acic properties of various metal oxides ; an infrared study</i>	33
Introduction	33
Experimental	35
1 – Catalysts	36
2 – Infrared Spectroscopy	36
Results	38
1 – Silica	38
2 – Al ₂ O ₃	39
3 – TiO ₂	45
4 – ZrO ₂	47
Discussion	50
1 – H ₂ S and CH ₃ SH adsorption	50
2 – Acidic properties of pure metal oxides	53

3 – Acidic properties after H ₂ S adsorption.....	53
4 – Relationship between acid-base properties of the bare oxide surface and Brönsted acidity creation.....	56
Conclusions.....	58
References.....	59

Chapitre 3 : Caractérisation de catalyseurs Mo/Al₂O₃ à teneur variable en molybdène par adsorption de CO _____ 61

<i>I - Introduction.....</i>	<i>63</i>
<i>II - Catalyseurs, mode opératoire.....</i>	<i>64</i>
<i>III – Résultats.....</i>	<i>65</i>
A – Caractérisation des catalyseurs sous forme oxyde.....	65
B - Caractérisation des catalyseurs sulfurés.....	68
1- Spectres des catalyseurs sulfurés.....	68
a) groupements hydroxyles.....	68
b) liaisons Mo=O.....	69
2- Caractérisation des catalyseurs sulfurés par adsorption de CO.....	70
a) Caractérisation du support Al ₂ O ₃	70
b) Caractérisation des catalyseurs Mo/Al ₂ O ₃	72
α) Interaction de CO avec le support.....	71
<i>i – analyse qualitative</i>	<i>72</i>
<i>ii – analyse semi-quantitative</i>	<i>75</i>
<i>iii – détermination d'un taux de couverture du support par la phase sulfure</i>	<i>76</i>
<i>iv - détermination d'un taux de couverture à partir d'un modèle géométrique</i>	<i>78</i>
<i>v – comparaison avec des valeurs de taux de couverture issues de la littérature</i>	<i>79</i>
<i>vi – discussion</i>	<i>80</i>
<i>vii – comparaison des résultats issus de la TPD de H₂S et de l'adsorption de CO</i>	<i>81</i>
<i>viii – discussion</i>	<i>86</i>
<i>ix – conclusion</i>	<i>87</i>
β) Interaction de CO avec la phase sulfure.....	87
<i>i – Evolution de la fréquence ν(CO) avec la quantité de CO adsorbé</i>	<i>88</i>
<i>ii – Evolution de ν(CO) avec la teneur en molybdène</i>	<i>90</i>
<i>iii – Evolution du nombre de sites d'adsorption de la phase sulfure</i>	<i>91</i>
<i>iv – Détermination du nombre de sites de bord détectés par CO</i>	<i>92</i>
<i>v – Remarque : Influence d'un traitement par l'hydrogène</i>	<i>95</i>
<i>IV – Conclusion.....</i>	<i>97</i>
<i>Références</i>	<i>99</i>

Chapitre 4 : Etude de l'influence de H₂S sur l'acidité de Catalyseurs Sulfures

101

<i>I – Introduction.....</i>	<i>103</i>
<i>II – Catalyseurs.....</i>	<i>103</i>
<i>III – Détermination de la localisation des sites d'adsorption de H₂S sur Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃.....</i>	<i>104</i>
A – Mode opératoire.....	104
B – Résultats	105
1 – Spectres des catalyseurs sulfurés.....	105
2 – Adsorption de H ₂ S sur Al ₂ O ₃	106
a) Adsorption de H ₂ S seul.....	106
b) Adsorption de CO en l'absence de H ₂ S préadsorbé.....	107
c) Effet de la préadsorption de H ₂ S sur l'adsorption de CO.....	108
3 – Adsorption de H ₂ S sur Mo/Al ₂ O ₃	112
a) Adsorption de H ₂ S seul.....	112
b) Adsorption de CO en l'absence de H ₂ S préadsorbé.....	113
c) Effet de la préadsorption de H ₂ S sur l'adsorption de CO.....	114
4 – Adsorption de H ₂ S sur un catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ (HR306)	117
a) Adsorption de CO en l'absence de H ₂ S.....	117
b) Adsorption de CO en présence de H ₂ S.....	118
C – Conclusions.....	119
<i>IV – Acidité des catalyseurs sulfures, influence de H₂S.....</i>	<i>120</i>
A- Introduction.....	120
B- Rappel sur le choix de la molécule sonde.....	121
C- Acidité déterminée en mode statique.....	122
1 – Mode opératoire.....	122
2 - Adsorption de la DMP sur les catalyseurs sulfurés.....	122
3 – Effet de l'adsorption de H ₂ S.....	126
a) Al ₂ O ₃	126
b) Catalyseurs sulfures	128
4 – Comparaison de l'acidité induite par H ₂ S.....	129
D – Acidité déterminée en mode dynamique.....	134
1 – Mode opératoire.....	134
2 – Résultats.....	134
a) Adsorption de la DMP à 100°C sur les catalyseurs sulfurés.....	134
b) Comparaison avec l'acidité détectée à température ambiante.....	137
c) Acidité induite par H ₂ S.....	138
d) Passivation du support par H ₂ O.....	140
α) Catalyseurs avant adsorption de DMP.....	141
β) Acidité initiale.....	142
γ) Acidité induite.....	144
e) Adsorption de la DMP à 200°C.....	146

f) Evaluation quantitative de l'acidité des catalyseurs étudiés.....	147
α) Acidité détectée en mode statique.....	148
β) Acidité détectée en mode dynamique à 100°C.....	149
<i>i – Acidité sous flux sec</i>	149
<i>ii – Acidité en présence d'eau</i>	150
3 – Discussion.....	150
4 – Conclusion.....	157
V Isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène.....	159
A – Introduction.....	160
B – Catalyseurs.....	161
C – Conditions opératoires.....	162
D – Résultats.....	162
1- Réaction en l'absence de H ₂ S sous flux d'hélium sec	162
a) Catalyseurs supportés sur Al ₂ O ₃	162
b) Catalyseurs supportés sur SiO ₂	164
2- Réaction en présence de H ₂ S sous flux d'hélium sec	166
a) Catalyseurs supportés sur Al ₂ O ₃	166
c) Catalyseurs supportés sur silice	168
3 – Discussion	169
4 – Activités en présence d'eau.....	171
5 – Suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge.....	173
a) Empoisonnement par la DMP.....	173
b) Espèces superficielles	175
α) Al ₂ O ₃	176
β) Catalyseurs sulfures.....	181
E - Conclusion.....	187
VI Conclusions.....	189
Références.....	191

Chapitre 5 : Contribution du support de catalyseurs sulfures supportés sur alumine à l'échange isotopique H-D _____ 193

I - Introduction.....	194
Deuterium Tracer Studies on Hydrotreating Catalysts.....	196
Introduction.....	196
Experimental.....	197
Results.....	197
H ₂ -D ₂ Experiments.....	197
Dissociation of D ₂ Followed by FTIR.....	198
Discussion.....	199
Conclusion.....	202

References	202
II – Procédure expérimentale.....	204
III – Résultats.....	204
A – Al ₂ O ₃	204
B – Catalyseurs sulfures	206
1 - CoMo/Al ₂ O ₃	206
a) Echange de l'eau moléculaire adsorbée sur le support.....	207
b) Echange H-D des hydroxyles du support.....	208
2 – Influence de la phase sulfure sur l'échange H-D des hydroxyles.....	211
IV – Conclusion.....	215
Références.....	217

Conclusion Générale.....	220
---------------------------------	------------

Annexe 1 : Méthodes Expérimentales.....	226
Annexe 2 : Etude cinétique de l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur alumine à 250°C.....	232
Annexe 3 : Adsorption de l'acétonitrile à haute température dans les zéolithes acides.....	244

INTRODUCTION

L'hydrotraitement recouvre un ensemble de procédés de raffinage permettant d'hydrogéner les hydrocarbures insaturés et de réduire la quantité d'hétéroatomes (S, N, O, métaux) de diverses coupes pétrolières. Il est devenu très rapidement un outil indispensable à l'amélioration des produits finis et à la valorisation des coupes lourdes. En raison des réglementations sur l'émission des polluants, la part de marché des catalyseurs d'hydrotraitement n'a cessé de croître ces dernières années. En termes de volume et de chiffre d'affaire, ces catalyseurs sont maintenant au tout premier plan. L'amélioration de leurs performances, notamment en hydrodésulfuration profonde est actuellement un enjeu stratégique. Une telle amélioration passe par la connaissance de la structure de ces catalyseurs et des mécanismes régissant leur activité.

Comme pour tous les systèmes catalytiques, la morphologie de la phase active et la nature des espèces superficielles des catalyseurs d'hydrotraitement résultent de processus dynamiques. La phase active de ces solides est formée au cours du processus de sulfuration puis est susceptible d'évoluer durant la réaction. Les conditions réactionnelles (température, pression, nature de la charge) déterminent alors la nature et la quantité de sites superficiels disponibles pour catalyser la réaction.

Ces vingt dernières années, le champ des connaissances relatives à ces systèmes catalytiques s'est considérablement enrichi. L'émergence de techniques de caractérisation *in situ* a permis de donner une description de plus en plus fine de ces catalyseurs. La spectroscopie infrarouge a pleinement participé à ces progrès. Elle permet de suivre l'interaction de molécules « sondes » avec la surface et renseigne ainsi sur la nature et la quantité de sites superficiels du catalyseur. Cependant, la plupart des études rapportées dans la littérature sont réalisées sur des catalyseurs dont l'état de surface est « figé » par un traitement sous gaz inerte ou sous vide poussé.

Ce mémoire est principalement consacré à la caractérisation de catalyseurs sulfures supportés. Il a pour objectif de montrer comment les propriétés superficielles de ces catalyseurs

sont susceptibles de varier en présence de H_2S , produit lors des réactions d'hydrodésulfuration. Nous chercherons à caractériser ces catalyseurs dans des conditions de température et de flux plus proches des conditions de la catalyse.

Les données bibliographiques présentées dans le premier chapitre nous permettront d'éclairer notre propos : après un rappel sur la structure des catalyseurs d'hydrotraitement, nous examinerons plus particulièrement la caractérisation des sites superficiels de la phase sulfure de ces catalyseurs.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de l'influence de H_2S sur l'acidité d'oxydes métalliques : SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 . Cette étude a été réalisée dans la mesure où (i) ces oxydes sont utilisés comme support de catalyseurs d'hydrotraitement « industriels » ou « modèles » et (ii) les propriétés acido-basiques de ces quatre oxydes sont sensiblement différentes et – dans une certaine mesure – mieux connues que les propriétés superficielles des phases sulfures : les conclusions de cette étude nous ont servi de base pour l'interprétation des résultats obtenus dans le cas des catalyseurs sulfures.

Dans le troisième chapitre, nous aborderons l'étude des catalyseurs sulfures en caractérisant une série de catalyseurs sulfures Mo/Al_2O_3 à teneur variable en molybdène par adsorption de CO à basse température. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec l'IFP où ces catalyseurs ont été préparés et caractérisés. Cette étude nous permettra d'évaluer la pertinence des informations fournies par l'adsorption de la molécule sonde CO sur le support et sur la phase sulfure de ces catalyseurs.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'acidité des catalyseurs sulfures. Nous verrons en particulier comment H_2S est susceptible de faire varier les propriétés d'adsorption de ces catalyseurs vis à vis de CO , sonde « spécifique » des sites coordinativement insaturés et de la 2,6-diméthylpyridine, sonde spécifique des sites acides de Brønsted. Ces résultats seront complétés en étudiant l'activité des catalyseurs sulfures en isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène, réaction test spécifique de l'acidité de Brønsted.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons une étude réalisée en collaboration avec l'équipe du Professeur Guy Pérot de l'Université de Poitiers concernant l'échange isotopique de l'hydrogène (H-D) avec le support de catalyseurs sulfures supportés.

Enfin, nous présentons en annexe de ce mémoire une étude – réalisée en parallèle à ce travail de thèse – qui vise à caractériser l'acidité de zéolithes à haute température. Cette étude rejoint la philosophie de ce travail : caractériser le catalyseur dans des conditions plus proches des conditions de réaction.

CHAPITRE 1

Etude Bibliographique

I - Morphologie et phase active des catalyseurs d'hydrotraitement.

Les catalyseurs d'hydrotraitement consistent typiquement en des phases sulfures de molybdène ou de tungstène promues par du cobalt ou du nickel déposées sur un support de grande surface spécifique comme l'alumine.

A - Catalyseurs non promus (Mo, W)

Dans les conditions de fonctionnement de ces catalyseurs, les phases sulfures monométalliques thermodynamiquement stables sont les disulfures de molybdène (MoS_2) ou de tungstène (WS_2) [1]. La structure cristallographique de ces disulfures massiques consiste en un empilement de feuillets de symétrie hexagonale. Dans ces feuillets, le métal est situé au centre d'un prisme trigonal formé par les anions sulfure (Figure 1). Il est généralement admis que la structure de la phase active des catalyseurs sulfures monométalliques (Mo, W) supportés est similaire à celle des catalyseurs massiques et consiste en un ensemble de particules de faibles dimensions (quelques dizaines d'Angström) composées de 1 à 5 feuillets [2-7].

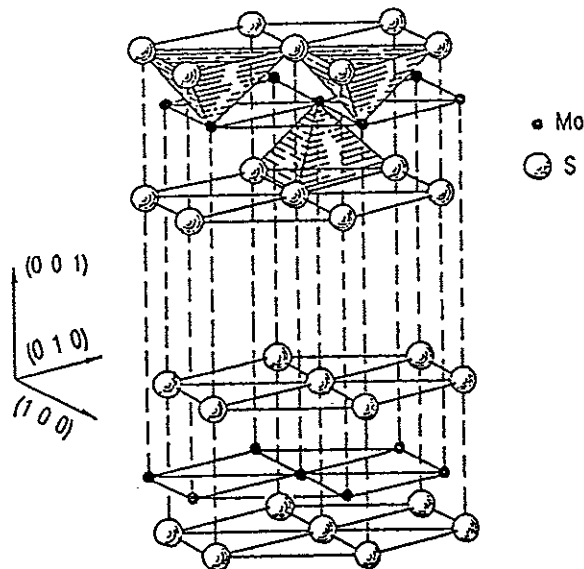


Figure 1 : Structure cristallographique du disulfure de molybdène.

Le mode d'interaction de la phase sulfure avec le support est peu connu [8]. Dans le cas de la silice, support relativement inerte, seules des interactions physiques (interactions électrostatiques et de van der Waals) sont généralement considérées [9].

Dans le cas d'oxydes plus ioniques, telle l'alumine, des liaisons chimiques (Al-O-Mo) sont susceptibles de lier la phase sulfure au support. Ces liaisons sont formées lors de la calcination du solide imprégné [10-12] et elles résultent de l'interaction des entités MoO avec les hydroxyles du support [13, 14]. Une partie importante de ces hydroxyles serait régénérée au cours de la sulfuration du catalyseur [13].

Les spectres Raman de catalyseurs sulfures supportés sur alumine n'indiquent généralement pas la présence d'espèces oxysulfure [15-18]. Néanmoins, Leviveld *et al.* [19] ont récemment montré par spectroscopie EXAFS qu'un certain nombre de liaisons pontales Al-O-Mo subsistent, même pour des températures de sulfuration relativement élevées (jusqu'à 400°C). Le nombre de ces liaisons variant inversement à la taille des particules de molybdène supporté, les auteurs concluent que ces liaisons relient plus particulièrement les particules de molybdène de très petites tailles au support : elles lieraient les atomes de Mo de bord au support. Pour des températures de sulfuration plus élevées, ces liaisons seraient rompues, menant à un frittage des particules de très faible taille [19]. Une étude de modélisation moléculaire par DFT montre que la formation de liaisons Al-O-Mo est effectivement susceptible de stabiliser un feuillet de MoS₂ (Mo₁₂S₂₄, ca. 1,3 nm) [20].

L'orientation des feuillets de la phase sulfure par rapport au support n'est pas bien établie. Schématiquement, les feuillets de la phase sulfure peuvent être orientés perpendiculairement ou parallèlement à la surface du support. Sur des supports Al₂O₃ de haute surface spécifique, les conclusions des études par microscopie électronique sont contradictoires : certaines concluent à une orientation perpendiculaire des feuillets [2, 11, 21] et d'autres à une orientation parallèle [12, 3, 22, 23].

Hayden et Dumesic [24, 25] ont pu montrer par microscopie électronique que l'orientation des feuillets des catalyseurs supportés sur des couches minces d'alumine, dépend de la température de sulfuration. Jusqu'à 500°C, des feuillets orientés perpendiculairement à la surface sont observés alors que pour des températures plus élevées, ils seraient préférentiellement orientés parallèlement à la surface. Des observations similaires ont été rapportées par Eijsbouts dans le cas de supports de grande surface spécifique [5]. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Leviveld *et al.* précédemment citée [19] dans la mesure où la présence de liaisons Al-O-Mo entre le support et les atomes de molybdène de bord des feuillets de MoS₂ implique une orientation perpendiculaire des feuillets à la surface du support. Une modélisation par mécanique

moléculaire des interactions non-liantes entre l'alumine et MoS₂ montre bien que - en l'absence de liaisons Al-O-Mo - l'orientation parallèle des feuillets de MoS₂ est la configuration la plus stable [26]. La force de cette interaction dépend en outre du plan cristallographique du support considéré. Néanmoins, quel que soit ce plan, l'interaction physique des feuillets de MoS₂ avec le support est plus importante avec Al₂O₃ qu'avec SiO₂, expliquant ainsi la dispersion plus importante des feuillets de MoS₂ sur Al₂O₃ que sur SiO₂ [9]. Une étude récente [27], réalisée sur des monocristaux de γ -Al₂O₃, semble montrer que la formation de liaisons Al-O-Mo nécessite des plans cristallographiques particuliers de l'alumine (100).

Les taux de recouvrement du support par la phase sulfure de catalyseurs Mo/Al₂O₃, déterminés soit par chimisorption de CO₂ soit par mesure de l'intensité des bandes IR de vibration des hydroxyles du support, indiquent qu'une partie importante du support est recouverte par la phase sulfure et sont en faveur d'une orientation parallèle de la grande majorité des feuillets de la phase sulfure [13, 28].

B - Catalyseurs promus

L'importante activité des catalyseurs bimétalliques CoMo ou NiMo (NiW) comparée à celle d'un catalyseur monométallique Mo (W) est due à une synergie entre le molybdène et le cobalt. De nombreux modèles ont, par le passé, tenté de décrire la nature de cette interaction. Trois hypothèses prévalent aujourd'hui.

Delmon *et al.* considèrent l'existence de deux phases sulfures distinctes sur le catalyseur en fonctionnement. La phase formée par le promoteur (Co₉S₈ par exemple) activerait l'hydrogène qui serait alors épandu (« spilt-over ») vers la phase MoS₂. Cet hydrogène activé aurait pour fonction de maintenir une partie du molybdène de surface en insaturation de coordination, actif pour l'hydrogénation, ainsi que la présence de groupes -SH, actifs pour l'hydrogénolyse [29]. Ce modèle soulève de nombreuses objections. En particulier, il ne tient pas compte du fait que de très nombreuses études ont établi, notamment dans le cas de catalyseurs supportés, l'existence d'interactions chimiques entre le molybdène et le promoteur.

En réalisant des mesures d'activité de catalyseurs monométalliques extrêmement dispersés sur charbon, de Beer, Duchet et Prins [30, 31] ont montré que des catalyseurs monométalliques Ni/C ou Co/C sont susceptibles de présenter une activité en HDS supérieure à celle d'un catalyseur monométallique Mo/C. Par la suite, Vissers *et al.* [32], ont comparé les activités de catalyseurs Mo/C, Co/C et CoMo/C très dispersés sur charbon et n'ont pas noté de différences

très importantes entre les catalyseurs Co/C et CoMo/C. Il a été alors proposé que, dans le cas de catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , le sulfure de molybdène a pour fonction d'accroître la dispersion des atomes de cobalt qui seraient seuls actifs dans les réactions d'hydrotraitement (modèle de dispersion). Des mesures d'activité plus récentes ont conduit à une remise en cause de ce modèle [33].

Le modèle structural le plus couramment accepté aujourd'hui est celui de la phase mixte développé par Topsøe *et al.* Ce modèle, initialement basé sur des études de spectroscopie Mössbauer [34], EXAFS [35], AEM [36], et IR [37], considère la formation d'une pseudo-phase « Co-Mo-S » particulièrement active.

Cette phase aurait une structure de type MoS_2 , les atomes de promoteur se situant sur les bords des feuillets MoS_2 dans un environnement pentacoordiné en soufre (pyramide à base carrée). Des structures similaires ont également été observées dans le cas de catalyseurs NiMo.

En outre, dans le cas de catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , le promoteur (Co, Ni) est susceptible de former un spinelle de surface en s'insérant dans les lacunes tétraédriques ou octaédriques du support [38].

La figure suivante représente schématiquement la structure des catalyseurs sulfures de type CoMo/ Al_2O_3 couramment admise.

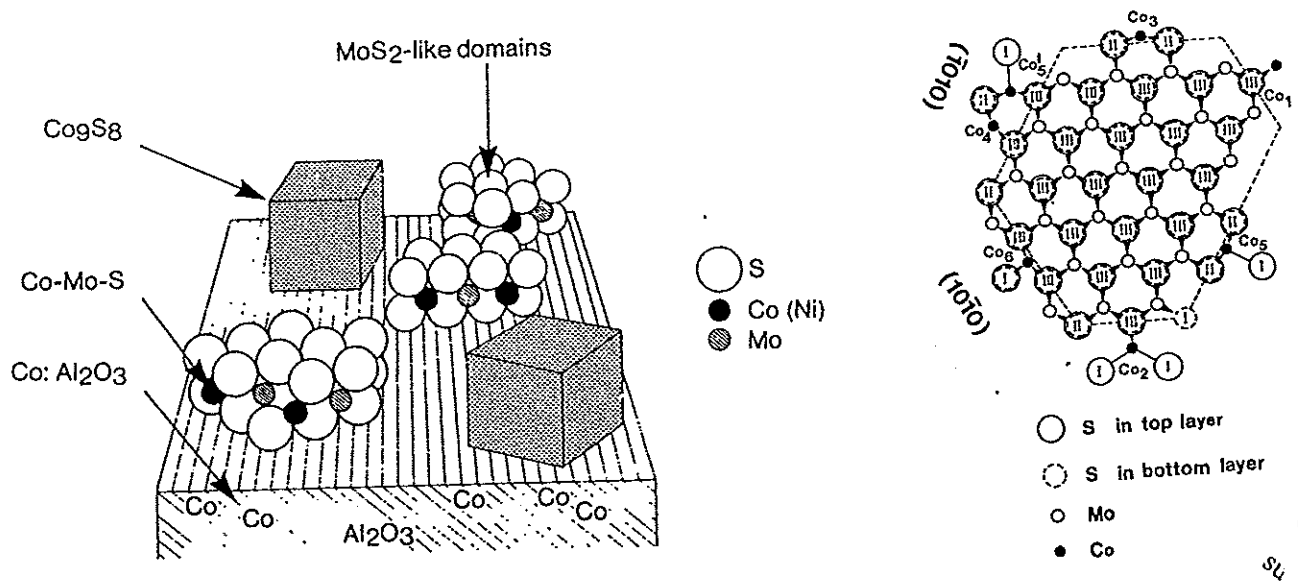


Figure 2 : Morphologie d'un catalyseur CoMo/ Al_2O_3

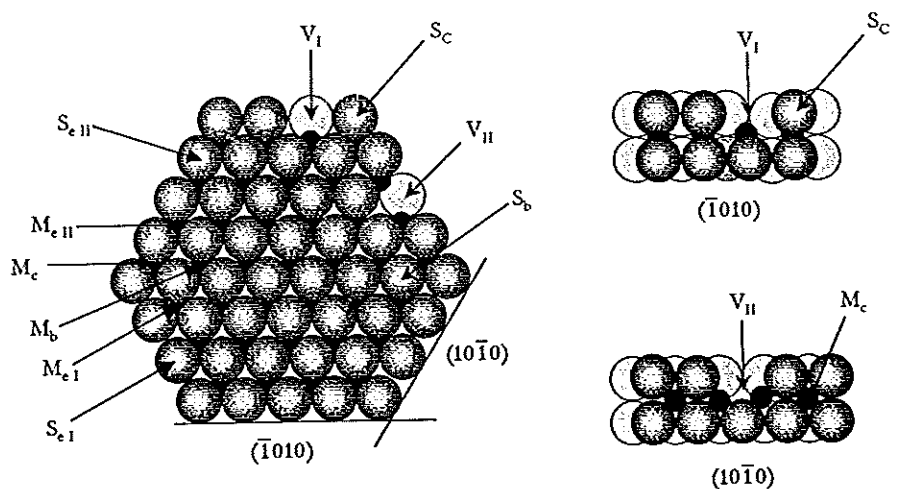
II - Sites superficiels des catalyseurs sulfures

L'activité en hydrotraitement des catalyseurs sulfures, promus ou non promus, est très généralement reliée à la présence de lacunes anioniques (« coordinative unsaturated sites », sites CUS) présentes sur la phase sulfure de ces catalyseurs. Ces lacunes, associées à des groupements -SH ou à des anions sulfure voisins, ont pour fonction d'adsorber et d'activer les co-réactifs (molécule à hydrotraiter, H_2 , H_2S) à la surface du catalyseur.

A - Lacunes anioniques : nature et caractérisation

Il est généralement admis que ces lacunes sont localisées sur le bord des feuillets des phases MoS_2 ou Co-Mo-S, le départ des anions sulfure situés sur le plan de base de ces feuillets étant énergétiquement très défavorable.

La nature de ces lacunes, dans le cas de catalyseurs non promus, est généralement déduite de la structure des plans cristallographiques $(10\bar{1}0)$ et $(\bar{1}010)$ de MoS_2 en considérant le départ d'anions soufre initialement coordonnés à un ou deux atomes de molybdène localisés sur ces plans (Figure 3).



Symboles :

M_c : Molybdène de coin
 M_b : Molybdène du plan de base
 M_{eI} : Molybdène de bord I
 M_{eII} : Molybdène de bord II

V_I : Lacune terminale
 V_{II} : Lacune pontée

S_c : Soufre de coin
 S_b : Soufre du plan de base
 S_{eI} : Soufre de bord I
 S_{eII} : Soufre de bord II

Figure 3 : Plans cristallographiques d'un feuillet hexagonal de MoS_2 et formation de lacunes anioniques [39].

De nombreuses structures possibles ont été discutées dans la littérature selon la localisation cristallographique de ces lacunes (bord/coin), le nombre d'insaturations en soufre ou la présence éventuelle de groupements -SH à proximité de ces lacunes. Il a pu en outre être récemment établi par EXAFS [40, 41] que les bords des feuillets de MoS₂ présentent une structure « désordonnée ». Une reconstruction des plans cristallographiques exposés a également été rapportée dans le cadre d'études de modélisation moléculaires par DFT [42, 43].

Compte tenu de l'ensemble des possibilités, la détermination de la structure des sites CUS de catalyseurs non promus est donc particulièrement délicate. Cette détermination est encore plus difficile dans le cas de catalyseurs promus dans la mesure où l'adjonction d'un second métal multiplie encore le nombre de structures possibles.

Bien que la nature et l'environnement de ces sites superficiels soient mal connus, leur présence a largement été mise en évidence par chimisorption de molécules sondes sur des catalyseurs massiques ou supportés.

Les molécules les plus utilisées, le dioxygène et le monoxyde d'azote, sont d'un emploi relativement aisé dans la mesure où ces sondes s'adsorbent spécifiquement sur la phase active à température ambiante.

1 - Oxygène

La chimisorption d'oxygène a été principalement utilisée dans les années 80. Sur des catalyseurs massiques MoS₂, Tauster *et al.* [44] ont pu corréler la prise d'oxygène à des mesures de vitesse d'HDS du dibenzothiophène. Une corrélation avec la vitesse d'HDS du thiophène a également pu être mise en évidence dans le cas de catalyseurs sulfures Mo/C de teneur variable [45]. Ces corrélations suggèrent que les sites d'adsorption de cette sonde sont susceptibles de jouer un rôle dans les réactions d'hydrotraitement.

Cependant, de telles corrélations entre prise d'oxygène et activité en HDS ne sont généralement pas valables dans le cas de catalyseurs sulfures Mo/Al₂O₃ présentant une large gamme de teneurs en molybdène : une divergence entre vitesse d'HDS et prise d'oxygène est généralement observée pour des teneurs massiques en molybdène variant de 7 à 10% selon les études [45-50]. Au delà de ces teneurs, les activités en HDS continuent de croître alors que la prise d'oxygène se stabilise ou diminue légèrement. Selon Bachelier *et al.*, ces écarts seraient liés à un changement de nature des sites actifs en HDS. Il est proposé par ces auteurs que les lacunes anioniques détectées par O₂ sont actives pour les faibles teneurs en molybdène alors que l'activité des catalyseurs les plus chargés serait liée à la présence de groupes -SH, non détectés par O₂ [46]. Le fait que des corrélations aient pu être établies dans le cas de catalyseurs supportés sur

charbon mais pas dans le cas de catalyseurs supportés sur Al_2O_3 indiquerait, selon Vissers *et al.* [32], que la nature de l'interaction phase sulfure - Al_2O_3 varie avec la teneur en molybdène : pour de fortes teneurs en molybdène, les interactions phase sulfure-support seraient relativement faibles et les sites de la phase sulfure présenteraient une activité élevée en HDS.

Des relations linéaires entre prise d'oxygène et activité en hydrogénation ont néanmoins été mises en évidence sur ces mêmes catalyseurs, suggérant que les sites actifs en hydrogénation sont plus sensibles à l'oxygène que les sites actifs en HDS [48, 50].

De même que pour les catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, des corrélations entre prise d'oxygène et activité en HDS ne sont généralement pas observées dans le cas de catalyseurs promus présentant une large gamme de teneurs en Co [48] ou en Ni [51] alors qu'une corrélation avec l'activité en hydrogénation des catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a pu être établie [48].

2 - Monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote, NO, est l'une des molécules sondes les plus utilisées pour la caractérisation des catalyseurs d'hydrotraitement. Du fait de la structure électronique de cette molécule (un électron célibataire dans l'orbitale π^* antiliante), deux molécules de NO s'associent pour s'adsorber sur un site coordinativement insaturé [52]. La nature précise de cette espèce $(\text{NO})_2$ est sujette à controverse : NO pourrait s'adsorber sous forme de dimère [53-55] ou de dinitrosyle [56, 57].

NO présente l'avantage d'être facilement observable par spectroscopie IR. La formation de l'espèce $(\text{NO})_2$ sur un type de site donne lieu à deux bandes d'absorption dans la région 1650 – 1900 cm^{-1} . Sur des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurés, ces deux bandes sont à ca. 1780 et 1700 cm^{-1} et correspondent aux vibrations symétrique et antisymétrique de l'espèce $(\text{NO})_2$ respectivement. Comparées au cas d'un $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxyde réduit, ces bandes sont légèrement déplacées vers les bas nombres d'onde, de 3-10 cm^{-1} à 20-40 cm^{-1} selon les études. Ce déplacement est généralement interprété comme étant dû à une rétrodonation plus importante des électrons d du molybdène vers les orbitales π^* de NO. Cette rétrodonation serait accrue, dans le cas d'un sulfure, du fait de la faible électronégativité du soufre comparée à celle de l'oxygène [37, 58].

Les sites d'adsorption de NO sont généralement considérés *a priori* comme étant des sites lacunaires en soufre Mo^{4+} . Pour Valyon et Hall, cependant, l'adsorption de l'espèce $(\text{NO})_2$ aurait lieu sur des sites Mo^{2+} [59].

L'adsorption de NO sur des catalyseurs Co/Al₂O₃ sulfurés donne lieu à l'apparition d'un doublet à ca. 1850 et 1790 cm⁻¹. Comme précédemment, ces bandes sont déplacées vers les bas nombres d'onde par rapport à un catalyseur oxyde [37].

Sur des catalyseurs bimétalliques CoMo ou NiMo, l'adsorption de NO donne lieu à l'apparition d'un triplet de bandes résultant du recouvrement des doublets dus à (NO)₂ adsorbé sur les sites Mo et Co ou Ni. Des désaccords importants apparaissent dans la littérature quant au déplacement en fréquence de ces bandes sur les catalyseurs bimétalliques par rapport aux catalyseurs monométalliques. Les fréquences des bandes correspondant au groupement (NO)₂ adsorbé sur le Co pourrait augmenter [37], diminuer [60] ou ne pas être sensiblement modifiées [61] dans le cas des catalyseurs bimétalliques. Des désaccords similaires apparaissent pour l'adsorption de NO sur les sites Mo : il est rapporté une augmentation [37], une diminution [62] ou aucune modification [60] de ces fréquences dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

Quantitativement, l'intensité globale du triplet de bandes diffère de la somme des intensités obtenues sur les catalyseurs monométalliques correspondants. Pour Topsøe et al. [37, 63], l'ajout de promoteur diminue la quantité de sites Mo accessibles à NO au profit des sites Co ou Ni, ce qui suggère que le promoteur est localisé sur les bords des feuilletts MoS₂. De plus, ces auteurs ont pu mettre en évidence des corrélations entre l'activité en HDS de ces catalyseurs et l'intensité des bandes correspondant à l'adsorption de NO sur les sites Co ou Ni [37]. Pour Portela *et al.* [64], en revanche, l'ajout du promoteur Co donne lieu à une diminution de toutes les bandes du triplet par rapport aux catalyseurs monométalliques correspondants.

Finalement, bien que NO ait été très largement utilisé pour la caractérisation de catalyseurs sulfures, il apparaît que les résultats obtenus sont très variables et les conclusions souvent contradictoires. NO présente une réactivité importante et conduit à une oxydation de la phase sulfure, même à basse température [65]. Des différences entre procédures expérimentales telles que la température d'adsorption ou le temps de contact entre NO et la phase sulfure pourraient alors expliquer cette versatilité.

3 - Monoxyde de carbone

Bachelier *et al.* ont proposé l'utilisation du monoxyde de carbone CO [46]. Cette sonde n'interagit que faiblement avec la surface et nécessite l'emploi de températures relativement basses pour maximiser la quantité de molécules adsorbées. Pour des températures trop basses, cependant, CO interagit également avec le support. Un compromis doit donc être trouvé. En chimisorbant CO à 273 K sur des catalyseurs Mo/Al₂O₃ à teneur variable, des résultats similaires

à ceux obtenus en chimisorption d'oxygène ont été obtenus : corrélation avec l'activité en HDS du thiophène pour une série de catalyseurs Mo/Al₂O₃ à teneur variable (2 à 9% Mo) et divergence pour des teneurs plus élevées en molybdène.

L'adsorption de CO sur des catalyseurs sulfures a également été étudiée par spectroscopie IR. Dans ce cas, il est possible de diminuer sensiblement la température d'adsorption car les interactions de CO avec le support et la phase sulfure sont bien distinctes. Sur des catalyseurs sulfure de molybdène supporté, l'adsorption de CO sur la phase sulfure donne principalement lieu à une bande à 2100 - 2110 cm⁻¹. Cette fréquence de vibration, plus faible que celle de la phase gaz, indique une rétrodonation d'électrons d de la phase sulfure vers l'orbitale 2π* du monoxyde de carbone.

Les auteurs ayant cherché à définir l'état d'oxydation du molybdène responsable de cette basse fréquence ν(CO) concluent généralement un état réduit. Péri l'a attribuée à CO coordiné à des sites Mo^{δ+}. L'état d'oxydation indéfini de ces sites résulterait de l'interaction entre des centres Mo⁰ et Mo⁴⁺ [56]. Cette interprétation a été reprise plus tard par Zaki *et al.* [66]. Pour Delgado *et al.*, en revanche, cette bande correspondrait à des sites Mo²⁺ produits par le départ de ligands S²⁻ de bord sous l'effet de l'hydrogène présent lors du traitement de sulfuration [67].

Bachelier *et al.* ont également noté la présence d'une seconde bande à 2070 cm⁻¹, de faible intensité et plus résistante à l'évacuation que la bande à 2110 cm⁻¹ [68]. Cette bande a été attribuée à l'interaction de CO avec un site Mo dans état plus réduit [68]. Par la suite, Müller *et al.* ont montré que cette bande augmente fortement d'intensité par traitement du catalyseur par l'hydrogène à ca. 473 K [69]. Pour ces auteurs, elle pourrait être caractéristique de CO coordiné sur les Mo de coin des feuillettes MoS₂ : ces sites seraient plus insaturés que les sites de bord et favoriseraient le recouvrement des orbitales d du Mo avec l'orbitale 2π* de CO, conduisant à un abaissement plus important de ν(CO) [69].

Le coefficient d'absorption molaire intégré de CO adsorbé sur la phase sulfure de catalyseurs Mo/Al₂O₃ a été déterminé [70], ce qui permet l'étude quantitative de l'adsorption de CO sur ce type de catalyseurs.

L'adsorption de CO sur des catalyseurs monométalliques sulfurés Ni/Al₂O₃ ou Co/Al₂O₃ donne lieu à une seule bande d'absorption à 2080 cm⁻¹ [71] ou 2055 cm⁻¹ [68, 70], respectivement.

L'ajout d'un promoteur, Ni ou Co, modifie fortement les propriétés d'adsorption des catalyseurs sulfures vis à vis de CO. Comme dans le cas de NO, la quantité de sites Mo accessibles à CO diminue du fait de l'ajout d'un promoteur Co ou Ni.

Dans le cas de catalyseurs CoMo/Al₂O₃, l'adsorption de CO donne lieu, outre les bandes attribuées aux sites Mo (2110 cm⁻¹) et Co (2055 cm⁻¹), à une nouvelle bande située à un nombre d'onde intermédiaire (ca.2065 cm⁻¹) [61, 68, 70]. Cette bande est attribuée à la formation de nouveaux sites coordinativement insaturés résultant d'une interaction entre le molybdène et le cobalt.

La nature du cation coordinativement insaturé (Mo ou Co) donnant lieu à cette nouvelle bande n'est toutefois pas clairement déterminée dans la mesure où :

(i) l'adsorption de CO sur des catalyseurs Mo/Al₂O₃ est susceptible de donner lieu à une bande $\nu(\text{CO})$ de faible intensité à 2060-2070 cm⁻¹. La bande de forte intensité observée dans le cas des catalyseurs promus pourrait donc correspondre à des sites Mo particuliers dont la quantité serait sensiblement augmentée du fait de la présence du promoteur Co.

(ii) la possibilité de transferts électroniques du Co vers le Mo [72-74] pourrait modifier suffisamment la fréquence soit de la bande à 2110 cm⁻¹ attribuée à CO en interaction avec le molybdène soit de la bande à 2055 cm⁻¹ attribuée à CO en interaction avec le cobalt pour que ces deux cations puissent donner lieu à la bande intense à 2065 cm⁻¹ observée dans le cas de catalyseurs CoMo/Al₂O₃. Cette bande pourrait donc être attribuée soit à des sites Co modifiés par la présence de molybdène à proximité, soit à des sites Mo modifiés par la présence de Co.

Des corrélations entre l'intensité de la bande $\nu(\text{CO})$ à 2065 cm⁻¹ obtenue sur des catalyseurs promus CoMo/Al₂O₃ et leur activité en HDS du thiophène montrent que les sites ainsi détectés par CO pourraient jouer un rôle important dans l'activité de ces catalyseurs [67, 75]. Il semble donc bien que cette bande puisse être attribuée à des « sites de promotion ». Enfin, le coefficient d'absorption molaire intégré de cette bande a pu être déterminé [70], permettant ainsi de quantifier ces sites de promotion.

L'adsorption de CO sur catalyseur NiMo/Al₂O₃ donne également lieu à de nouvelles bandes résultant de l'interaction entre le molybdène et le nickel. Toutefois, comme dans le cas des catalyseurs CoMo, l'attribution de ces bandes n'est toujours pas clairement établie [76].

4 - Coadsorption CO-NO

Quelques études de coadsorption CO-NO à température ambiante sur des catalyseurs sulfures ont été rapportées dans la littérature (voir par exemple [61, 67]). Dans ces conditions, les positions des bandes correspondant à (NO)₂ ne sont pas sensiblement modifiées alors que les bandes $\nu(\text{CO})$ sont susceptibles d'être fortement déplacées [61]. L'interprétation de ces résultats

est délicate dans la mesure où nous avons vu que l'adsorption de NO est susceptible de mener à une oxydation de la phase sulfure et que les bandes $\nu(\text{CO})$ sont très sensibles à l'environnement électronique du site d'adsorption.

B - Sites Acides de Brønsted

Contrairement aux sites coordinativement insaturés, la présence d'une acidité de Brønsted sur la phase sulfure de catalyseurs d'hydrotraitement est, dans une certaine mesure, moins bien établie.

1 - Rôle en catalyse

Un certain nombre d'études rapportent une activité significative de catalyseurs sulfures supportés sur Al_2O_3 ou SiO_2 dans des réactions typiquement catalysées par des sites acides de Brønsted telles que le craquage de l'hex-1-ène [77] et de l'isooctène [78], la désalkylation du meta-diisopropylbenzène [78, 79] et du 1-éthyl-naphtalène [80], la rupture de liaisons biphényles [81], l'isomérisation du *n*-dodécane [82] et du 3,3-diméthylbut-1-ène [83]. Pour la plupart des auteurs, ces résultats indiquent l'existence de sites acides de Brønsted sur la phase sulfure.

Ces sites acides de Brønsted sont *a priori* susceptibles d'intervenir dans les mécanismes même des réactions d'hydrotraitement qui comprennent schématiquement deux types d'étapes : hydrogénation et rupture de liaison carbone-hétéroatome.

Les étapes d'hydrogénation consistent en l'addition d'espèces adsorbées issues de la dissociation de l'hydrogène (ou de H_2S) sur des hydrocarbures insaturés (oléfines, arènes, hétérocycles aromatiques). La plupart des auteurs considèrent une dissociation hétérolytique de l'hydrogène sur la phase sulfure, menant à la formation d'hydrures (H^-) et de protons (H^+). Dans ces conditions, l'hydrogénation passe nécessairement par une étape d'addition d'hydrure et une étape de protonation. Des divergences apparaissent néanmoins dans la littérature quant à la séquence de ces deux réactions élémentaires et à la définition de l'étape limitante. Certaines études sont en faveur d'une protonation de l'hydrocarbure insaturé [84-87] alors que d'autres considèrent une première étape d'addition d'hydrure suivie de la protonation de l'intermédiaire semi-hydrogéné ainsi formé [88, 89].

L'intervention de sites acides de Brønsted est également relativement bien établie dans le cas des réactions d'hydrodézotation. Nelson et Levy [90] ont proposé deux mécanismes de type acide-base pour la rupture d'une liaison simple C-N : élimination de type E2 ou substitution nucléophile $\text{S}_{\text{N}}2$. La première étape commune à ces deux réactions est la protonation de l'azote. Le groupe ammonium ainsi formé favorise l'attaque électrophile d'un centre basique (e.g. S^{2-} ou

SH) soit sur un hydrogène en position β (mécanisme E2), soit sur le carbone en position α (mécanisme S_N2). Les contributions respectives de ces deux mécanismes dépendent à la fois de la nature de l'amine et de la phase sulfure [91-94].

Notons enfin que d'autres mécanismes de rupture de liaison C-N ne faisant pas nécessairement intervenir une acidité de Brønsted ont également été proposés [95].

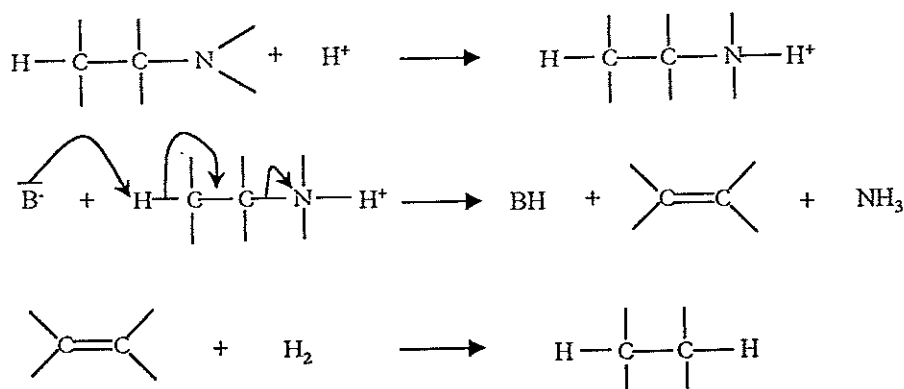


Schéma 1 : Rupture de liaison Csp^3-N par élimination E2 [96].

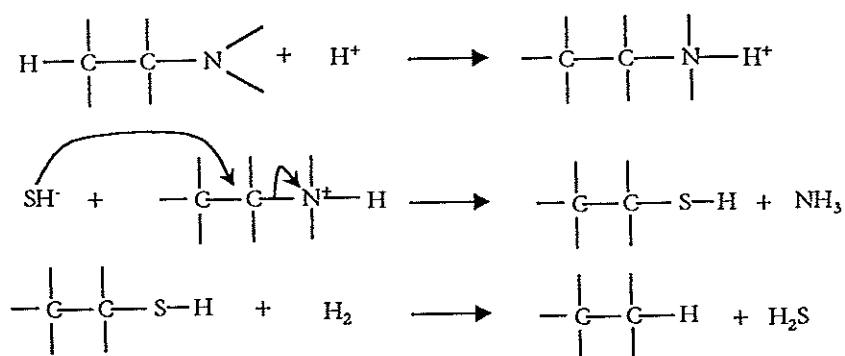


Schéma 2 : Rupture de liaison Csp^3-N par substitution nucléophile (S_N2) [96]

2 - Caractérisation

La présence de groupements sulfhydryle a pu être mise en évidence par différentes techniques.

Par spectroscopie infrarouge, Ratnasamy et Fripiat [97] rapportent la présence de bandes $\nu(S-H)$ sur les spectres de catalyseurs massiques GeS_x et MoS_2 . Néanmoins, aucune autre étude n'a, depuis, rapporté ce type d'observation. En outre, Anderson *et al.* [98] n'ont pas pu reproduire ces résultats. De même, comme souligné par Topsøe *et al.* [99, 100], ce type de bande n'est pas observé sur catalyseurs sulfures supportés, sans doute du fait du coefficient d'absorption peu

élevé de ce mode de vibration. Ces auteurs rapportent néanmoins la présence, sur les spectres de catalyseurs sulfures supportés sur Al_2O_3 , d'une bande large vers 3600 cm^{-1} qu'ils attribuent à une vibration d'élongation $\nu(\text{O-H})$ de groupements hydroxyle perturbés par des groupements sulfhydrile acides de la phase sulfure [101]. Notons cependant que cette attribution est très discutable : ce type de bande large est très généralement observé dans le cas de phases (non-sulfures) supportées sur Al_2O_3 . Aussi, si cette bande traduit très certainement une perturbation des hydroxyles du support par la phase sulfure, rien, selon nous, ne permet de l'attribuer à une espèce superficielle particulière de la phase sulfure. Finalement, les spectres IR des catalyseurs sulfures eux-mêmes, supportés ou non supportés, ne permettent pas de mettre en évidence la présence de groupements sulfhydrile sur une phase sulfure.

Aussi, certains auteurs ont-ils cherché à mettre en évidence par spectroscopie IR la présence de groupes $-\text{SH}$ par adsorption de molécules sondes basiques telles la pyridine ou l'ammoniac, largement utilisées pour caractériser l'acidité de Brønsted d'autres systèmes catalytiques. Un certain nombre de ces tentatives se sont tout d'abord révélées infructueuses. Dans le cas de l'adsorption de la pyridine à température ambiante sur des catalyseurs sulfures supportés sur Al_2O_3 , aucune bande caractéristique de l'ion pyridinium n'apparaît [102-105]. L'ammoniac se protone bien sur ces catalyseurs, mais Valyon *et al.* [105] ne notent pas de différences significatives entre les spectres obtenus dans le cas du support seul et dans le cas de catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurés. Ils concluent que les sites acides de Brønsted détectés par cette molécule sont principalement localisés sur le support (groupements hydroxyle). Notons en outre que cette molécule sonde n'est pas nécessairement très bien adaptée à la caractérisation de l'acidité de Brønsted de ces systèmes catalytiques dans la mesure où cette molécule est susceptible de donner lieu à réaction de dismutation sur des paires acido-basiques de Al_2O_3 [105] :



En adsorbant la pyridine à haute température (673 K) sur des catalyseurs sulfures $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Topsøe et Topsøe [100, 101] ont pu mettre en évidence la présence d'ions pyridinium ou pyridonium alors que ces mêmes expériences réalisées sur l'alumine seule montrent l'absence d'espèces protonnées. Ces auteurs notent que dans ces conditions, l'adsorption de pyridine sur les catalyseurs sulfures donne également lieu à l'apparition de nouvelles bandes qu'ils attribuent à de la α -pyridone formée par l'intermédiaire de la phase sulfure.

Plus récemment, en utilisant la 2,6-diméthylpyridine à température ambiante, une sonde plus basique que la pyridine, Petit *et al.* [106] ont pu montrer que des catalyseurs sulfures

supportés sur Al_2O_3 présentent une quantité de sites acides de Brönsted sensiblement plus élevée que le support seul. En utilisant cette molécule sonde dans des conditions similaires, Berhault *et al.* [107] ont également pu mettre en évidence la présence de sites acides de Brönsted sur des catalyseurs sulfures Ru/SiO_2 et $(\text{Co})\text{Mo}/\text{SiO}_2$. La silice ne protonant pas la 2,6-diméthylpyridine, les auteurs concluent à la présence de groupements $-\text{SH}$ acides sur les phases sulfures de ces catalyseurs.

La présence de groupements $-\text{SH}$ a pu être caractérisée par d'autres méthodes spectroscopiques. Ainsi, en suivant par spectroscopie Raman la sulfuration d'un catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Payen *et al.* [18] ont pu mettre en évidence la présence de groupements $-\text{SH}$ au cours de la formation de la phase sulfure. Cependant, ces espèces n'apparaissent que transitoirement au cours de la sulfuration, en même temps que des espèces de type oxysulfure.

Sur des catalyseurs MoS_2 massiques ou supportés sur alumine, Wright *et al.* [108] puis Sundberg *et al.* [109] ont observé par diffusion inélastique de neutrons (INS) la présence de bandes attribuées à des groupements $-\text{SH}$.

Par INS et RMN du proton, Heise *et al.* et Lacroix *et al.* ont également pu mettre évidence la présence de groupements sulfhydryle sur des catalyseurs RuS_2 massiques [110-111] ou supportés sur zéolithe [113].

Mentionnons enfin que par spectroscopie HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy), Gland *et al.* [114] ont rapporté la présence de groupements $-\text{SH}$ par décomposition thermique de H_2S sur des faces (100) de Mo.

En utilisant une méthode de titration des groupements $-\text{SH}$ à l'aide de sels d'argent, Maternová [115, 116] a pu en déterminer la quantité sur des catalyseurs Mo ou CoMo , massiques ou supportés sur alumine. Cette méthode a été reprise par Miciukiewicz *et al.* [117] et Stuchlý *et al.* [118, 119] sur des systèmes similaires. Il est intéressant de noter que certaines de ces études ont mis en évidence des relations entre activité catalytique en hydrotraitement et quantité de groupements $-\text{SH}$ dosés [116, 117, 119].

C - Autres espèces superficielles.

Outre les lacunes anioniques ou les groupements sulfhydryle acides, d'autres espèces superficielles sont souvent évoquées dans la description des mécanismes des réactions d'hydrotraitement.

Ainsi, les anions soufre (S^{2-}) présents sur les bords des feuillets MoS_2 pourraient, en association avec une lacune anionique, participer à la dissociation hétérolytique du dihydrogène

ou de H_2S . Ces anions, ainsi que d'autres espèces à caractère basique ou nucléophile tels que des groupements $-SH$ pourraient également jouer le rôle de centres basiques dans les mécanismes de rupture de la liaison C-N présentés précédemment. Les propriétés d'adsorption de ces espèces (e.g. basicité), néanmoins, nous sont peu connues.

Des espèces disulfures (S_2^{2-}) sont également parfois évoquées. Elles pourraient être notamment impliquées dans la dissociation homolytique de l'hydrogène [110, 120, 121]. Ces espèces sont normalement présentes dans des phases sulfures de type pyrite telle RuS_2 . Elles ne le sont pas, en revanche, dans le cas de phases sulfures de type MoS_2 . Par spectroscopie Raman, Schrader et Sheng [16] ainsi que Payen *et al.* [18] ont montré l'existence de ces espèces, apparemment associées à du molybdène dans un environnement oxysulfure sur des catalyseurs Mo/Al_2O_3 sulfurés à basse température ($150^\circ C$) ou en cours de sulfuration à basse température. Cependant, Polz *et al.* ont pu mettre en évidence ces espèces sur un catalyseur massif MoS_2 sulfuré à $300^\circ C$ [122]. Une étude récente de modélisation moléculaire montre que ces espèces pourraient être formées par reconstruction des feuillets de MoS_2 [43].

Des espèces hydrure (e.g. $Mo-H$) résultant d'une dissociation hétérolytique de H_2 seraient susceptibles de participer, par exemple, aux réactions d'hydrogénation. Si la présence de telles espèces a pu être mise en évidence par RMN dans le cas de phases RuS_2 [111], aucune preuve expérimentale de la présence de ces espèces sur des phases MoS_2 n'a pu, à notre connaissance, être fournie. Des études théoriques, néanmoins, montrent que ces espèces pourraient être stables dans le cas de MoS_2 [98, 123].

III - Adsorption de H_2S

1 - Influence sur l'activité des catalyseurs d'hydrotraitement

Le sulfure d'hydrogène est l'un des produits principaux des réactions d'hydrodésulfuration. Cette molécule est susceptible de s'adsorber sur les sites actifs des catalyseurs d'hydrotraitement et d'entrer en compétition avec les réactifs. Dans les conditions industrielles et sur charges réelles, où la pression de H_2S peut atteindre plusieurs bars, H_2S a un effet inhibiteur sur la conversion [124].

Cependant, des études de réactions modèles à l'échelle du laboratoire ont montré que H_2S était susceptible de co-catalyser certaines réactions. Cet effet accélérateur a pu être établi pour des réactions spécifiquement catalysées par des sites acides de Brønsted telles que le craquage du hexas-1-ène [77] ou de l'isooctène [78] ou la désalkylation du diisopropylbenzène [78].

Un effet accélérateur de H_2S a également été établi dans le cas de réactions spécifiques de l'hydrotraitement. Il est bien connu dans le cas de réactions d'hydrodézotation [96, 125-127]. Compte tenu des mécanismes de rupture de liaison C-N présentés précédemment, cet effet accélérateur est généralement attribué à la création de nouveaux sites acides de Brønsted sur la phase sulfure par adsorption dissociative de H_2S sur une paire lacune anionique – anion soufre. Un effet similaire de H_2O a également été mis en évidence [128-130].

Plus récemment, Leglise *et al.* ont montré que dans certaines conditions (température élevée et faible pression de H_2S), la réaction d'HDS du thiophène pouvait également être accélérée par H_2S . Ici encore, l'effet accélérateur est attribué à la formation de nouveaux sites acides, susceptibles de faciliter la désaromatisation du thiophène [86]. Pour des pressions plus importantes, néanmoins, H_2S inhibe la réaction.

Un tel effet inhibiteur est très généralement rapporté dans le cas des réactions d'HDS ou d'hydrogénation et s'explique généralement par une adsorption compétitive entre H_2S et les autres réactifs sur les lacunes anioniques de la phase sulfure. Toutefois, l'empoisonnement du catalyseur par H_2S n'est jamais total pour les réactions d'HDN [87], d'HDS [89, 131] ou d'hydrogénation [88] où l'augmentation de la pression de H_2S se traduit d'abord par une forte diminution de l'activité puis par une stabilisation. Van Gestel a interprété ces résultats par la transformation des lacunes anioniques en sites saturés en soufre, actifs en hydrogénation [87, 131]. En revanche, pour Kasztelan et Guillaume [88] ainsi que pour Olguin Orozco et Vrinat [89], ce comportement (baisse d'activité puis plateau) serait lié à un changement de l'étape limitante de la réaction pour les fortes pressions de H_2S .

2 - Caractérisation

Burch et Collins [49] ont étudié la chimisorption de H_2S sur un catalyseur MoS_2 massique. Ils rapportent une quantité de H_2S irréversiblement adsorbée sensiblement plus faible que dans le cas de la chimisorption de l'oxygène, ce qui indique que les sites d'adsorption de ces sondes sont différents. Ces auteurs ont également tenté d'établir des corrélations entre la prise de H_2S de catalyseurs $(Ni)Mo/Al_2O_3$ et leur activité en HDS du thiophène. H_2S s'est en fait révélée la plus mauvaise sonde utilisée dans cette étude [49]. Cette absence de corrélation pourrait être due, en partie, à la contribution importante du support à la prise de H_2S .

Très peu d'études concernant la caractérisation spectroscopique de l'adsorption de H_2S sur des catalyseurs sulfures ont été publiées. Citons toutefois l'étude de Wright *et al.* [132] qui ont montré par INS que l'adsorption de H_2S sur un catalyseur massique WS_2 conduit à la formation

de deux groupements sulfhydryle. Ils suggèrent que l'adsorption dissociative de H_2S mène à la fixation d'un groupement $-SH$ sur une lacune anionique et que le proton résultant de la dissociation se lie à un anion sulfure pour former un second groupement $-SH$.

Une étude récente [106], réalisée au laboratoire, a permis de montrer par spectroscopie IR que l'adsorption de H_2S sur des catalyseurs sulfures augmente sensiblement la quantité de sites acides de Brønsted détectés par la 2,6-diméthylpyridine. Le travail présenté dans ce mémoire est le prolongement direct de cette étude.

C

C

C

C

C

C

C

C

C

C

Références

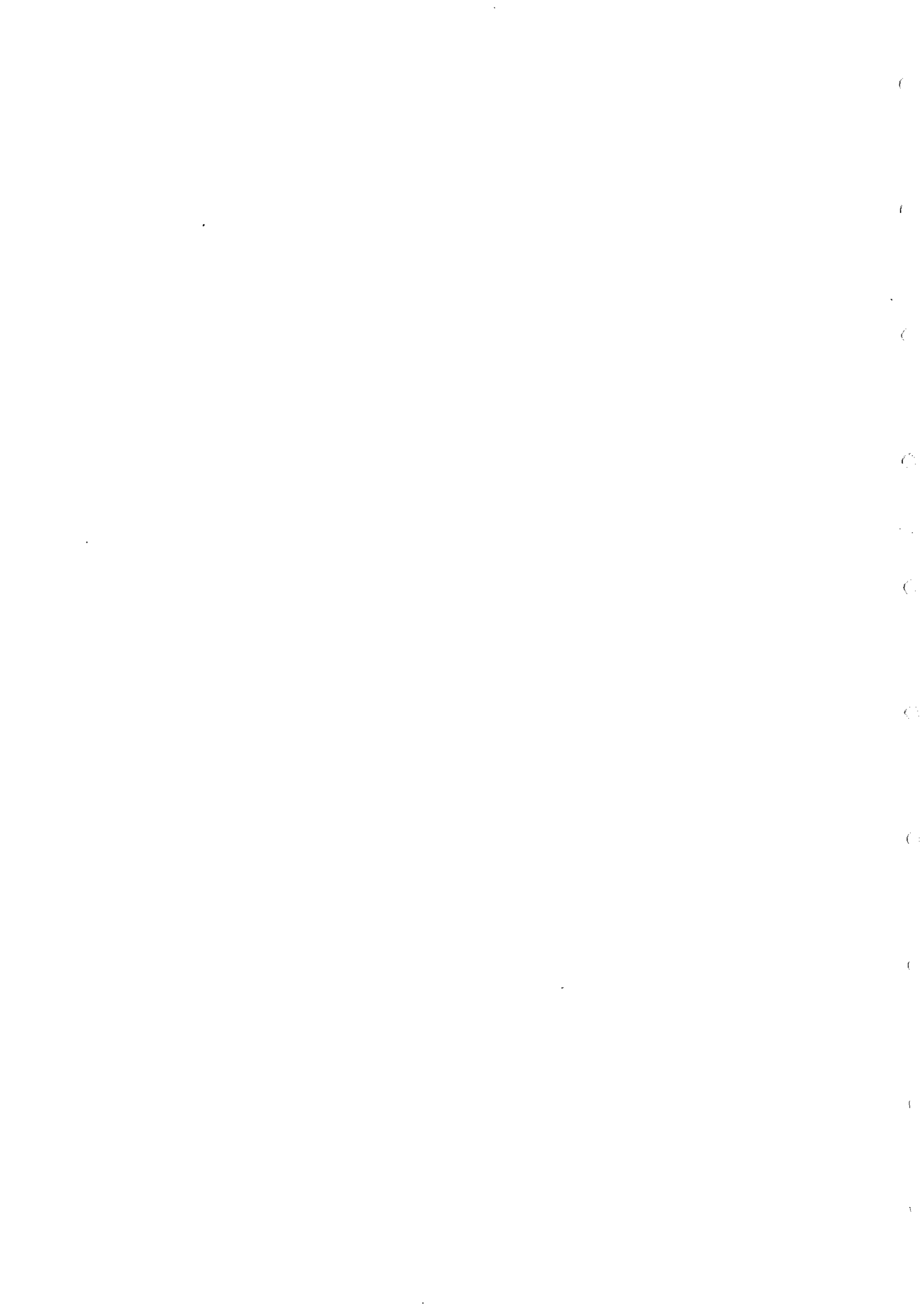
- [1] Furimsky E., *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, **22**, 371 (1980)
- [2] K.C. Pratt, J. V. Sanders, V. Christov, *J. Catal.*, **124**, 416 (1990)
- [3] J. van Doorn, J. A. Moulijn, G. D. Mariadassov, *Appl. Catal.*, **63**, 77 (1990)
- [4] S. Eijsbouts, J. L. Heinerman, H. W. Eljerman, *Appl. Catal.*, **105**, 53 (1993)
- [5] S. Eijsbouts, J. L. Heinerman, H. W. Eljerman, *Appl. Catal.*, **105**, 69 (1993)
- [6] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.*, **147**, 123 (1994)
- [7] P. Da Silva, Thèse de doctorat, Paris, 1996
- [8] M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today*, **10**, 489 (1991)
- [9] P. Faye, E. Payen, D. Bougeard, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 281 (1997)
- [10] P. Grange, *Catal. Rev.-Sci. Eng.I*, **21**, 135 (1980)
- [11] H. Knözinger, *Proc. 9th Int. Congress Catalysis*, Ottawa, 20 (1988)
- [12] S. Srinivasan, A.K. Datye, C.H.F. Peden, *J. Catal.*, **137**, 513 (1992)
- [13] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **139**, 631 (1993)
- [14] H. Krauss, R. Prins, *J. Catal.*, **164**, 260 (1996)
- [15] E. Payen, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Spectr.*, **36**, 30 (1982)
- [16] G.L. Schrader, C.P. Cheng, *J. Catal.*, **80**, 369 (1983)
- [17] G.L. Schrader, C.P. Cheng, *J. Catal.*, **85**, 488 (1984)
- [18] E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenay, R. Szymanski, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6501 (1989)
- [19] R.G. Leviveld, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, **165**, 184 (1997)
- [20] P. Faye, E. Payen, D. Bougeard, *J. Catal.*, **179**, 560 (1998)
- [21] E. Dieman, T. Weber, A. Muller, *J. Catal.*, **148**, 288 (1994)
- [22] A.K. Datye, D.J. Smith, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **34**, 129 (1992)
- [23] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, J. Laine, *Catal. Letters*, **26**, 25 (1994)
- [24] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, **103**, 385 (1987)
- [25] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, R.D. Sherwood, TK Baker, *J. Catal.*, **105**, 299 (1987)
- [26] P. Faye, E. Payen, D. Bougeard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2437 (1996)
- [27] Y. Sakashita, T. Yoneda, *J. Catal.*, **185**, 487 (1999)
- [28] W. Zmierzak, Q. Qader, F.E. Massoth, *J. Catal.* **106**, 65 (1987)
- [29] Y.W. Li, B. Delmon, *J. Mol. Catal. A : Chemical*, **127**, 163 (1997)

- [30] V.H.J. de Beer, J.C. Duchet, R. Prins, *J. Catal.*, **72**, 369 (1981)
- [31] J.C. Duchet, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.*, **80**, 386 (1983)
- [32] J.P.R. Vissers, V.J.H. de Beer, R. Prins, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 2145 (1987)
- [33] E.J.M. Hensen, G.M.H. Lardinois, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **187** 95, 1999
- [34] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.*, **68**, 433 (1981)
- [35] B.S. Clausen, B. Lengeler, R. Candia, J. Als-Nielsen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1249 (1981)
- [36] O. Sørensen, B.S. Clausen, F. Candia, H. Topsøe, *Appl. Catal.*, **13**, 363 (1985)
- [37] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84**, 386 (1983)
- [38] A. Navrotsky, O.J. Keppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701 (1967)
- [39] A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, **109**, 320 (1988)
- [40] C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Yuji Yoshirima, Hiromichi Shimada, Akio Nishijima, M. Lacroix, M. Breysse, *J. Catal.*, **174**, 130 (1998)
- [41] T. Shido, R. Prins, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8426 (1998)
- [42] L.S. Byskov, B. Hammer, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.*, **47**, 177 (1997)
- [43] L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, **187**, 109, (1999)
- [44] S.J. Tauster, T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, **63**, 515 (1980)
- [45] J.P.R. Vissers, J. Bachelier, H.J.M. ten Doeschate, J.C. Duchet, V.H.J. de Beer, R. Prins, *Proc. 8th Int. Cong. On Catal.*, Berlin, **II**, 387 (1984)
- [46] J. Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1301 (1981)
- [47] J. Bachelier, M.J. Tilliette, J.C. Duchet, D. Cornet, *J. Catal.*, **76**, 300 (1982)
- [48] W. Zmierczak, G. Murhalidhar, F.E. Massoth, *J. Catal.*, **77**, 432 (1982)
- [49] R. Burch, A. Collins, *Appl. Catal.* **17** 273 (1985)
- [50] B.M. Reddy, K.V.R. Chary, V.S. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81**, 1655 (1985)
- [51] J. Bachelier, Thèse, Caen, 1982.
- [52] M.C. Kung, H.H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**, 425 (1985)
- [53] R.P. Rosen, K.I. Segawa, W.S. Millman, W.K. Hall, *J. Catal.*, **90**, 368 (1984)
- [54] A. Kasuzaka, R.F. Howe, *J. Catal.*, **63**, 447 (1980)
- [55] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **75**, 354 (1982)
- [56] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1615 (1982)
- [57] W.S. Millman, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **83**, 427 (1979)
- [58] Y. Okamoto, Y. Katoh, Y. Mori, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Catal.*, **70**, 445 (1981)

- [59] J. Valyon, W.K. Hall, *J. Catal.*, **84**, 216 (1983)
- [60] L. Portela, Thèse, Louvain-La-Neuve, 1993
- [61] X. Qin, G. Xiexan, R. Prada Silvy, P. Grange, B. Delmon, *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, Calgary, Canada, **1**, 66 (1988)
- [62] A. Arteaga, J.L. Garcia Fierro, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal., A : General*, **99**, 37 (1993)
- [63] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, O. Sorensen, B.S. Clausen, R. Candia, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 727 (1984)
- [64] L. Portela, P. Grange, B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg. European Section*, **100**, 985 (1991)
- [65] Z. Shuxian, W.K. Hall, G. Ertl, H. Knözinger, *J. Catal.* **100**, 167 (1986)
- [66] M.I. Zaki, B. Vielhaber, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3176 (1986)
- [67] E. Delgado, G.A. Fuentes, G. Hermann, G. Kunzmann, H. Knözinger, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 735 (1984)
- [68] J. Bachelier, M.J. Tilliette, M. Cornac, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, D. Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 743 (1984)
- [69] B. Müller, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9028 (1993)
- [70] F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, **69**, 137 (1992)
- [71] M. Angulo, F. Maugé, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **96**, 925 (1987)
- [72] S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, **98**, 17 (1986)
- [73] I. Alstrup, I. Chorkendorf, I. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.*, **77**, 397 (1982)
- [74] S. Houssenbay, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J.P. Bonnelle, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7176 (1989)
- [75] F. Maugé, A. Vallet, J. Bachelier, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, **162**, 88 (1996)
- [76] L Fischer, Thèse de Doctorat, Paris, 1999
- [77] R. Ramachadran, F.E. Massoth, *J. Catal.*, **67**, 248 (1981)
- [78] G. Muralhidar, F.E. Massoth, J. Shabtaï, *J. Catal.*, **85**, 44 (1984)
- [79] J.M. Levis, R.A. Kydd, P.M. Boorman, P.H. van Rhyn, *Appl. Catal. A : General*, **84**, 103 (1992)
- [80] J.F. Patzer, R. S. Farruato, A. A. Montagne, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 625 (1979)
- [81] M. T. Klein, A. T. Lapinas, B. C. Gates, C. J. Read, J. E. Lyons, A. Macris, *J. Catal.*, **137**, 504 (1992)
- [82] H. Topsøe, B. S. Clausen, N. Y. Topsøe, J. K. Norskov, C.V. Oevesen, C. J. H. Jacobsen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 283 (1995)
- [83] S. Karmal, G. Perot, D. Duprez, *J. Catal.*, **130**, 212 (1991)
- [84] C.L. Kibby, H.E. Swift, *J. Catal.*, **45**, 231 (1976)

- [85] C. Moreau, J. Joffre, C. Saenz, J.C. Afonso, J.L. Portefaix, *Actas Symp. Iberoam. Catal.* (Soc. Iberoam. Catal., ed), Segovie, 1261 (1992)
- [86] J. Leglise, J. van Gestel, J.-C. Duchet, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Prep.*, 208th Nat.Meeting, Washington DC, 39, 533 (1994)
- [87] J. van Gestel, J. Leglise, J.-C. Duchet, *Appl. Catal. A : General*, 92, 143 (1992)
- [88] S. Kasztelan, D. Guillaume, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 203 (1994)
- [89] E. Olguin Orozco, M. Vrinat, *Appl. Catal. A :General*, 170, 195 (1998)
- [90] N. Nelson, R. B. Levy, *J. Catal.*, 58, 485 (1979)
- [91] J.L. Portefaix, M. Cattenot, M. Gueriche, J. Thivolle-Cazat, M. Breysse, *Catal. Today.*, 10, 473 (1991)
- [92] J.L. Portefaix, M. Cattenot, M. Gueriche, M. Breysse, *Catal. Lett.* , 9, 127 (1991)
- [93] L. Vivier, V. Domingez, G. Pérot, S. Kasztelan, *J. Mol. Catal.*, 67, 267 (1991)
- [94] M. Cattenot, J.L. Portefaix, J. Afonso, M. Breysse, M. Lacroix, G. Perot, *J. Catal.*, 173, 366 (1998)
- [95] R.M. Laine, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 25, 459 (1983)
- [96] G. Pérot, *Catal. Today*, 10, 447 (1991)
- [97] P. Ratnasamy, J.J. Fripiat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 66, 2897 (1970)
- [98] A.B. Anderson, Z.Y. Al-Saigh, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 92, 803 (1988)
- [99] N.-Y. Topsøe, *J. Catal.*, 64, 235 (1980)
- [100] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, F. E. Massoth, *J. Catal.*, 119, 252 (1989)
- [101] N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 139, 641 (1993)
- [102] R. Moné, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1, 381 (1976)
- [103] R. Ratnasamy, H. Knözinger, *J. Catal.*, 54, 155 (1978)
- [104] S.M. Riseman, S.Bandyopadhyay, F.E. Massoth, E.M. Eyring, *Applied Catal.*, 16, 29 (1985)
- [105] J. Valyon, R.L. Schneider, W.K. Hall, *J. Catal.*, 85, 277 (1984)
- [106] C. Petit, F. Maugé, J.C. Lavalley, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 106, 157 (1997)
- [107] G. Berhault, M. Lacroix, M. Breysse, F. Maugé, J.C. Lavalley, H. Nie, Q. Lianglong, *J. Catal.*, 178, 555 (1998)
- [108] C.J. Wright, C. Sampson, D. Fraser, R.B. Moyes, P.B. Wells, C. Riekel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 76, 1585 (1980)
- [109] P. Sundberg, R.B. Moyes, J. Tomkinson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 967 (1991)
- [110] W.H. Heise, K. Lu, Y.-J. Kuo, T.J. Udovic, J.J. Rush, B.J. Tatarchuk, *J. Phys. Chem.*, 92, 5184 (1988)

- [111] M. Lacroix, S. Yuan, M. Breysse, C. Doremieux-Morin, J. Fraissard, *J. Catal.*, **138**, 409 (1992)
- [112] H. Jobic, C. Clugnet, M. Lacroix, S. Yuan, C. Mirodatos, M. Breysse, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3654 (1993)
- [113] C. Dumonteil, M. Lacroix, C. Geantet, H. Jobic, M. Breysse, *J. Catal.*, **187**, 464 (1999)
- [114] J.L. Gland, E.B. Kollin, F. Zaera, *Langmuir*, **4**, 118 (1988)
- [115] J. Maternová, *Applied Catal.*, **3**, 3 (1982)
- [116] J. Maternová, *Applied Catal.*, **6**, 61 (1983)
- [117] J. Miciukewicz, W. Zmierczak, F.E. Massoth, **96**, 915 (1987)
- [118] V. Stuchlý, H. Zahradnikova, L. Beranek, *Appl. Catal.*, **35**, 23 (1987)
- [119] V. Stuchlý, L. Baranek, *Appl. Catal.*, **35**, 35 (1987)
- [120] J.B. Goodenough, in *Proc. of the 4th Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum* (H.F. Barry and P.C.H. Mitchell eds), Climax molybdenum Company, 1 (1982)
- [121] K. Lu, Y.-J. Kuo, B.J. Tatarchuk, *J. Catal.*, **116**, 373 (1989)
- [122] J. Polz, H. Zeilinger, B. Müller, H. Knözinger, *J. Catal.*, **120**, 22 (1989)
- [123] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse, H. Toulhoat, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **127**, 309 (1999)
- [124] W.H.J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 41 (1997)
- [125] C.N. Satterfield, S. Gultekin, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 62 (1981)
- [126] S.H. Yang, C.N. Satterfield, *J. Catal.*, **81** 168 (1983)
- [127] A. Olalde, G. Pérot, *Appl. Catal.*, **16**, 39 (1985)
- [128] C.N. Satterfield, D. L. Carter, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 538 (1981)
- [129] C.N. Satterfield, C. M. Smith, M. Ingalls, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 1000 (1985)
- [130] C.N. Satterfield, C. M. Smith, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **25**, 942 (1986)
- [131] J. van Gestel, L. Finot, J. Leglise, J.C. Duchet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 189 (1994)
- [132] C.J. Wright, D. Fraser, R.B. Moyes, P.B. Wells, *Applied Catal.*, **1**, 49 (1981)



CHAPITRE 2

**Effet de l'adsorption du sulfure d'hydrogène sur les propriétés acides
de différents oxydes métalliques.**

I – Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est la caractérisation des propriétés acides de catalyseurs d'hydrotraitement en présence de H_2S . Ces solides sont composés d'une phase sulfure déposée sur un oxyde métallique, généralement l'alumine. Aussi, afin de comprendre les modifications induites par la présence de H_2S sur ces catalyseurs, avons nous étudié dans une première étape l'adsorption de H_2S sur des oxydes métalliques sans phase supportée.

L'étude présentée dans ce chapitre a été réalisée en collaboration avec le Dr Alexei Tsyganenko et Melle O. Manoilova de l'Université de Saint Pétersbourg. Les résultats obtenus feront l'objet d'un article qui est présenté *in extenso* ci-après et sera prochainement soumis pour publication.

Ce travail a porté sur l'étude des modifications des propriétés acides d'oxydes métalliques en présence de H_2S ou d'un thiol, CH_3SH . Les oxydes métalliques étudiés sont l'alumine, la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zirconium. Ces oxydes ont été choisis à la fois parce qu'ils entrent dans la composition des supports de certains catalyseurs d'hydrotraitement et parce qu'ils présentent des propriétés acido-basiques différentes : l'un des buts de ce travail était d'établir des relations entre les propriétés acido-basiques d'une surface après activation et ses propriétés après adsorption d'un adsorbat donné.

Les propriétés superficielles de ces quatre oxydes métalliques ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge en absence et en présence de H_2S ou de CH_3SH . Deux molécules sondes complémentaires ont été utilisées : le monoxyde de carbone qui, lorsqu'il est adsorbé à basse température, apporte des renseignements sur la nature et la force des sites acides présents à la surface des oxydes métalliques et la 2,6-diméthylpyridine qui permet de détecter des sites acides de Brönsted même faibles.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence que le mode d'adsorption de H_2S ou de CH_3SH ainsi que les modifications des propriétés superficielles induites par leur adsorption dépendent de l'oxyde métallique considéré et de la nature de l'adsorbat.

Sur silice, H_2S et CH_3SH interagissent uniquement par liaison hydrogène. La présence de quantités importantes de H_2S ou de CH_3SH renforce l'acidité du groupement silanol. Sur alumine, oxyde de titane et oxyde de zirconium, les premières molécules de H_2S ou de CH_3SH se coordonnent à la surface ou s'adsorbent dissociativement. Les groupements hydroxyles créés par dissociation de l'adsorbat correspondent aux groupements hydroxyles les plus acides de l'oxyde considéré. Pour des quantités plus importantes, H_2S ou CH_3SH interagissent par liaison hydrogène avec les hydroxyles initiaux ou les hydroxyles créés. L'analyse quantitative du nombre

de sites acides de Brönsted initialement présents ou créés montre que le nombre de sites acides créés ne dépend pas uniquement de la nature et de la quantité d'adsorbat introduit mais également de l'oxyde métallique considéré. Le nombre et la force des sites acides de Brönsted créés dépendraient à la fois du nombre de paires acide-base de l'oxyde considéré et de la basicité des atomes d'oxygène superficiels. Enfin, pour un oxyde donné, le nombre de sites acides de Brönsted créés suit le même ordre que celui des constantes d'acidité des adsorbats considérés : l'adsorption de H_2S conduit à une quantité de sites acides de Brönsted créés plus importante que l'adsorption de CH_3SH .

Ces résultats nous permettent de conclure qu'un maximum de site acide de Brönsted sera créé en adsorbant un adsorbat acide sur un oxyde métallique présentant un grand nombre de paires acide-base dont les atomes d'oxygène sont faiblement basiques.

Effect of Hydrogen Sulfide and Methanethiol Adsorption on Acidic Properties of Various Metal Oxides, An Infrared Study.

A. Travert[†], O.V.Manoilova*, A.A.Tsyganenko*, F. Maugé[†], J.C. Lavalley[†]

[†]UMR 6506, ISMRA, Université de Caen, 14050, Caen, Cedex, France

*Institute of Physics, St.Petersburg University, St.Petersburg, 198904, Russia

ABSTRACT

Adsorption of H₂S or CH₃SH on SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ and the resulting changes of surface acidity were studied by means of IR spectroscopy using CO and 2,6-dimethylpyridine as probe molecules. Both H₂S and CH₃SH form H-bonds with surface OH groups of all the adsorbents. On silica H-bond strength increases at high adsorbate density, evidencing higher OH group acidity. For Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂, dissociative adsorption of H₂S and CH₃SH results in the appearance of new OH groups that account for the increased Brønsted acidity revealed by the higher intensity of the bands due to H-bound CO and to protonated 2,6-dimethylpyridine. These newly created OH groups correspond to the most acidic OH groups of the considered oxides. Relationship between Brønsted acidity creation, acid-base properties of the oxides and acidity of the adsorbate is discussed.

INTRODUCTION

Hydrogen sulfide is a compound that is present as a reactant or a product in some crucial processes like hydrotreatment or Claus reaction. For hydrotreatment, it has been reported that H₂S can promote or inhibit the activity depending on the H₂S concentration and on the reaction temperature [1]. For the supported hydrotreatment catalysts, H₂S was shown to modify surface properties not only of the sulfide phase but also of the alumina support [2-3]. Moreover, surface properties of metal oxides, which can be used as Claus catalysts, can be greatly influenced by treatment in H₂S [4-5].

Several papers deal with the mechanism of H₂S interaction with alumina [6-12]. For this

oxide, two modes of H₂S adsorption were reported [6,7,8], molecular adsorption or dissociation.

The former occurs either on coordinately unsaturated cations with the formation of a coordinate bond or via hydrogen bond to surface OH groups or to previously adsorbed H₂S molecules. Dissociative adsorption takes place on the strong Lewis acid-base pair sites and leads to appearance of acidic OH group and SH⁻ species [6, 7] or to S²⁻ ions and either two OH groups or one water molecule [4, 8, 11] per every dissociated molecule of H₂S. At low H₂S coverage on alumina, dissociative adsorption is generally predominant while undissociative adsorption mainly occurs at high H₂S coverage.

Presence of impurities leads to changes in H₂S adsorption. According to Okamoto et al. [7] the number of dissociated species decreases on alumina modified by Na⁺, Mg²⁺ or Zn²⁺ cations or F⁻ and SO₄²⁻ anions.

Much less is known about H₂S adsorption on other metal oxides. It should be noted that H₂S is not a friendly molecule for IR studies. Indeed, molar extinction coefficient of S-H vibrations is extremely weak. Moreover, the variation of the stretching S-H wavenumber do not allows one to differentiate between molecular or dissociative adsorption of H₂S from data reported in the literature. The appearance of band due to new OH groups is the only way to clearly discriminate between these various adsorption modes. Another alternative is the study of thiol compounds like methanethiol. Indeed, this compound presents chemical properties close from H₂S ones and its study by infrared spectroscopy is much more favorable. It possesses a methyl group which gives rise to strong infrared bands a $\nu(\text{SH})$ vibration which present a higher molar extinction coefficient than H₂S one.

The few works that deal with IR studies of H₂S, methanethiol or other thiol compound adsorption reported various adsorption behaviors according to the nature of the metal oxides. On silica, H₂S and CH₃SH only reversibly interact with surface silanol groups [11,12]. However, CH₃SH adsorption is stronger than H₂S adsorption. On titania, coordination with surface cations is predominant [14, 15] while on zirconia, as on alumina, the first molecules of H₂S or CH₃SH dissociate, then molecular adsorption takes place [6, 16]. Moreover, as shown by Saur and co-authors [6], methanethiol reactivity toward methanol was found to be close to that of H₂S on different metal oxide [17].

To obtain additional information about the sites of H₂S adsorption, Desyatov et al [11, 16] have followed the occupation of surface sites using different probe molecules, such as CO, CDF₃ and pyridine for Lewis acid sites, basic sites and proton-donating centers, respectively. In most cases, a great deal of Lewis acid sites, or basic sites also, were blocked by H₂S, that was considered as evidence for coordination or dissociative adsorption. The authors have detected

once an increased number of protonic sites after H₂S dissociation, but no evidence was presented for the creation of new sites different from those observed on the bare surface.

Few attempts were undertaken to establish correlation between catalytic activity induced by H₂S or CH₃SH and their mechanism of adsorption. Hosotsubo et al. [5] studied the influence of H₂S on the catalytic activity of a wide range of metal ion exchanged Y zeolites, metal ions supported on silica-alumina or on pure silica and alumina, for several acid catalyzed reactions, such as cumene cracking, toluene disproportionation, o-xylene isomerization or disproportionation. From infrared data, it was concluded that the increase in the catalytic activity observed for zeolites after H₂S treatment results from the formation of new OH groups, acting as Brönsted acid sites. For metal ions supported on silica-alumina, where only reversible H₂S adsorption was detected, the increased activity was attributed to coordinated H₂S molecules. For metal ions supported on silica or alumina, the nature of new sites produced by H₂S chemisorption was unclear, however the effect of promoting action was always the most pronounced for Cd²⁺, Ag⁺ and Cu²⁺ ions and almost negligible for pure oxides used as a support. Ziolk et al [4] studied the effect of sulfidation on a series of various metal oxides like MgO, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃. The authors showed that sulfidation modify their activity and selectivity in some acid-catalysed reactions and related catalytic properties with the nature of oxides and the ways of H₂S adsorption. Okamoto et al. [7] observed that isomerization of butene-1 on alumina is poisoned by dissociative adsorption of H₂S.

However, although H₂S was shown to promote or inhibit the catalytic activity of metal oxides in acid catalyzed reactions, no clear relationship between the nature, the strength and the concentration of surface acidic sites present after H₂S adsorption has been reported. Therefore, the aim of this paper was to establish correlation between the way of H₂S interaction with the surface of oxides and the surface site modifications induced by its adsorption in order to understand the origin of the modifications of the catalytic properties.

H₂S interaction was studied on four metal oxides : SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂. These oxides were chosen since they present quite different acid-base properties. Modifications of surface acidic properties due to H₂S adsorption were determined by infrared spectroscopy using adsorption of two probe molecules : carbon monoxide and 2,6-dimethylpyridine. If CO adsorption is performed at low temperature (77 K), CO interacts both with Lewis and Brönsted acid sites [18,19]. Its interaction with free hydroxyl groups results both in a downward of OH stretching frequency and a perturbation of ν(CO) frequency whose shifts can be used to measure the hydroxyl group acidity. Nevertheless, structures of the massif corresponding to H-bound CO could be rather complex and do not always allow the creation of Brönsted acid sites to be clearly

assessed on the various metal oxides. Therefore, 2,6-dimethylpyridine (DMP) adsorption was also studied. DMP presents the advantage to be more sensitive to Brönsted acidity than pyridine. Indeed, it can evidence Brönsted acid sites where pyridine fails to reveal them [20]. Such a sensitivity is explained by a higher basicity ($pK_b = 7.85$) with respect to pyridine ($pK_b = 8.75$) due to the presence of ortho substituents nearby the nitrogen atom. In the spectral region below 1700 cm^{-1} , numerous bands appeared among them some were previously assigned [22, 23, 24]. The $1660\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ range shows up the particularly interesting ν_{8a} and ν_{8b} vibration bands, since the frequencies of these bands are characteristic of the interaction mode of DMP with the surface. Bands between 1655 cm^{-1} and 1625 cm^{-1} correspond to protonated DMP (DMPH^+), whereas those between 1618 cm^{-1} and 1580 cm^{-1} are due to coordinated DMP (DMPL) or weakly adsorbed DMP (DMP_w).

In this work, CO will give information about the nature and the strength of the sites present on the metal oxides surface before or after H_2S and CH_3SH contact, while DMP adsorption will be used to specifically probe creation and poisoning of Brönsted and Lewis acid sites.

EXPERIMENTAL

1 - Catalysts

SiO_2 was provided from Degussa.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (GFSC) from Rhone-Poulenc presents a specific area of $223\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

Two titanium dioxide samples were studied. A TiO_2 sample provided by Degussa (P25) which contains 0.2% SiO_2 , 0.3% Al_2O_3 , 0.3% HCl and presents a specific area of $58\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. A second TiO_2 sample, from titanium (IV) n-propylate hydrolysis, drying at 383 K and calcination in air at 823 K ; it was prepared in laboratory and presents a specific area of $73\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. In the absence of precision, text and figure caption related to the Degussa sample.

ZrO_2 was synthesized from zirconium n-propylate, following the same procedure as for TiO_2 ; its specific area is $84\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$

2 - Infrared spectroscopy

Two different IR cells were used : a stainless steel cell for experiments at liquid nitrogen temperature and a classical glass cell for room temperature (RT) measurement. The described elsewhere [25] low temperature cell was equipped with crystal ZnSe inner windows that, in combination with the outer KBr windows, enabled us to register spectra in the region up to 500

cm⁻¹. All the low temperature spectra were recorded in presence of 0.5-1 Torr of He in the inner volume of the cell for better thermal contact of sample with the cooled environment. After removal of liquid nitrogen, the temperature, measured by a thermocouple inserted in the volume for coolant, could be changed by gradual heating of the cell between 77 K and RT.

Samples (about 10 mg) were pressed into 2 cm² discs and first heated under oxygen (10-15 Torr), at 670-1070 K for 30 min to remove organic contamination and then evacuated at the same temperature for one hour.

H₂S was adsorbed either at RT or at about 120 K, this low temperature being chosen to increase the amount of H₂S interacting with the surface. For low temperature H₂S adsorption, the procedure was the following. About 0.5 Torr of H₂S was introduced into the cooled cell which already contains helium. This allows us to obtain a very high surface coverage in H₂S. However, this procedure presents the disadvantage to prevent an accurate control of the quantity of H₂S, which is adsorbed on the disc since some H₂S can condense on the cold walls of the cell. In a second step, to decrease H₂S coverage, the cell was evacuated at this low temperature. CH₃SH adsorption was performed according to the same procedure. Samples were characterized by CO adsorption in absence or in presence of the various amounts of H₂S (or CH₃SH). Spectra of CO adsorption were registered at 77 K after admission of about 8 Torr of CO at equilibrium followed by a progressive CO evacuation.

Experiments were also carried out at RT. In this case, effect of H₂S (or CH₃SH) adsorption on the catalyst acidity was monitored using DMP as probe molecule. Two different procedures were used. In the first case, successive calibrated H₂S small doses were introduced and further evacuated at RT. Then, 1 Torr of DMP was introduced in the cell and evacuated at RT (P = 2 · 10⁻⁵ Torr). In a second case, DMP was firstly adsorbed and evacuated until a pressure of 2 · 10⁻⁵ Torr was reached in the IR cell. Then, H₂S was introduced as previously described.

Spectra were recorded with a Nicolet FT-IR 740 spectrometer with 4·cm⁻¹ of spectral resolution.

Commercial oxygen, helium and carbon monoxide were purified by passing through a trap cooled by liquid nitrogen. Helium and DMP were also purified by contacting with preliminary outgased zeolite.

RESULTS

1 - Silica

1-1 – H_2S and CH_3SH adsorption

After activation at 670 K, silica presents a single hydroxyl band at 3750 cm^{-1} due to isolated silanol groups [25]. When H_2S is added in a large amount at about 120 K, the intensity of this band decreases and a broad band of perturbed OH groups arises at 3510 cm^{-1} (Fig.1a). In the $\nu(SH)$ vibration region, an intense band at 2576 cm^{-1} develops with shoulders at 2608 and 2597 cm^{-1} . When some H_2S is removed by evacuation at 120 K, the intensity of the 2576 cm^{-1} band decreases, whereas those at 2606 and 2595 cm^{-1} remain almost unaffected. The intensity of the band of perturbed OH groups also diminishes, while its maximum shifts towards higher values up to about 3540 cm^{-1} .

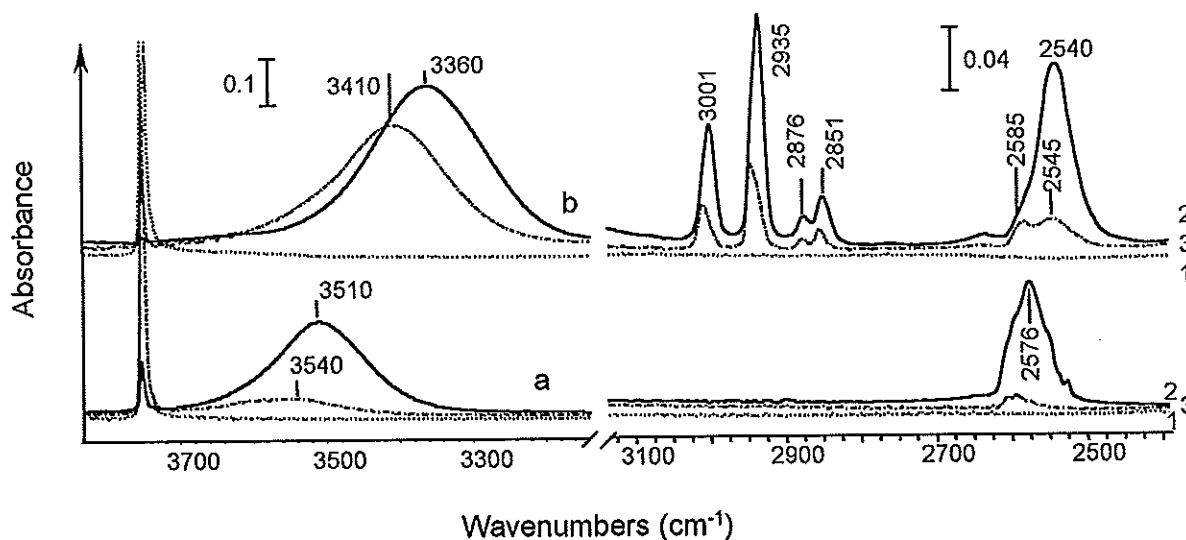


Figure 1 : IR spectra of H_2S (a) and CH_3SH (b) adsorbed on silica pretreated at 970 K; 1- before adsorption, 2- after adsorbate addition at 120 K (a) and 140 K (b), 3- after pumping off the excess of adsorbate at the same temperatures. All the spectra are recorded at 77 K.

Adsorption of CH_3SH on silica in excess leads to the appearance of perturbed $\nu(OH)$ band at 3360 cm^{-1} (Fig.1b). As in the case of H_2S , this band decreases in intensity and shifts towards higher wavenumbers, up to 3410 cm^{-1} upon evacuation at 120 K. Most of the bands of adsorbed CH_3SH appear as doublets, suggesting at least two different forms of molecular adsorption. Evacuation at 120 K mainly diminishes the intensity of the lower wavenumber components of the C-H bands at 3001, 2935, 2876, 2851, 1327 cm^{-1} and of the broad $\nu(SH)$ band at about 2545 cm^{-1} . Thus, C-H and S-H bands of CH_3SH that remain occur at 3010, 2946, 2878, 2856, 1330 cm^{-1} and at c.a. 2585 cm^{-1} while the perturbed OH band is observed at 3410 cm^{-1} . Other bands of adsorbed CH_3SH at 1445, 1438 and 703 cm^{-1} are not sensitive to the coverage.

1-2- CO adsorption

In accordance with earlier studies [19], CO adsorption on SiO₂ at 77 K shifts the band of free silanol groups to 3668 cm⁻¹ and results in the bands of H-bound and physisorbed CO species at 2157 and 2140 cm⁻¹, respectively.

If CO is added after adsorption of different quantities of H₂S at 120 K, the 2157 cm⁻¹ band decreases in intensity, together with the decreasing amount of remaining free silanols capable of hydrogen bonding. The latter causes the same OH perturbation as without pre-adsorbed H₂S.

The same diminishing of the H-bound CO band was observed after CH₃SH adsorption. In both cases, no changes are detected after CO addition in the spectra of pre-adsorbed molecules, neither in the band of OH groups perturbed.

1-3 - DMP adsorption

The Admission of 1 Torr of DMP at 300 K into the cell with silica results in the complete disappearance of the band of free silanol groups, while a broad band due to perturbed $\nu(\text{SiO-H})$ vibrations arises at ca. 2900 cm⁻¹. The changes are reversible, and the most part of adsorbed DMP could be removed by prolonged pumping at 300 K. The ν_8 bands of adsorbed DMP occur at 1602 and 1580 cm⁻¹ and do not change their position with surface coverage. These data suggest that the H-bond with silanol groups is the only way of DMP adsorption.

Introduction of H₂S or CH₃SH at 300 K after DMP adsorption does not affect the spectrum of the latter. If the most part of DMP is removed, one could observe weak manifestations of H₂S or CH₃SH adsorption on silanol groups and a very slight decrease of the remaining DMP bands [2]. However, if H₂S is added at 120 K to the sample with pre-adsorbed DMP, one could see a slight shift of the band of perturbed OH groups towards lower frequencies.

2 - Al₂O₃

2-1 - H₂S and CH₃SH adsorption

H₂S addition at about 120 K to the sample pretreated at 770 K (Fig.2), leads to diminution or complete disappearance of the free OH bands at 3795, 3775, 3730 and 3680 cm⁻¹. In parallel, appearance of a broad band due to perturbed OH groups at about 3470 cm⁻¹, a narrow band of SH stretching vibration at about 2560 cm⁻¹ with a tailing on the low frequency side are observed together with a weak band at 1177 cm⁻¹. Pumping off the excess of H₂S at 120 K restores the bands of free OH groups, except those at 3795, 3775 cm⁻¹. Moreover, evacuation results in diminution and broadening of the bands at 3470 cm⁻¹ and 2560 cm⁻¹, while

their maxima become shifted to 3240 and 2520 cm^{-1} , respectively. The 1177 cm^{-1} band is no visible any more.

However, if the sample is heated up to 300 K in the presence of gaseous H_2S and further cooled to 77 K intensity increase of the SH band at 2520 cm^{-1} and of the broad perturbed OH band at about 3400 cm^{-1} occurs. The bands due to free OH groups disappear completely and could not be restored by pumping at 120 K. A new band arise at 1620 cm^{-1} that could not be removed by pumping at 300 K.

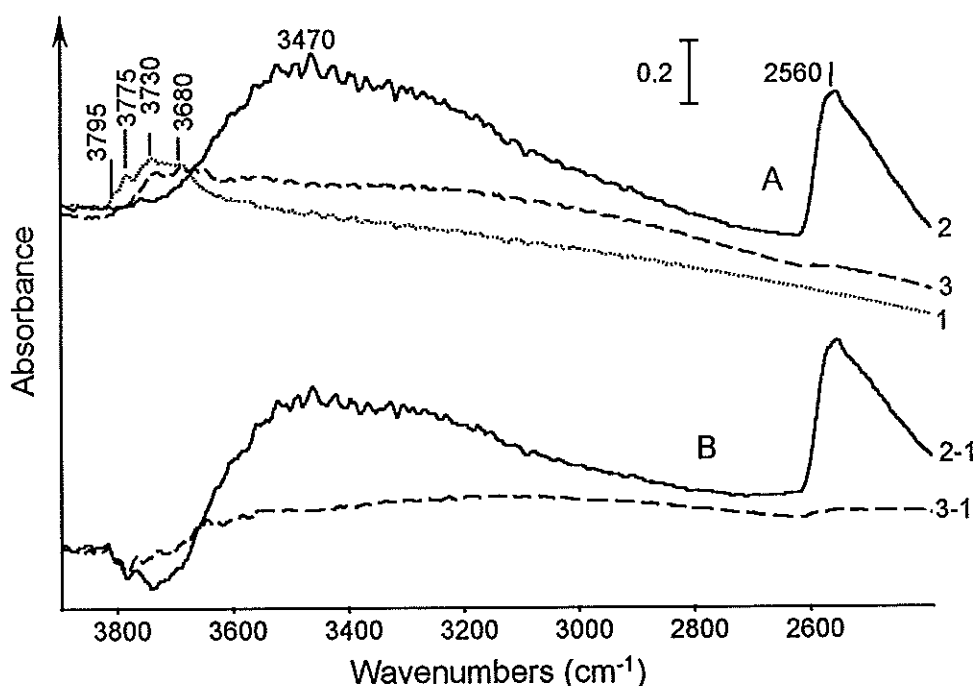


Figure 2 : A- IR spectra of H_2S adsorbed on alumina pretreated at 770 K. 1- before adsorption, 2- after H_2S addition at 120 K, 3- after pumping off the excess of H_2S at 120 K. B- curves 2 and 3 after subtraction of the initial spectrum 1.

After raising the pretreatment temperature up to 1070 K (Fig.4) three bands of isolated OH groups remain at 3800, 3740 and 3700 cm^{-1} . Subsequent H_2S addition at 120 K leads to broad maxima at 3240 and 2520 cm^{-1} . Removal of the excess of H_2S by pumping at 120 K causes diminution of their intensities. After heating at 300 K followed by evacuation at the same temperature, these bands disappear, and the only visible consequence of H_2S adsorption is the increased intensity of the OH bands at 3700 and 3740 cm^{-1} .

CH_3SH addition at about 140 K to the sample pretreated at 770 K leads to diminution of the free AlO-H bands, mainly that at 3770 cm^{-1} and to the appearance of broad bands of OH and SH vibrations at about 3150 and 2450 cm^{-1} . The bands of adsorbed molecules arise at 2990, 2932, 2855, 1442 and 1321 cm^{-1} on both the samples treated at 770 and 1070 K.

2-2 - CO adsorption

CO adsorption at 77 K on the sample pretreated at 770 K results in the decrease of free OH bands and appearance of that due to perturbed OH groups at 3610 cm^{-1} (Fig.3a). Bands of chemisorbed CO arise at 2180, 2156 and $2145(\text{sh.})\text{ cm}^{-1}$ and characterized respectively coordination, H-bonding and physisorption. With the decreasing amount of adsorbed CO the band at 2145 cm^{-1} is the first to disappear, that at 2156 cm^{-1} shifts to 2160 cm^{-1} , and that one detected at 2180 cm^{-1} finally remains alone while its maximum moves up to 2200 cm^{-1} . The band of perturbed OH groups shifts to 3560 cm^{-1} and disappears together with the CO band at 2160 cm^{-1} in agreement with its assignment to H-bound CO molecules.

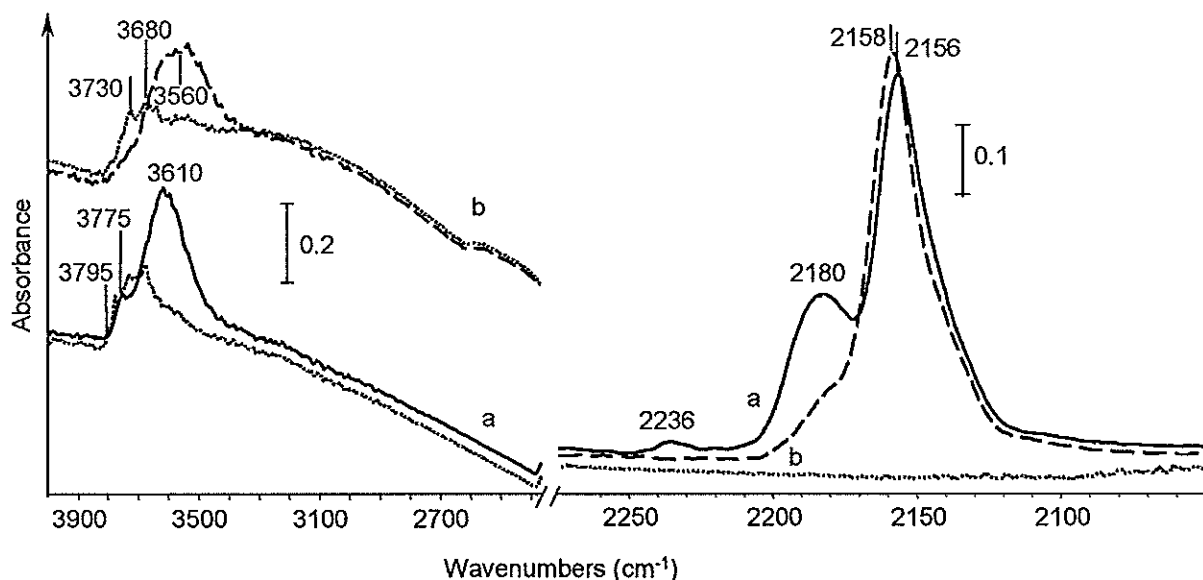


Figure 3 : IR spectra of CO (8 Torr) adsorbed at 77 K on pure alumina pretreated at 770 K (a), and alumina with preadsorbed H_2S after removing the excess of H_2S by pumping at 120 K (b). Dotted line-before CO adsorption.

Raising the pretreatment temperature up to 1070 K (Fig.4a), reduces intensity of surface OH groups and results in changes of the spectrum of adsorbed CO. The band of H-bound CO at $2160\text{-}2156\text{ cm}^{-1}$ became much less intense and one weaker band arises at $2120\text{-}2130\text{ cm}^{-1}$. This band remains in the spectrum after desorption of all other forms of chemisorbed CO species. The band characterizing perturbed OH groups occurs at 3610 cm^{-1} , i.e. at the same position as for the sample outgassed at 770 K, but is much less intense, as expected.

H_2S preadsorption at 120 K on the sample pretreated at 770 K (Fig.3b) results in notable changes in the spectrum of adsorbed CO. The intensity of the band at 2180 cm^{-1} decreases

significantly. Moreover, perturbation of free OH groups that still remain after H₂S adsorption, leads to a new band at lower wavenumbers, descending with lowering coverage from 3560 to 3520 cm⁻¹, while the corresponding band of H-bound CO moves from 2158 up to 2163 cm⁻¹.

This effect of OH group acidity increase in presence of pre-adsorbed H₂S, is even more pronounced for samples pretreated at 1070 K. When the sample pretreated at 1070 K is exposed to small amount of H₂S at 120 K, the band of OH groups perturbed by CO appears at 3516 cm⁻¹. Simultaneously the band of H-bound CO is more intense than before H₂S treatment and has its maximum now at 2161 cm⁻¹ that shifts at least up to 2167 cm⁻¹ with the decrease of CO coverage. Simultaneously, the decrease of the bands of CO adsorbed on Lewis sites reveals the occupation of surface cations by adsorbed H₂S. All the Lewis sites and, evidently, most of OH groups became inaccessible for CO when large dose of H₂S is added. In this case, only two $\nu(\text{CO})$ bands remain at 2158 and 2144 cm⁻¹ with a lower intensity than in the initial spectrum.

If after evacuation at 120 K of H₂S, the sample is then heated up to 300 K, or if H₂S is adsorbed at 300 K with subsequent evacuation at the same temperature, CO adsorption results in a notable decrease of the number of coordinated CO species and in an increase of the H-bound CO band at 2155 cm⁻¹. The band of perturbed OH groups which also increases in intensity, occurs again at 3560 cm⁻¹.

It is noticeable, that in no case, CO adsorption gives rise to a perturbation of stretching SH band.

Preliminary adsorption of CH₃SH affects the spectrum of adsorbed CO in a similar way. No influence of CO adsorption on the bands of adsorbed CH₃SH species was detected. For the sample pretreated at 770 K, strengthening of H-bond was not observed, and the only effects of CH₃SH adsorption was disappearance of the 2180 cm⁻¹ band and intensity decrease of that at 2155 cm⁻¹. However, after sample pretreatment at 1070 K and exposed to CH₃SH, the growth of a new OH band occurs, that after heating at room temperature has a maximum at 3700 cm⁻¹. CO adsorption at 77 K results in the band of perturbed OH groups at 3540 cm⁻¹. In the spectra of adsorbed CO, besides the disappearance of the 2182 cm⁻¹ band, the intensity of the band at 2159 cm⁻¹ increases and its maximum moves up to 2164 cm⁻¹ with decreasing CO coverage.

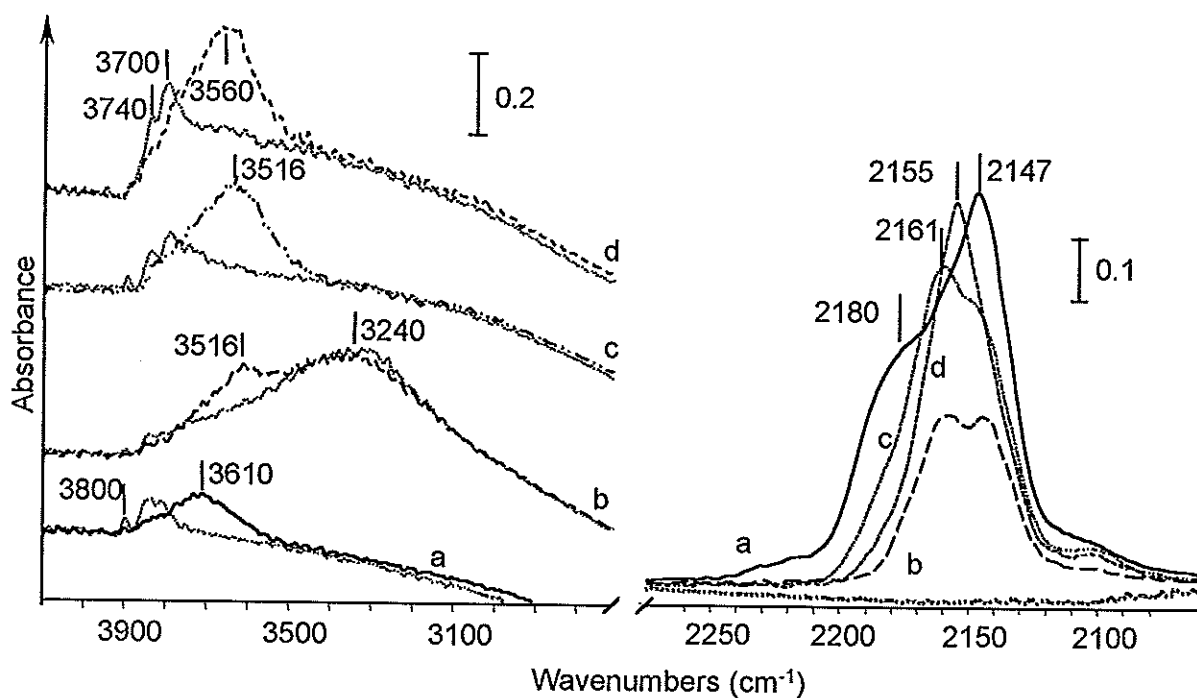


Figure 4 : IR spectra of CO (8 Torr) adsorbed at 77 K on alumina pretreated at 1070 K. a- on pure sample, b- on sample with H₂S preadsorbed at 120 K, c- after removing the excess of H₂S by pumping at 120 K; d- after evacuation at 300 K; Dotted line : before CO adsorption.

2-3 - DMP adsorption

When DMP is adsorbed on alumina activated at 670 K, a large number of bands arise besides the hydroxyl groups perturbation. The most sensitive to adsorption are those that correspond to the ν_{8a} and ν_{8b} modes observed in the 1650-1550 cm⁻¹ region (Fig.5). Intense band at 1594 cm⁻¹ disappears after short evacuation at 300 K and is evidently due to the physisorbed DMP molecules. The intensity of the bands at 1603 and 1580 cm⁻¹ decreases simultaneously with that of perturbed OH groups. This enables us to assign them to the ν_{8a} and ν_{8b} modes of DMP molecules H-bound with surface hydroxyl group, in agreement with previous studies. A couple of weak bands at 1615 and 1580 cm⁻¹ remain after heating in vacuum up to 370 K, and could be attributed to ν_{8a} and ν_{8b} modes of molecules bound to surface cations by coordinate bond. Two more bands arise on DMP adsorption at 1650 cm⁻¹ and 1628 cm⁻¹ (weak) and disappear after pumping at 370 K. These bands correspond to ν_{8a} and ν_{8b} modes of protonated DMP [2].

Successive introductions of H₂S doses after DMP adsorption and removal of weakly bound molecules by pumping at 300 K, results in the disappearance of bands due to alumina free OH groups and to the concomitant growth of the perturbed hydroxyl bands. As in the case of H₂S adsorbed alone, the band of $\nu(\text{SH})$ vibrations are detected at 2585 cm⁻¹.

In the spectrum of adsorbed DMP, subsequent H₂S adsorption leads to a diminution of the band at 1615 cm⁻¹ and an intensity increase of the bands of protonated species at 1650 and 1628 cm⁻¹. For higher amounts of adsorbed H₂S, a band at 1643 cm⁻¹ appears which could be completely removed by evacuation. The intensity of the band at 1580 cm⁻¹ slightly decreases first, then starts to grow together with the increasing intensity of the 1603 cm⁻¹ band. After evacuation at room temperature, the bands of weakly adsorbed and protonated DMP species diminish while that one at 1615 cm⁻¹ restored its intensity to some extent.

The same increase of the bands of protonated species at the expense of those due to coordination occurs if DMP is added after H₂S pre-adsorption. However, in this case the intensity of protonated molecules is lower than in the case of subsequent H₂S addition.

Adsorption of CH₃SH affects in a similar way the spectrum of adsorbed DMP, although some differences appear. CH₃SH adsorption leads to a complete elimination of the coordinated DMP species and to a lowering of the intensity of bands of protonated DMP form as compared with those observed after H₂S addition.

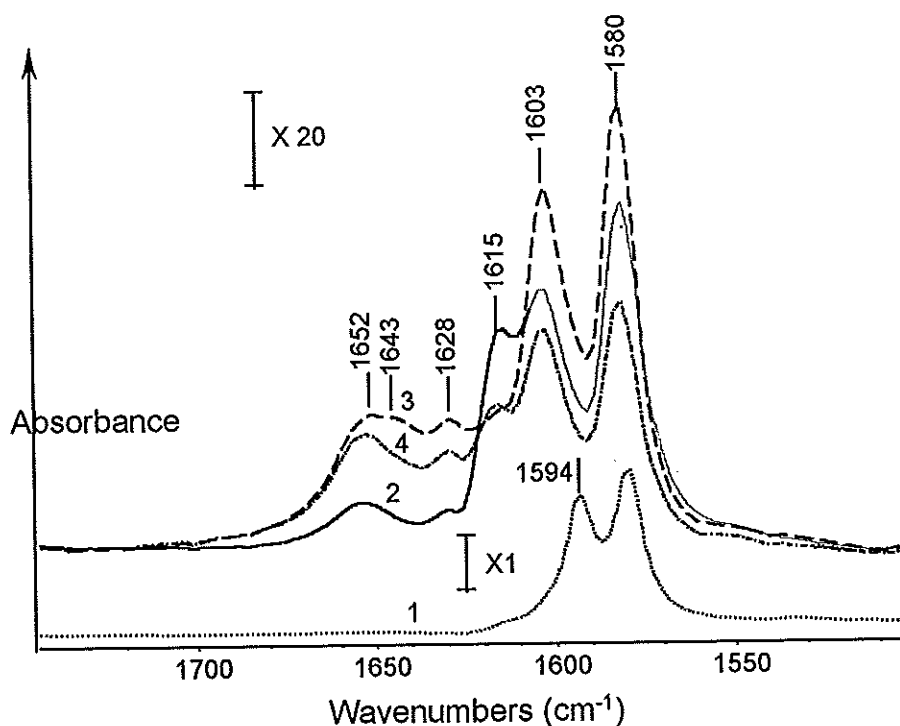


Figure 5 : Effect of H₂S on the spectrum of DMP adsorbed on alumina pretreated at 670 K in the ν₈ vibration region: 1- in the presence of 1 Torr of DMP; 2-after evacuation at 300 K; 3- after addition of 1 Torr of H₂S; 4- after subsequent evacuation at 300 K.

3 - TiO₂

3-1 - H₂S and CH₃SH adsorption

After treatment at 670-770 K, titania sample presents a sharp $\nu(\text{OH})$ band at 3737 cm⁻¹ and a broader band at about 3670 cm⁻¹, that move to 3742 and 3675 cm⁻¹ on lowering the temperature up to 77 K.

H₂S adsorption at 120 K perturbs all the OH groups giving rise to a broad band of perturbed hydroxyls near 3300 cm⁻¹ (Fig.6). An intense band of SH stretching vibrations appears with a complex contour and a maximum at 2544 cm⁻¹. One more weak band arises at 1174 cm⁻¹, that could be assigned to the bending H₂S mode. Evacuation at 120 K leads to the decrease of their intensities together with that of perturbed OH groups, while the minimum of the stretching SH band shifts to lower wavenumbers, ca. 3270 cm⁻¹. Spectra registered at lower temperature, i.e. 77 K, enable one to distinguish several separate bands in the SH region. A wide band at about 2560 cm⁻¹ is the most sensitive to evacuation, while the structure of three maxima at 2544, 2535 and 2526 cm⁻¹ with a low-frequency tailing can be removed by prolonged evacuation at this temperature. After H₂S removal the intensity of the OH band at 3742 cm⁻¹ is practically restored, and the band at 3675 cm⁻¹, weak in the original spectrum, becomes much more intense. H₂S adsorption at room temperature or at 120 K followed by an increase of the sample temperature up to 300 K leads to irreversible OH group perturbation with the formation of broad band near 3400 cm⁻¹. In parallel, a band at 1614 cm⁻¹ appears and weak absorption at 2530 cm⁻¹ could also be noted.

CH₃SH adsorption at 140 K with further cooling to 77 K, gives rise to the band of perturbed OH groups at 3280 cm⁻¹. The band of $\nu(\text{SH})$ vibration is also observed at 2520 cm⁻¹ with a shoulder at 2495 cm⁻¹, its intensity is much higher than on alumina. The bands of characterizing CH vibrations appear at 3009, 3002(sh.), 2935, 2923(sh.), 2844 cm⁻¹.

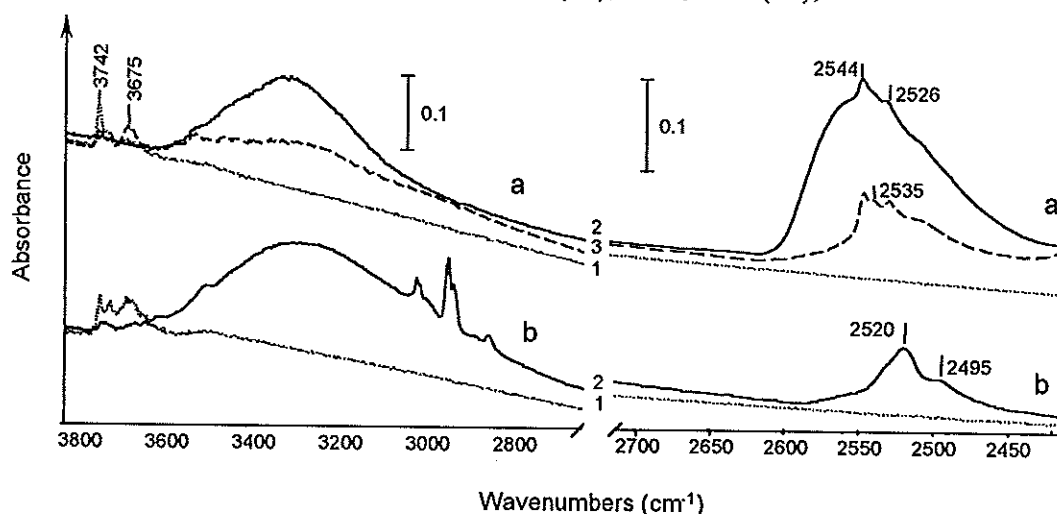


Figure 6 : IR spectra of H₂S (a) and CH₃SH(b) adsorbed on titania pretreated at 770 K. 1- before adsorption, 2- after adsorbate addition at 120 K (a) and 140 K (b), 3- after pumping off the excess of adsorbate at the same temperatures. All the spectra are recorded at 77 K

3-2 - CO adsorption

On TiO_2 , CO adsorption at 77 K results in diminution of the free OH band at 3742 cm^{-1} and in appearance of a perturbed hydroxyl band at 3560 cm^{-1} (Fig.7). In the region of CO stretching vibrations, an intense band appears at 2179 cm^{-1} accompanied by weaker bands at 2207 , 2165 , 2157 , 2149 and 2141 cm^{-1} . Pumping at 120 K shows that the rate of $\nu(\text{CO})$ bands intensity decrease are not the same : the higher the rate, the lower the frequency. The band at 2141 cm^{-1} , evidently due to physisorption, disappears as soon as the gas phase is removed. The bands at 2165 , 2157 cm^{-1} could be removed by prolonged pumping at 77 K, correspond to H-bond CO species, while the 2207 and 2179 cm^{-1} bands due to CO coordinated to Lewis acid sites, could be observed even at 300 K. By lowering the coverage, their positions move to higher wavenumbers up to 2213 and 2195 cm^{-1} . These displacements are related to lateral interactions.

The effect of H_2S pre-adsorption on the spectra of adsorbed CO depends on the amount of adsorbed H_2S , as seen from the Fig.7b and c. After exposure to H_2S at 120 K, CO induces no changes neither in OH or SH region. It only gives rise to weak band of physisorbed CO at 2140 cm^{-1} . If the excess of H_2S is removed by pumping at 120 K, the band of OH, which arises at 3675 cm^{-1} disappears after CO addition and leads to the band of perturbed hydroxyls at 3530 cm^{-1} . Then in the CO spectrum a band at 2157 cm^{-1} appears, more intense than in the initial spectrum, with a shoulder at about 2179 cm^{-1} .

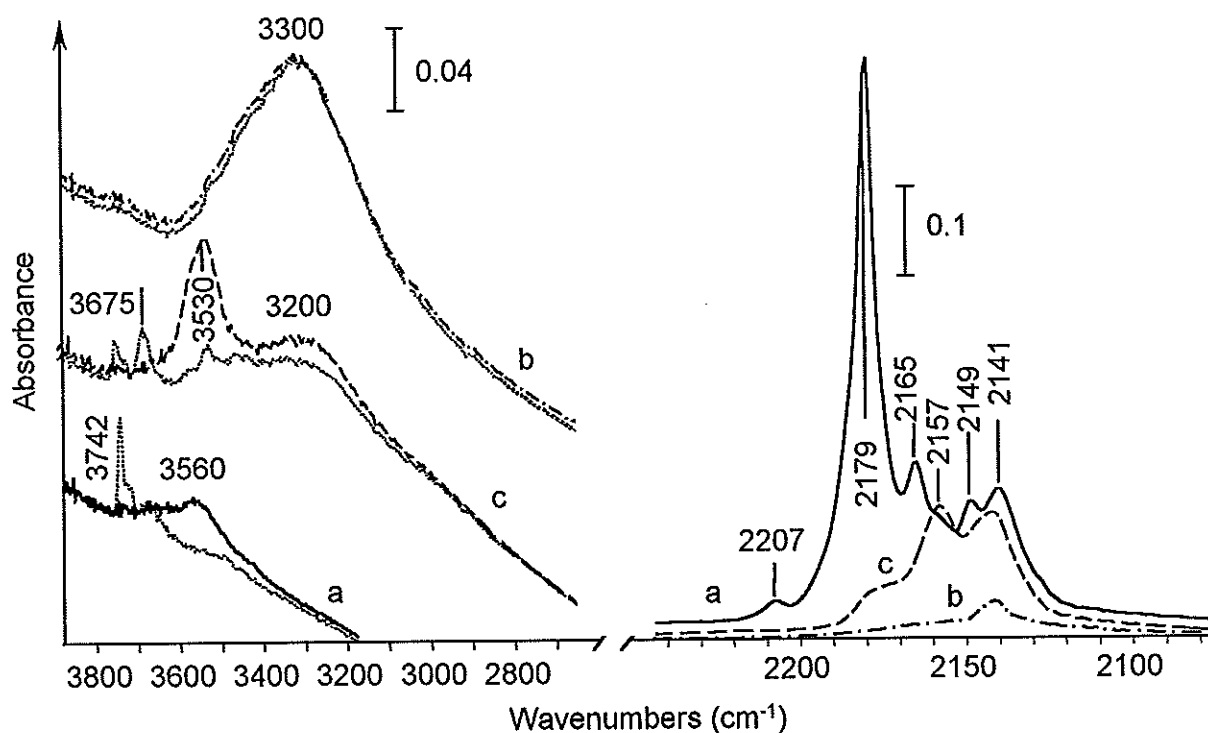


Figure 7 : IR spectra of CO (8 Torr) adsorbed on titania pretreated at 770 K. a- on pure sample; b- on titania with preadsorbed H_2S , c- after removing the excess of H_2S by pumping at 120 K. Dotted line- before CO adsorption.

CO adsorption on CH₃SH pre-covered sample leads to perturbation of the weak band of remaining free OH groups at about 3730 cm⁻¹ and appearance of perturbed OH bands at 3575 cm⁻¹. In the region of CO stretching mode, only two weak bands could be observed at 2149 and 2138 cm⁻¹, the former moves to 2151 cm⁻¹ on lowering the coverage.

Neither after H₂S adsorption, nor after CH₃SH adsorption, the bands in the SH region are affected by CO addition at low temperature.

3-3 - DMP adsorption

DMP adsorption at 300 K on TiO₂ pretreated at 670 K leads to the perturbation of free OH groups with the appearance of a broad absorption of perturbed hydroxyls with two maxima at about 2800 and 2000 cm⁻¹. Bands of protonated species readily arise at 1645 cm⁻¹ and 1625 cm⁻¹. Besides, intense bands at 1580 and 1600 cm⁻¹ with a shoulder at 1607 cm⁻¹ appear. In the presence of gaseous DMP strong bands at 1593 and 1580 cm⁻¹, due to physisorbed species, predominate. Evacuation at 300 K removes first the physisorbed molecules and causes gradual diminution of the band at 1600 cm⁻¹, accompanied by partial restoration of the band of surface OH groups at 3730 cm⁻¹.

If H₂S is introduced after DMP adsorption, a band of $\nu(\text{SH})$ vibrations appears at ca. 2600 cm⁻¹. The increase of the bands of protonated form at 1635 and 1625 cm⁻¹ occurs with simultaneous diminution of absorption band at 1607 cm⁻¹. Variation of the 1580 cm⁻¹ band was, as previously noted, changeable according to the amount of introduced H₂S. Evacuation at 298 K or higher temperature leads to a decrease of all the DMP vibration bands.

If H₂S is adsorbed before DMP introduction, Brönsted acidity creation also occurs at the expense of Lewis acid sites but in a lower extent.

As in the case of alumina, if CH₃SH is introduced after DMP adsorption, the shoulder at 1607 cm⁻¹ diminishes like after H₂S, but the increase of the bands of protonated species although it occurs, is less pronounced.

4 - ZrO₂

4-1 - H₂S and CH₃SH adsorption

After activation of ZrO₂ at 670-770 K the bands of surface OH groups occur near 3780 and 3670 cm⁻¹. As seen from Fig.8A, H₂S adsorption at 120 K leads to disappearance of the high-frequency band, while a broad band centered at c.a. 3300 cm⁻¹ arises accompanied by a band at

1590 cm^{-1} , one more broad band at 2540 cm^{-1} and a weak band at 1173 cm^{-1} . Subsequent evacuation diminishes the intensity of the latter two bands. In parallel, the 3670 cm^{-1} band increases considerably and moves to 3655 cm^{-1} .

H_2S adsorption at RT or at 120 K followed by an increase of the temperature up to 300 K in presence of H_2S leads to further intensity increase of bands at 3655, 3300, and 1590 cm^{-1} . In the $\nu(\text{SH})$ region, a weak broad band with two maxima at 2570 and at 2540 cm^{-1} could be seen, accompanied by a weak band of bending vibration at 1163 cm^{-1} . After pumping at 300 K, SH bands disappear together with bands at 3300 and 1590 cm^{-1} .

CH_3SH adsorption at low temperature (Fig.8B) perturbs as well mainly the high frequency OH groups and gives rise to the broad OH band at ca. 3300 cm^{-1} . Very weak SH stretching band at 2500 cm^{-1} appears together with the CH vibrations at 2984, 2926 and 2847 cm^{-1} .

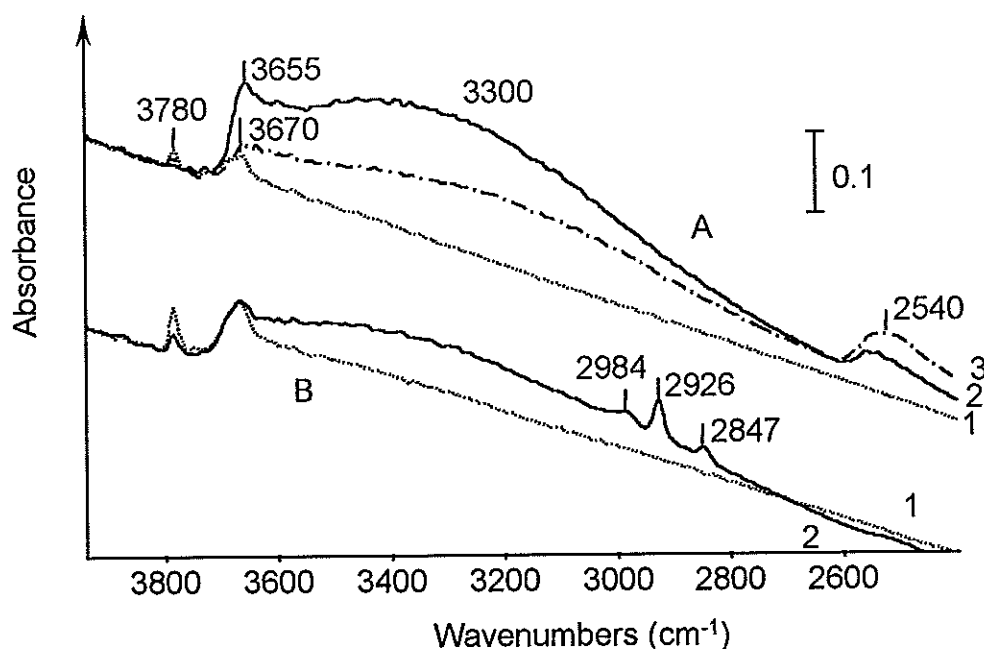


Figure 8 : IR spectra of H_2S (A) and CH_3SH (B) adsorbed on zirconia pretreated at 770 K; 1- before adsorption, 2- after adsorbate addition at 120 K (A) and 140 K (B), 3- after pumping off the excess of adsorbate at the same temperatures. All the spectra are recorded at 77 K.

4-2 - CO adsorption

CO adsorption at 77 K on zirconia results in diminution of the free OH bands at 3780 and 3670 cm^{-1} and appearance of the band of perturbed hydroxyls at 3605 cm^{-1} (Fig.9a). CO bands arise at 2183 (sh.), 2171, 2157 and 2141 cm^{-1} . The two latter bands disappear after removal of gaseous CO at 77 K simultaneously with the restoration of the initial spectrum in the OH region. They characterized respectively H-bound and physisorbed CO, two other bands move to higher wavenumbers up to 2207 cm^{-1} , on the diminishing coverage. CO adsorption on the sample with pre-adsorbed H_2S (Fig.9b) shifts the OH band from 3665 to 3555 cm^{-1} . The intensity of the

2157 cm^{-1} band in the spectrum of CO becomes much higher than in the initial spectrum, while the band at 2171 cm^{-1} with the shoulder at 2183 cm^{-1} disappear almost completely. On CO desorption, the band of perturbed OH groups diminishes and shifts to 3525 cm^{-1} while the 2157 cm^{-1} band moves to 2163 cm^{-1} .

When H_2S coverage is decreased by evacuation at 120 K, the bands of coordinately bound species become partially restored, however the band due to the H-bound molecules remains more intense than in the spectrum of pure zirconia.

In no case, CO adsorption caused any perturbation in the SH stretching region.

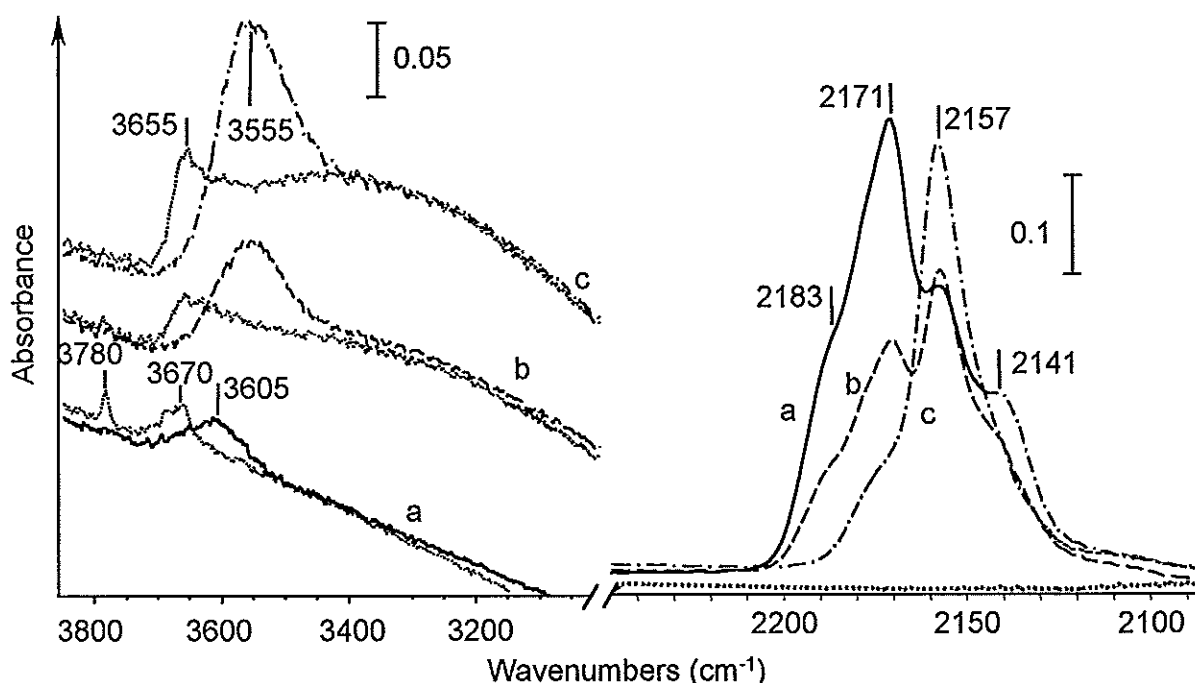


Figure 9 : IR spectra of CO (8 Torr) adsorbed on zirconia pretreated at 770 K. a- on pure sample, b- on zirconia with H_2S preadsorbed at 120 K, c- after heating in H_2S up to 300 K. Dotted line-before CO adsorption.

4-2 - DMP adsorption

DMP adsorption on zirconia leads to a complete disappearance of the band at 3780 cm^{-1} whereas the intensity of the band at 3670 cm^{-1} decreases. A broad band of perturbed hydroxyl groups appears at ca. 3150 cm^{-1} . Almost no protonated species were detected. Strong band at 1593 cm^{-1} disappears after evacuation at 300 K and should be associated with physisorbed molecules. Pumping at 373 K restores the 3670 cm^{-1} band and partially that at 3780 cm^{-1} , while in the ν_8 vibration region the shoulder at 1603 cm^{-1} disappears, leaving a couple of bands at 1610 and 1580 cm^{-1} , that resist pumping at 423 K, and evidently, are due to coordinately bound species.

Addition of H_2S to the sample with pre-adsorbed DMP results in a further decrease of the intensity of the 3670 cm^{-1} band, and in the increase of broad absorption centered at

3000 cm^{-1} . In the ν_8 region the band of molecules coordinated to Lewis acid sites (1610 cm^{-1}) disappears, and new bands of protonated species arise at 1652 (weak), 1636 and 1627 cm^{-1} . Evacuation at 300 K leads to decrease of their intensities, as well as of the bands of H-bound DMP at 1603 cm^{-1} , and to partial restoration of the band of coordinately bound species at 1610 cm^{-1} .

DMP adsorption on the sample pretreated with H_2S at 300 K results in the spectrum where the band of coordinately bound molecules is absent and absorption of protonated form is very weak.

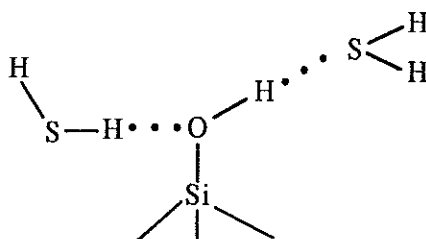
Adsorption of CH_3SH after DMP introduction also leads to the diminution of the band of coordinated DMP, while the bands of protonated species, although arise, are much less intense as compared with the spectrum after H_2S addition.

DISCUSSION

1 - H_2S and CH_3SH adsorption

Our results on H_2S interaction with silica are in accordance with those of earlier studies by Mayer and Bastick [12, 13], where it was shown that there is no stronger adsorption than hydrogen bonding. We have found no evidence for H_2S dissociation or for creation of new acid sites. Two bands at 2608 and 2596 cm^{-1} , not reported in [13], that arise simultaneously with the OH perturbation by the first doses of H_2S , should be attributed, respectively, to the symmetric and antisymmetric S-H stretching vibration of hydrogen bound molecules. H_2S is a rather strong base, it shifts the silanol OH band by $210\text{-}240 \text{ cm}^{-1}$, twice or more than for CO (80 cm^{-1}) or ozone (about 100 cm^{-1} [26, 27]) and more than ethylene (152 cm^{-1} [28]). As for CH_3SH , it shifts the silanol OH band by $330\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ in agreement with its stronger basicity. In fact, if we take into account pka values, for CH_3SH it is 12 as compared with 7 for H_2S [29].

It is noticeable that after H_2S and CH_3SH adsorption, the value of the OH frequency shift increases with the amount of adsorbate. The same effect was earlier observed for ozone adsorbed on silica. The stronger perturbation of OH groups by supplementary amounts of adsorbate can be explained by interaction of a second adsorbate molecule with oxygen atom of the silanol group:



Finally, this process should lead to polymeric chains or two-dimensional film of H₂S and silanol groups. Then, lowering of the $\nu(\text{OH})$ wavenumbers at increased coverage is natural for such structure. The increase of the frequency shift of OH groups upon H-bond is caused by additional H₂S interaction with oxygen atom of the hydroxyl groups. This leads to an increase of the OH group acidity induced by interaction with acid molecules. Same process is proposed for CH₃SH adsorption. This phenomenon was well demonstrated recently for several pairs of acidic and basic molecules co-adsorbed on silica [30].

This explication is also in coherence with the lowering of $\nu(\text{SH})$ frequency observed at high CH₃SH or H₂S coverage. Indeed, Saur et al. [6] reported that CH₃SH molecule linked via its sulfur atom to the surface has higher stretching CH and SH vibration frequencies compare to CH₃SH molecule linked via its hydrogen atom. Accordingly at low coverage, CH₃SH is H-bound through its sulfur atom. It presents a high $\nu(\text{SH})$ wavenumber at 2585 cm⁻¹ and high-frequency components of the CH bands, whereas supplementary CH₃SH molecules that interact by H-bond via their protons with oxygen atoms of silanol groups account for the $\nu(\text{SH})$ band at 2545 cm⁻¹ and low frequency CH components.

Perturbation of surface OH groups by weakly adsorbed H₂S was also observed for other metal oxides. For Al₂O₃, such reversible adsorption leads to appearance of the perturbed OH groups at about 3470 cm⁻¹ and of the SH band at 2560 cm⁻¹. Unlike silica, both bands move to lower wavenumbers with the decreasing coverage. This behavior is evidently associated with the heterogeneity of OH groups that reveal different acidity. The same phenomenon takes place for H₂S adsorbed on titania, and is much weaker for zirconia, despite the presence of two bands of OH groups.

Pumping at about 120 K removes the H-bound H₂S, however the spectra of initial OH groups of metal oxides are only partially recovered. The low-frequency OH bands become as strong as before H₂S addition or even more intense, whereas the high-frequency OH bands are still not observed. After the high-temperature treatment at 300 K, these latter arise with a reduced intensity and a shifted position. Simultaneously, a broad band typical of hydrogen bonding remains at wavenumbers even lower than for the absorption of OH groups reversibly perturbed by weakly bound H₂S. To our mind, this phenomenon cannot be explained by H-bond only and a modification of the basic properties of high-frequency OH groups by specific H₂S interaction could account for this perturbation. In more detail it will be discussed below in connection with surface acidity.

Both H₂S and CH₃SH molecules could be adsorbed by coordination via their sulfur atom to the coordinately unsaturated surface cations. This form of adsorption should remain at the surface after removal of physisorbed and H-bound molecules. In fact, after pumping at about 120-140 K small part of absorption in the SH stretching region remains with a spectrum rather different from that of weakly bound molecules. The results of CO adsorption on the samples with pre-adsorbed H₂S demonstrate that essential part of Lewis acid sites is still inaccessible for CO adsorption. However, it is not easy to determine if these sites are occupied by molecular H₂S or by the products of its dissociation. Observation of the bending vibration of the molecular H₂S at about 1183 cm⁻¹ [31] could be helpful, but its intensity is too low, and this band was observed for the studied metal oxides at 1175-1163 cm⁻¹ only at highest coverage by weakly bound H₂S. The adsorption mode of CH₃SH is easier to determine since simultaneous observation of the bands of SH and CH vibrations in the spectra of CH₃SH adsorbed on titania or alumina at low temperatures enable us to conclude that at least in these cases, some molecules are still not dissociated. We suppose that this form of adsorption takes place at low temperature as well for H₂S on all the three metal oxides until the dissociation occurs.

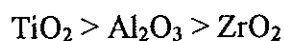
The most direct evidence for H₂S dissociation is the appearance of the OH bands or their enhanced intensities after adsorption. Such a dissociation was established for Al₂O₃ pretreated at 1070 K, ZrO₂ and TiO₂ even after H₂S adsorption at 120 K. New OH bands were seen after CH₃SH adsorption at 300 K on TiO₂. On the three metal oxides, the OH bands that arise due to dissociation are the same that could be observed in the spectra of pure oxides, however not any of them, but only the most low-frequency bands. According to [33-35], these bands correspond to the groups bound to the highest number of metal atoms and could be formed by the proton attachment to the coordinately unsaturated surface oxygen atoms.

When H₂S is adsorbed at 300 K, a band appears at about 1620 cm⁻¹ for Al₂O₃, 1614 cm⁻¹ for TiO₂ and 1590 cm⁻¹ for ZrO₂. It is assignable to the bending mode of adsorbed H₂O and is always accompanied by a strong broad absorption band of OH stretching vibrations with the maximum at about 3300 cm⁻¹. For zirconia, these changes occur already at 120 K showing that at this temperature proton mobility is high enough for OH group recombination. Until water is formed, H₂S adsorption at 120 K is somewhat reversible and the spectrum of initial surface OH groups could be at least partially restored. However, if the above adsorbed water bands appear, subsequent evacuation does not lead any more to the appearance of the high-frequency OH bands. This could be explained taking into account the basic character of the OH groups bound to one metal atom [32]. Apparently, water formation occurs as a result of proton transfer via unshared electron pairs of these OH groups:

$$M + M-OH + H_2S \rightarrow M-SH + M + H_2O$$

2 - Acidic properties of pure metal oxide

On bare silica, CO only interacts by H-bond whereas on the three other oxides, CO also coordinates. In the same way, silica only interacts by H-bond with DMP. Conversely, on alumina, titania and zirconia samples, DMP interacts both by coordination and by H-bond whereas protonation is mainly observed on alumina and titania. Although trends are quite similar for these three oxides, some differences can be noted as for shape, frequencies and intensities of the bands. The ν_8 frequencies of DMPH^+ bands were higher for alumina (ca. 1655 and 1630 cm^{-1}) than for TiO_2 (ca. 1645 and 1626 cm^{-1}) while relative intensity of ν_{8a} and ν_{8b} remains the same for these two oxides. The total intensity of these two bands DMPH^+ is reported in Table 1. It varies according to the following ranking :



As for coordinated DMP species, some differences can also be noted. The ν_{8a} wavenumber is higher on Al_2O_3 (ca. 1615 cm^{-1}) than on TiO_2 and ZrO_2 (ca. 1610 cm^{-1}), this is related to the higher acidic strength of Lewis acid sites of alumina than those of titania or zirconia in agreement with results already reported using pyridine as probe molecule [20]. Comparison between intensity of bands characterizing coordinated species on the various oxides is difficult to assess since ν_{8a} band is only present as a shoulder on TiO_2 and ZrO_2 and due to ν_{8b} band which is common to coordination and to weakly interacting DMP species.

3- Acidic properties of metal oxides after H_2S or CH_3SH adsorption

On silica, H_2S and CH_3SH adsorption only leads to a decrease of the number of CO or DMP interacting by H-bond. This was expected from the weak interaction of H_2S or CH_3SH with SiO_2 and indicate that these H-bonds cannot be displaced by CO or even DMP molecules. However, the higher frequency shift of OH-groups due to CO adsorption which is observed if some H_2S is further adsorbed can be related to the increased acidity of silanol groups which is evidence in presence of additional H_2S .

Conversely, on the three other oxides, H_2S and CH_3SH adsorption give rise to strong modifications of the acidic properties. CO and DMP adsorption demonstrate the increase of Brönsted acidity after dissociative adsorption of H_2S on alumina, titania and zirconia. The absence of any changes in the SH stretching region after CO or DMP adsorption points out the extremely low proton-donating ability of the SH groups produced by H_2S dissociation, as well as of molecularly adsorbed H_2S , either H-bound to the surface OH groups or coordinated to

surface Lewis acid sites. Enhanced acidity could naturally be associated with the formation of acidic OH groups produced by H₂S dissociation, that manifests itself in the increased amount of hydrogen bound CO and protonated DMP species.

The question which arises is do newly created OH groups present the same acid strength than initial OH groups. Indeed, presence of adsorbed acids or bases can affect the acidity of surrounding surface sites by electron density displacement or via surface relaxation and displacement of surface ions [36]. This phenomenon was illustrated in the literature by the enhancement of the Lewis acidity due to sulphate ions [37]. In our case, the wavenumber of the CO stretching vibration in the H-bond complexes is almost the same after H₂S treatment. However, the unchanged $\nu(\text{CO})$ band position does not enable us to state clearly about proton acidity variation due to the low sensitivity of CO stretching vibration towards weak differences in acidity. On alumina the wavenumber of the H-bound CO is observed at slightly higher wavenumbers ($\sim +3 \text{ cm}^{-1}$) in presence of H₂S, both for complete coverage or almost zero coverage of CO. As a matter of fact, shift of OH group wavenumber by CO is more pronounced after H₂S adsorption. On alumina activated at 770 K, the maximum of the perturbed band is observed at 3520 cm^{-1} instead of 3610 cm^{-1} before H₂S adsorption. On TiO₂ and on ZrO₂, enhancement of the shift exists but is less pronounced. Nevertheless, the extent of the CO hydroxyl group perturbation observed after H₂S adsorption is still situated in the limit of the highest OH group perturbation observed before H₂S adsorption for each metal oxide. Therefore, this likely indicates that the newly created OH groups correspond to the most acidic OH groups of the considered metal oxide. This assumption is in agreement with the $\nu(\text{OH})$ value of the created hydroxyl groups. As for remaining Lewis acid sites after H₂S adsorption, their strength is not modified by adsorbed hydrogen sulfide.

From CO adsorption experiments, it appears that the strength of the acidic OH groups created by H₂S or CH₃SH dissociation is not affected by the presence of surface sulfur species, such as adsorbed SH⁻ or S²⁻ ions.

From DMP adsorption, we could expected to measure the number of acidic OH groups created by H₂S or CH₃SH dissociation on the various oxides. However, quantitative analysis of data obtained from DMP adsorption call for some prerequisites. Indeed, adsorption of H₂S and CH₃SH leads to water formation on the three metal oxides. This latter gives rise to appearance of a $\delta(\text{H}_2\text{O})$ vibration band whose wavenumber is very close from the characteristic vibrations of DMPH⁺. Thus, this could lead to an overestimation of the number of created DMPH⁺ species. However, we could check that the area of the $\delta(\text{H}_2\text{O})$ band is negligible compared to the increase

in the $\nu_{8\text{DMPH}^+}$ massif intensity whatever the amount of adsorbed H_2S or CH_3SH and the metal oxide.

In a first step, molecular absorption coefficient of the massif corresponding to $\nu_{8\text{aDMPH}^+}$ and $\nu_{8\text{bDMPH}^+}$ vibration was determined assuming that it is constant whatever the oxide. The molar extinction coefficient of the DMPH^+ massif was determined by adsorbing small known doses of DMP on a HY zeolite since on this sample, all adsorbed DMP species were protonated. The measured value was :

$$\epsilon_{\nu_8\text{DMPH}^+} = 17.1 \pm 2.5 \text{ cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$$

Measurements of the increase in the intensities of the $\nu_{8\text{DMPH}^+}$ massif obtained after introduction of each H_2S dose as well as after evacuation at 298 K allows us to determine the evolution of the number of created Brönsted acid sites able to protonate DMP. These variations are reported on figure 10 and the main values obtained are presented in Table 1.

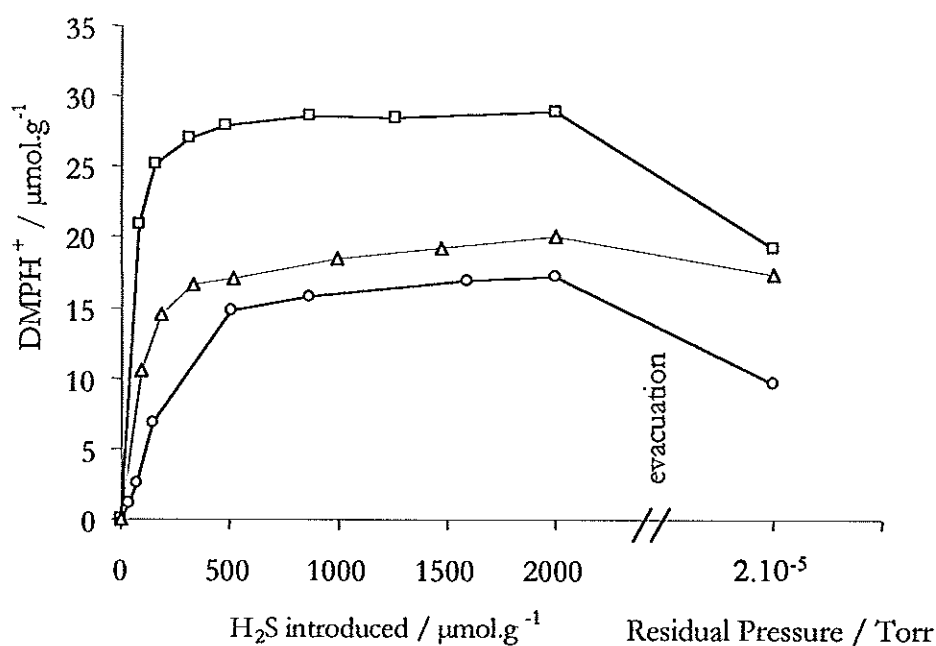
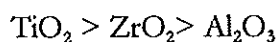


Figure 10 : Evolution of the number of protonated DMP species as a function of the quantity of introduced H_2S . (Δ) Al_2O_3 ; (\circ) ZrO_2 ; (\square) TiO_2 (ex-propylate).

On the three metal oxides, H_2S adsorption leads, up to 300-500 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, to a strong increase in the number of DMPH^+ . For further doses, the amount of detected Brönsted acid sites stabilized and decreased after evacuation at 298 K. Initial slopes of the curves obtained before saturation correspond for each metal oxide to the efficiency of H_2S adsorption towards DMP protonation, that is the fraction of adsorbed H_2S giving rise to DMP protonation. The values are comprised between 20% and 4% depending on the oxide (Table 1). Therefore, only a weak

fraction of the H₂S introduced leads to DMP protonation. Under an equilibrium pressure of 5 Torr of H₂S (DMPH⁺(5 Torr)) as well as after H₂S evacuation at room temperature (DMPH⁺(evac.)), the amount of Brønsted acid sites created per gram of catalyst follows the same ranking as before H₂S introduction (Table 1). However, if specific area of each oxide is taken into account, an inversion occurs between ZrO₂ and Al₂O₃ after H₂S adsorption (Table 1 – values in brackets). The ranking becomes:



Upon evacuation at RT, the amount of DMPH⁺ species decreases on the three metal oxides. The rates (R) of decrease of these species are also reported in Table 1.

Addition of CH₃SH instead of H₂S gives rise to almost the same features. The amount of created acid sites follows the same ranking as for H₂S adsorption although the number of created Brønsted acid sites is less important with respect to H₂S.

Table 1: Amounts of DMPH⁺ on metal oxides upon H₂S and CH₃SH adsorption

DMP adsorption		Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
			(ex-propylate)	
On pure oxide	DMPH ⁺ ^a	5.7 (0.4)	7.1 (5.9)	0.3 (0.2)
In presence of H ₂ S	Efficiency ^b	0.10	0.20	0.04
	DMPH ⁺ (5 Torr) ^c	20.1 (5.4)	28.9 (23.9)	17.2 (12.4)
	R ^d	-0.10	-0.33	-0.44
In presence of CH ₃ SH	Efficiency ^b	0.08	0.10	0.02
	DMPH ⁺ (5 Torr) ^c	5.9 (1.6)	6.8 (5.6)	2.2 (1.6)
	R ^d	-0.27	-0.16	-0.59

^a Number of DMPH⁺ species in μmol.g⁻¹. Data in brackets : in 10¹² molecules.cm⁻²

^b Efficiency = ratio of the number of DMPH⁺ species formed on the number of H₂S introduced

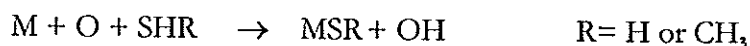
^c Number of created DMPH⁺ species in μmol.g⁻¹. Data in brackets : in 10¹² molecules.cm⁻²

^d R = [DMPH⁺(evac.) - DMPH⁺(5 Torr)] / DMPH⁺(5 Torr)

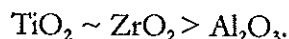
4- Relationship between acid-base properties of the bare oxide surface and Brønsted acidity creation.

Surface of metal oxides is composed of complex distributions of hydroxyls and acid-base Lewis pairs which depend on the activation temperature. Surface models attempting to describe them are usually built considering the progressive dehydroxylation of the surface. The reaction

occurring between a basic hydroxyl group and an acidic one gives rise to the formation of a water molecule and a Lewis pair [4]. Dehydroxylation is a reversible process and upon water adsorption, initial hydroxyls are restored. A similar process is expected to occur upon H₂S (or CH₃SH) adsorption. Dissociative adsorption of these molecules should lead to the formation of an acidic hydroxyl group and of a sulfidryl (or a thiolate) species bound to the Lewis acid site, such as:



Consequently, any meaningful interpretation of the present results has to consider the acidic and basic Lewis properties of the bare surface. This has been investigated in previous studies [20,38]. Pyridine adsorption shows that among the studied oxides, Al₂O₃ presents the strongest Lewis acid sites whereas they are the weakest on ZrO₂. This is also confirmed in the present study from DMP adsorption. Moreover, pyridine adsorption indicates that the number of Lewis acid sites per square meter is higher on TiO₂ and ZrO₂ than on Al₂O₃. Assuming one Lewis pair per Lewis acid site, the ranking of the number of acid-base pairs present on the various metal oxides surface should be:



At least, strength of Lewis basic centers can be assessed from CO₂ adsorption experiments [38]. CO₂ adsorption on ZrO₂ leads to the formation of much more carbonate species than on TiO₂ [39] although the number of Lewis pairs should be close on these two oxides. On Al₂O₃, almost no carbonate species are formed by CO₂ adsorption [40]. This indicates that the increase of the superficial oxygen atom basicity is the highest on zirconia and the lowest on alumina.

Table 2: Acid-base properties of the considered oxides determined from previous molecules adsorption studies [20, 39]

Amount of acid-base pairs sites (per square meter)	TiO ₂ ~ZrO ₂ >Al ₂ O ₃
Lewis acid strength	Al ₂ O ₃ >TiO ₂ ~ZrO ₂
Oxygen basicity	ZrO ₂ >>TiO ₂ >Al ₂ O ₃

Surface properties of the activated oxides should allow giving an account of the modifications of the bare surface by H₂S and CH₃SH adsorption at low coverage. Comparison of the various oxides shows that, at once for H₂S and CH₃SH, the number of created acid sites per unit surface area is minimum on Al₂O₃ (Table 1) in agreement with its lower number of Lewis

pairs (Table 2). Conversely, this number is much more important on TiO_2 than on ZrO_2 whereas their number of Lewis pair are close. However, the basicity of the oxygen is higher on zirconia than on titania. This suggests that acidity of the hydroxyl groups created by H_2S (or CH_3SH) dissociation is counterbalanced by basicity of the oxygen atoms of the Lewis pairs. Therefore, the higher the oxygen basicity, the lower the hydroxyl group acidity. For a given oxide, surface oxygen atoms present various coordination numbers that should give rise to a distribution of their basic properties. Consequently, H_2S dissociation should lead to formation of acidic sites of various strengths. In the case of zirconia, the majority of them should be not enough acidic to protonate DMP. This is also in agreement with the very low value of the efficiency of H_2S towards DMP protonation reported in Table 1 for zirconia.

Strength of the created acid sites can also be assessed through the decrease in the number of DMPH^+ by evacuation at 298 K (Table 1). The stronger the decrease, the weaker the Bronsted acidity. In this way, acid strength of the created sites is always lower on ZrO_2 in agreement with our previous conclusion that the strength of the created Bronsted acidic sites follows a reverse order with respect to surface O^{2-} basicity (Table 2).

Comparison of H_2S and CH_3SH adsorption on each oxide shows that, in the case of undissociative adsorption, H_2S interacts less strongly with the acidic OH groups and therefore, leads to a smaller poisoning of the acidic sites of the oxide. This is in good agreement with lower basicity of H_2S than CH_3SH . Moreover, Table 1 provides evidence for the lower number of Bronsted acid sites created by CH_3SH adsorption than by H_2S . Lower acidity of CH_3SH with respect to H_2S can explain this difference. Indeed, for a given oxide, the more acidic the adsorbate, the easier the dissociation, the higher the number of created sites.

CONCLUSIONS

This IR study provides evidence for the change of acidic properties of silica, alumina, titania and zirconia by adsorbing H_2S or CH_3SH . Adsorption modes depend on the considered oxides and on the adsorbate amount.

On silica, H_2S or CH_3SH only interact by hydrogen bonding. However, for high coverages, H_2S or CH_3SH interact both with hydrogen and oxygen atoms of silanol groups leading to an increase of the OH group acidity. For alumina, titania and zirconia, the first molecules of H_2S or CH_3SH coordinate or adsorb dissociatively, while supplementary molecules interact by hydrogen bonding. Dissociative adsorption leads to the creation of supplementary acidic OH groups while larger quantity of adsorbate interacts by H-bond with the initial and newly created OH groups and leads to a poisoning of Brønsted acidity.

Quantitative analysis of Brönsted acid site creation points out that the number and the strength of the created sites not only depend on the quantity of introduced adsorbate but also on the couple adsorbate/oxide. For a given oxide, the number of created Brönsted acid sites follows the same ranking than the adsorbate acidity constant. For a given adsorbate, the number and the strength of created Brönsted acid sites result from a balance between the number of acid-base pairs and of the strength of the Brönsted basicity of the considered oxide. From these results, we can conclude that creation of Brönsted acid sites should be maximum by adsorbing an acidic molecule on an oxide surface which presents a large number of acid-base pairs with a low oxygen basicity.

REFERENCES

1. Van Gestel, J. ; Finot, L. ; Leglise, J. ; Duchet, J.C. *Bull Soc. Belg.* **1995**, 4-5, 189.
2. Petit, C. ; Maugé, F. and Lavalley, J.C., *Stud. Surf. Sci.*, Elsevier Science B. V. G.F.Froment, B.Delmon and P.Grange editors, **1997**, 106, 157.
3. Travert, A., Maugé, F., *Stud. Surf. Sci.*, Elsevier Science B. V. G.F.Froment, B.Delmon and P.Grange editors. **1999**, 127, 269
4. Ziolek, M. ; Kujawa, J. ; Saur, O. ; Lavalley, J.C. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1995**, 97, 49
5. Hosotsubo, T. ; Sugioka, M., Aomura, K. *Bull. Fac. Eng. Hokkaido Univ.* **1981**, N 102.
6. Saur, O. ; Chevreau, T. ; Lamotte, J. ; Travert, J.; Lavalley, J.C. *Chem. Soc. Faraday Trans I* **1987**, 77, 427.
7. Okamoto, Y. ; Oh-Hara, M. ; Maezawa, A. ; Imanaka, T. ; Teranishi, S. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2396.
8. Datta, A. ; Carvell, R.G. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 450.
9. Deo, A.V. ; Dalla Lana, I.G. *J. Catal.* **1971**, 21, 270
10. Slager, T.L.; Amberg, C.H. *Canadian Journal of Chemistry* **1972**, 50, 3416
- 11a. Desyatov, I.V. ; Paukshtis, E.A. ; Mashkina, A.V. *React. Kinet.Catal. Lett.* **1990**, 41, No.1, 85
- 11b. Desyatov, I.V. ; Paukshtis, E.A. ; Mashkina, A.V. *React. Kinet.Catal. Lett.* **1990**, 41, No.1, 161-165
- 11c. Desyatov, I.V.; Yakovleva, V.N.; Mashkina, A.V. *React. Kinet.Catal. Lett.* **1990**, 41, No.1, 97-102.
12. Mayer, C. ; Bastick, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974** N1-2, 59-64.
13. Mayer C.; Bastick, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1978**, , N9-10, part 1, 359-362

14. Saussey, H. ; Saur, O. ; Lavalley, J.C. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 261
- 15 Beck, D.D. ; White, J.M. ; Ratcliffe, C.T. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3137
- 16 Ziolek, M. ; Saur, O. ; Lamotte, J. ; Lavalley, J.C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1029
- 17 Ziolek, M. ; Kujawa, J. ; Saur, O. ; Lavalley, J.C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9761
- 18 Zaki, M.I. ; Vielhaber, B. ; Knozinger, H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, No.14, 3176
- 19 Cairon, O. ; Chevreau, T. ; Lavalley, J.C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3039
- 20 Lahousse, C. ; Aboulayt, A. ; Maugé, F. ; Bachelier, J. ; Lavalley, J.C. *J. Mol. Catal.* **1993**, *84*, 283.
- 21 Jacobs, P.A. ; Heylen, C.F. *J. Catal.* **1974**, *34*, 267.
- 22 Mattulewicz, E.R.A. ; Kerkhof, F.P.J.M. ; Mouljin, L.A. and Reitsma H.J. *J. Colloid. Interface Chem.* **1980**, *77*, 110
- 23 Corma, A. ; Rodella, C. and Fornest, V. *J. Catal.* **1984**, *88*, 374.
- 24 Babaeva, M.A., Bystrov, D.S., Kovalgin, A.Yu., Tsyganenko., A.A., *J.Catal.* **123** (1990) 396.
- 25 Burneau, A. ; Gallas, J.P., In *The surface Properties of Silicas* (ed. A.P. Legrand), John Wiley, Chichester, **1998**, 147.
- 26 Bulanin, K.M. ; Alexeev, A.V. ; Bystrov, D.S. ; Lavalley, J.C. ; Tsyganenko, A.A., *J. Phys.Chem.* **1994**, *98*, 5100-5103.
- 27 Mariey, L. ; Lamotte, J., Hoggan, P. ; Lavalley, J.C. ; Bulanin, K.M. ; Tsyganenko, A.A., *Chem. Lett.* **1997**, 835-836.
28. Manoilova, O.V. ; Lavalley, J.C. ; Tsyganenko, N.M. ; Tsyganenko, A.A. *Langmuir*, **1998**, *14*, 5813-5820.
- 29 in *“Chimie Organique”*, ed. Brown, E., McGraw Hill, 1985, Vol.1
- 30 Zaki, M.I.; Knozinger, H., *Matter. Chem. Phys.* **1987**, *17*, 201.
- 31 Nakamoto, K., in *«IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds»*, ed. A Wiley-interscience publication, J.Wiley & Sons, p.115.
- 32 Knozinger, H. ; Ratnasamy, P., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, *17*, 31.
- 33 Peri, J.B., *J. Phys. Chem.* **1965.**, *69*, 220.
- 34 Tsyganenko, A.A. ; Filiminov, V.N., *Spectrosc. Lett.* **1972**, *5*, 477
- 35 Tsyganenko, A.A. ; Filiminov, V.N. *J.Mol. Struct.*, **1973**, *19*, 579
- 36 Tsyganenko, A.A. *Opt.Spectr.*,**1997**,*83*, No4, 547
- 37 Escalona Platero, E., Peñaroya Mentrut, M., Otero Orean, C. *Catal.Lett.*, **1995**, *30*, 31.
- 38 Lahousse, C.; Maugé, F., Bachelier, J., Lavalley, J.C., *J.Chem.Soc.Farad.Trans.* **1995**,*91*(17), 2907
- 39 Morterra, C., Orto, L., *Mater.Chem.Phys.* **1990**, *24*, 247

CHAPITRE 3

Caractérisation d'une série de catalyseurs Mo/Al₂O₃ à teneur variable en molybdène par adsorption de CO.

I - Introduction

Nous avons souligné précédemment l'importance de la caractérisation des lacunes anioniques (sites CUS) présentes sur la phase sulfure de catalyseurs d'hydrotraitement. Ces lacunes anioniques sont détectables par chimisorption de molécules sondes.

L'adsorption du monoxyde de carbone à basse température suivie par spectroscopie infrarouge est un outil de choix pour la caractérisation de ces sites CUS. Cependant, bien que cette technique ait permis d'établir qualitativement des relations structure - activité pour des catalyseurs d'hydrotraitement non promus ou promus, aucune étude à notre connaissance n'a permis de comparer le nombre de sites CUS de la phase sulfure mesuré par chimisorption de CO (ou d'autres molécules sondes) avec des données obtenues à partir d'autres méthodes de caractérisation. Il est donc particulièrement intéressant de valider l'aspect quantitatif de cette technique.

Dans un travail récent mené à l'IFP [1], Da Silva a étudié l'influence de la morphologie des particules de molybdène supportées sur alumine sur l'activité et la sélectivité de catalyseurs Mo/Al₂O₃ dans des réactions d'hydrotraitement. Pour cela, une série de catalyseurs Mo/Al₂O₃ à teneur variable a été préparée. La caractérisation de ces catalyseurs par microscopie électronique a permis de déterminer la distribution en taille des particules de molybdène supportées sur ces catalyseurs. La distribution des atomes de molybdène au sein de la phase sulfure (bords, coins, plan basal) a pu être calculée à partir d'un modèle géométrique [2]. La confrontation de ces résultats avec des tests catalytiques effectués sous pression s'est révélée remarquable et montre que les sites localisés sur les bords des feuillets de MoS₂ sont les sites actifs pour les réactions étudiées.

Dans l'étude présentée ici, cette même série de catalyseurs sera caractérisée par spectroscopie infrarouge. Dans un premier temps, les informations obtenues à partir des spectres des catalyseurs sous forme oxyde et sulfure seront discutées. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus par adsorption de CO à basse température. La confrontation des données issues de cette technique aux résultats obtenus par Pedro Da Silva nous permettra d'évaluer la pertinence des informations fournies par CO.

II - Catalyseurs, mode opératoire.

A – Catalyseurs.

Les catalyseurs ont été synthétisés à l'IFP. Le mode de préparation et la caractérisation détaillée de ces catalyseurs ont été décrites dans [1]. Le tableau suivant regroupe les principales caractéristiques de ces catalyseurs sous forme oxyde.

Tableau 1. Caractéristiques de la série de catalyseurs Mo/Al₂O₃ [1]

Désignation	Teneur massique en Mo %	Surface spécifique / m ² .g ⁻¹
Al ₂ O ₃	0	227
Mo-1	1.3	228
Mo-4	4.0	225
Mo-9	9.3	208
Mo-12	12.0	197
Mo-17	17.3	178
Mo-22	22	168

B – Sulfuration.

La procédure d'activation employée comprend une montée en température à 350°C en 45 minutes sous évacuation sous vide secondaire, suivie d'un palier d'une heure à la même température. Cette évacuation est suivie de trois sulfurations statiques au contact d'un mélange H₂ + H₂S (15 % vol.) à 350°C pendant 1 heure, 12 heures et 2 heures. Chaque sulfuration est suivie par une évacuation sous vide secondaire à la même température (jusqu'à 10⁻⁵ Torr environ), la dernière évacuation est prolongée jusqu'à atteindre une pression résiduelle de 5.10⁻⁶ Torr.

C - Adsorption de CO

Une fois de retour à la température ambiante, une faible pression d'hélium (0.5 Torr) est introduite dans la cellule afin d'établir l'homogénéité thermique à basse température. La température est alors abaissée jusqu'à 100 K environ. Le CO est introduit par petites doses dans la cellule jusqu'à saturation du catalyseur. La cellule est ensuite rapidement évacuée à basse température de façon à établir une pression de CO de 1 Torr à l'équilibre. La cellule est finalement évacuée (2.10⁻⁵ Torr).

Les spectres sont enregistrés après chacune des étapes précédemment décrites sur un spectromètre Nicolet 60SX avec une résolution de 4 cm⁻¹ en 256 accumulations.

III - Résultats

A - Caractérisation des catalyseurs sous forme oxyde.

Les spectres des catalyseurs traités sous vide secondaire à 350°C sont représentés sur la Figure 1 (région des groupements hydroxyles).

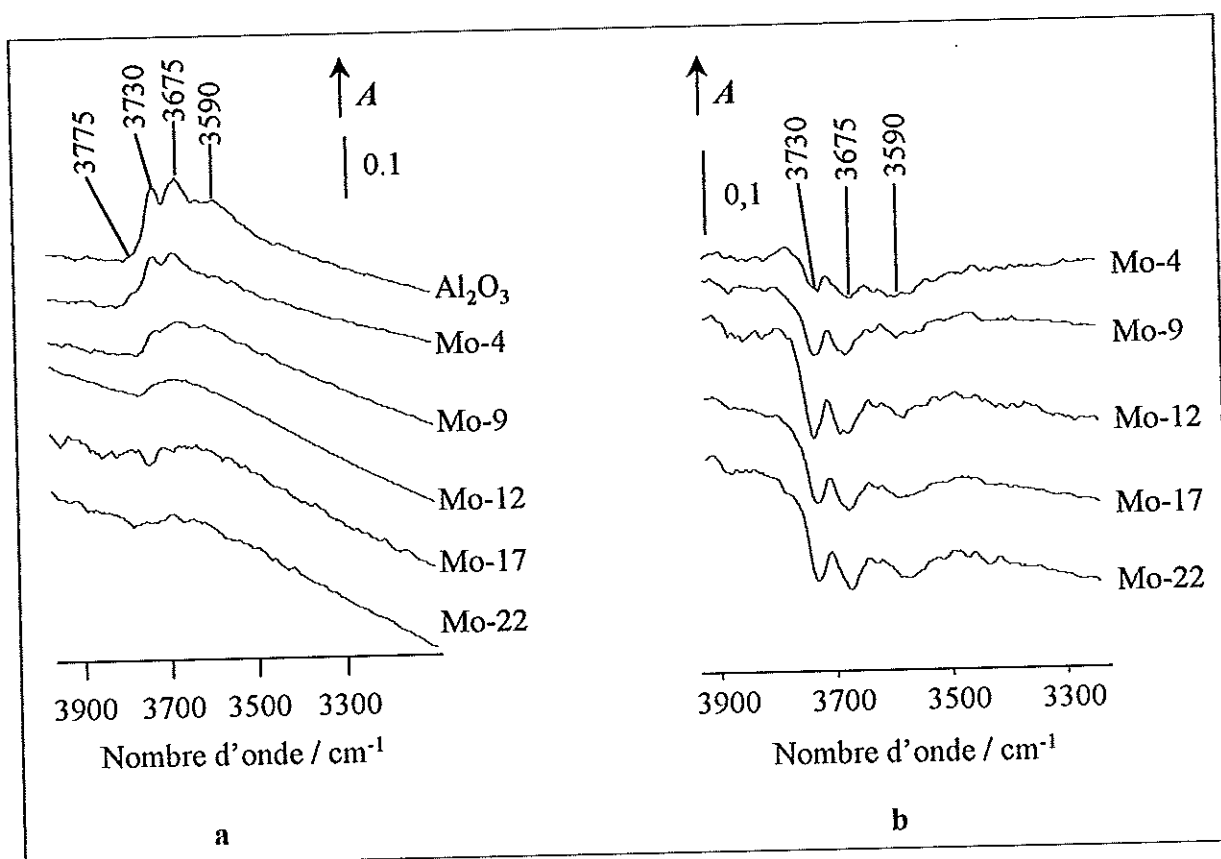


Figure 1 : Spectres des catalyseurs Mo/Al₂O₃ après dégazage à 350°C dans la région des groupements hydroxyles. **a** : spectres directs. **b** : spectres différences : spectres des catalyseur Mo/Al₂O₃ moins spectre de Al₂O₃.

Dans la zone 3800 – 3500 cm⁻¹, l'alumine présente des bandes à ca.3775, 3730, 3675, et 3590 cm⁻¹ correspondant aux différents types d'hydroxyles présents à la surface. L'ajout de molybdène entraîne une diminution de l'intensité de ces bandes, d'autant plus importante que la teneur en molybdène augmente (spectres directs figure 1a, spectres différence, figure 1b). Cette observation est en accord avec d'autres études par spectroscopie infrarouge [3, 4]. La diminution du nombre d'hydroxyles sur le support serait due à la formation de liaisons Al-O-Mo au détriment des liaisons Al-O-H du support [3]. Aucune bande correspondant à de nouveaux groupements

hydroxyles (par exemple Mo-OH) n'apparaît clairement. Ceci n'exclut pas l'existence de tels hydroxyles. Sur des oxydes de molybdène massifs, ces hydroxyles sont observés à ca. 3650 cm^{-1} [5]. Dans le cas présent, l'apparition de ces groupements hydroxyles pourrait être masquée par la diminution importante de l'intensité du massif $\nu(\text{OH})$ du support. On note que, même pour de très fortes teneurs en molybdène, des groupements hydroxyles sont toujours présents à la surface. Ceci pourrait indiquer que les espèces Mo ne recouvrent pas totalement la surface de l'alumine, en accord avec d'autres études par spectroscopie infrarouge [3] ou RMN [6]. Là encore, cependant, la présence de groupes Mo-OH contribuant au massif $\nu(\text{OH})$ résiduel ne peut être totalement exclue.

Dans la zone des bas nombres d'ondes (inférieure à ca. 1000 cm^{-1}), l'alumine présente une forte absorption de la lumière IR du fait des vibrations d'élongation $\nu(\text{Al-O})$ du réseau.

Les catalyseurs Mo/ Al_2O_3 présentent en outre une bande d'absorption à 1000 cm^{-1} . Cette bande est particulièrement visible sur les spectres de différence présentés sur la figure 2 ci-après. La fréquence de cette bande est la même quelle que soit la teneur en molybdène.

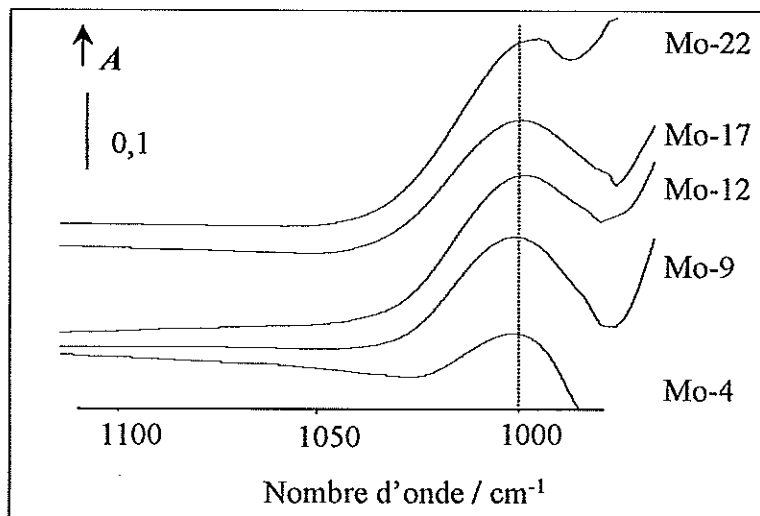


Figure 2 : Spectres différence des catalyseurs Mo/ Al_2O_3 après dégazage à 350°C (spectre du catalyseur moins spectre du support).

Deux types de vibration sont susceptibles de donner lieu à une bande de vibration dans cette zone, (i) les vibrations d'élongation $\nu(\text{Al-O})$ de surface et (ii) les vibrations d'élongation $\nu(\text{Mo=O})$.

L'alumine, dans certaines conditions, est susceptible de développer une bande d'absorption dans cette zone correspondant à des vibrations d'élongation Al-O de surface [7]. Cependant, la présence d'espèces adsorbées ou, comme nous le verrons plus loin, d'une phase supportée tend à

diminuer l'intensité de cette bande. Cette hypothèse ne permet donc pas d'expliquer la présence de cette bande dans le cas des catalyseurs Mo/Al₂O₃.

La seconde hypothèse est de loin la plus probable. La vibration d'élongation de la liaison terminale Mo=O est attendue dans cette gamme spectrale. La présence de cette bande pour ce type de catalyseurs a très largement été mise en évidence par spectroscopie Raman [8]. De plus, cette bande a déjà été observée par spectroscopie infrarouge dans le cas de phases molybdates déposées sur d'autres supports comme l'oxyde de titane ou la zircone [9, 10].

L'évolution de l'intensité de cette bande en fonction de la teneur en molybdène des catalyseurs étudiés est rapportée sur la figure suivante. Cette linéarité est assez surprenante dans la mesure où la plupart des études par spectroscopie Raman rapportent une variation de la fréquence de vibration $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ avec la teneur en molybdène. Néanmoins, Stencil *et al.* [8] ont montré que cette fréquence de vibration est particulièrement sensible aux traitements subis par le catalyseur. La corrélation entre l'intensité de la bande $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ et la teneur en molybdène ainsi que la fréquence constante de cette bande indiquent que dans nos conditions de traitement, cette vibration est peu sensible à la nature des espèces Mo présentes à la surface de l'alumine.

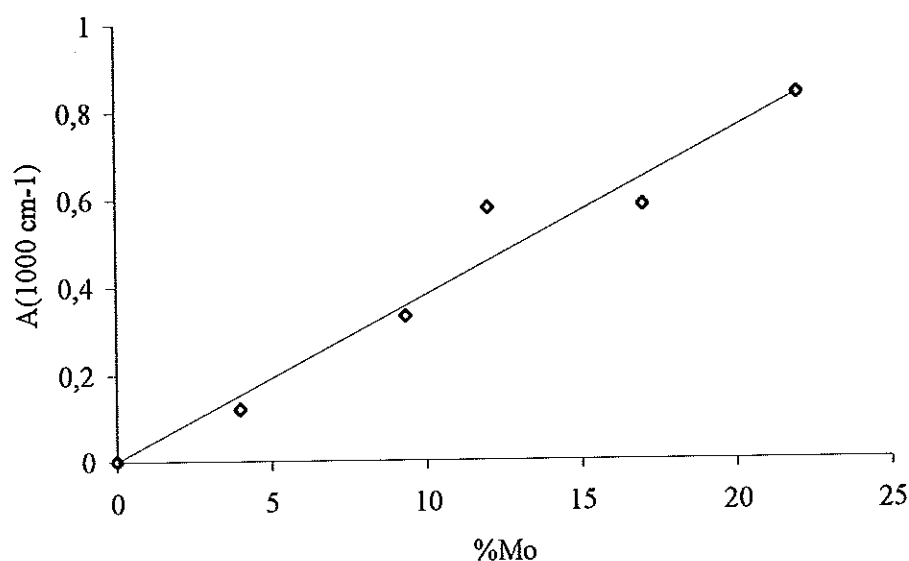


Figure 3 : Evolution de l'intensité de la bande $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ avec la teneur massique en molybdène des catalyseurs Mo/Al₂O₃ après dégazage à 350°C.

B - Caractérisation des catalyseurs sulfurés.

La sulfuration des catalyseurs Mo/Al₂O₃ entraîne une diminution marquée de la transmission du rayonnement IR, notamment dans la zone des hauts nombres d'onde. Cette diminution est d'autant plus importante que la teneur en molybdène est élevée. Elle est due à la diffusion ou à l'absorption de la lumière IR par les particules de molybdène sulfuré. Elle rend particulièrement délicate l'analyse de ces composés par spectroscopie infrarouge, notamment pour les deux catalyseurs les plus chargés, qui contiennent 17% et 22% de molybdène.

1 - Spectres des catalyseurs sulfurés.

a) Groupements hydroxyles

Sur l'alumine, la sulfuration n'a pas modifié significativement la position des bandes de vibration $\nu(\text{OH})$ attribuées aux hydroxyles libres. En revanche, leur intensité a très légèrement diminué au profit de la bande large à ca. 3590 cm⁻¹, indiquant ainsi que la sulfuration entraîne une légère perturbation des hydroxyles du support. Une telle perturbation pourrait être liée à la présence de groupements -SH ou d'anions S²⁻ à la surface de l'alumine sulfurée. La présence de nouveaux hydroxyles créés lors de la sulfuration pourrait également expliquer cette perturbation. Un phénomène similaire est observé sur les catalyseurs Mo/Al₂O₃ les moins chargés.

Les spectres de la région des hydroxyles de l'alumine et du catalyseur Mo-9 sont représentés sur la figure 4.

De même qu'avant sulfuration, le catalyseur Mo-9 présente moins d'hydroxyles libres que l'alumine seule. On note cependant la présence d'une bande large à ca. 3580 cm⁻¹ plus intense sur Mo-9 que sur Al₂O₃, correspondant à des hydroxyles perturbés.

Topsøe et Topsøe ont rapporté l'existence d'une bande large centrée à 3590 cm⁻¹ se développant spécifiquement sur des catalyseurs (Co)Mo/Al₂O₃ sulfurés [4]. Les auteurs attribuent cette bande aux hydroxyles du support interagissant avec des groupements -SH acides de la phase sulfure.

La bande que nous observons pourrait donc résulter d'une interaction des hydroxyles du support avec des groupements -SH. Cependant, d'autres espèces présentes sur la phase sulfure pourraient être impliquées dans cette interaction (anions S²⁻, sites CUS Mo...). L'augmentation d'intensité de la bande à ca. 3580 cm⁻¹ ne constitue donc pas une preuve de l'existence de groupements -SH sur la phase MoS₂.

Notons ici qu'en accord avec toutes les études de caractérisation par spectroscopie infrarouge de catalyseurs sulfures supportés, aucune bande $\nu(\text{SH})$ n'est observable dans la zone $2500 - 2600 \text{ cm}^{-1}$.

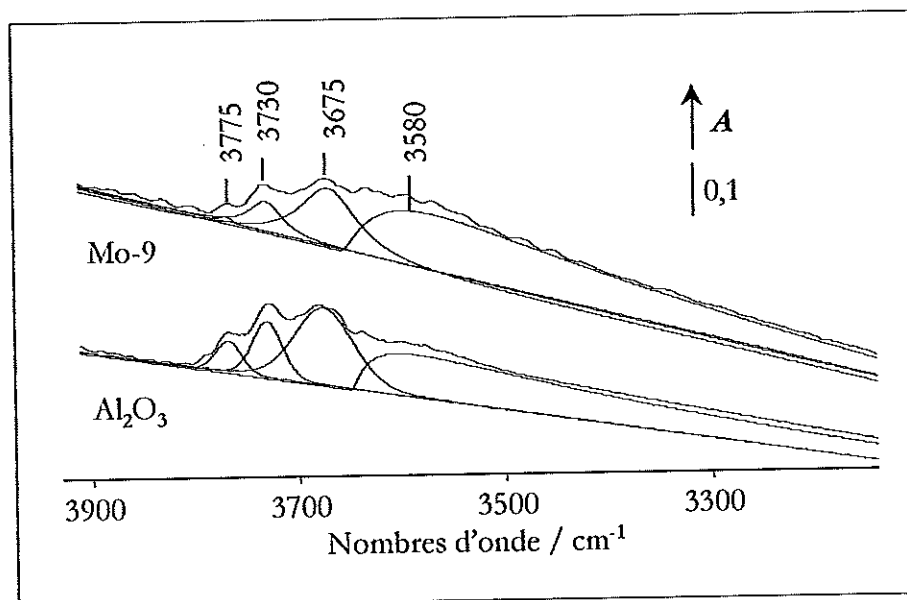


Figure 4: Spectres directs des catalyseurs Al_2O_3 et Mo-9 sulfurés.

b) Liaisons Mo=O

Les spectres des catalyseurs Mo/ Al_2O_3 sulfurés sont représentés sur la figure 5 dans la zone $1100 - 980 \text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du support Al_2O_3 .

Contrairement aux précurseurs oxydes, les catalyseurs Mo/ Al_2O_3 sulfurés ne présentent plus de bande marquée à ca. 1000 cm^{-1} . L'absence de cette bande traduit la transformation des espèces Mo oxydes en sulfure de molybdène et permet un contrôle rapide de la qualité du traitement de sulfuration.

On note en outre la disparition d'une bande à ca. 980 cm^{-1} (absorbance négative sur les spectres différences) pour les catalyseurs Mo-4 à Mo-22. La disparition de cette bande peut être attribuée à la perturbation des liaisons Al-O de surface par la présence de la phase supportée.

Il est à noter que cette absorbance négative ne nous permet pas d'exclure totalement la présence de liaisons Mo=O dont les bandes de vibration pourraient être masquées par la disparition des bandes de vibration de surface $\nu(\text{Al-O})_s$.

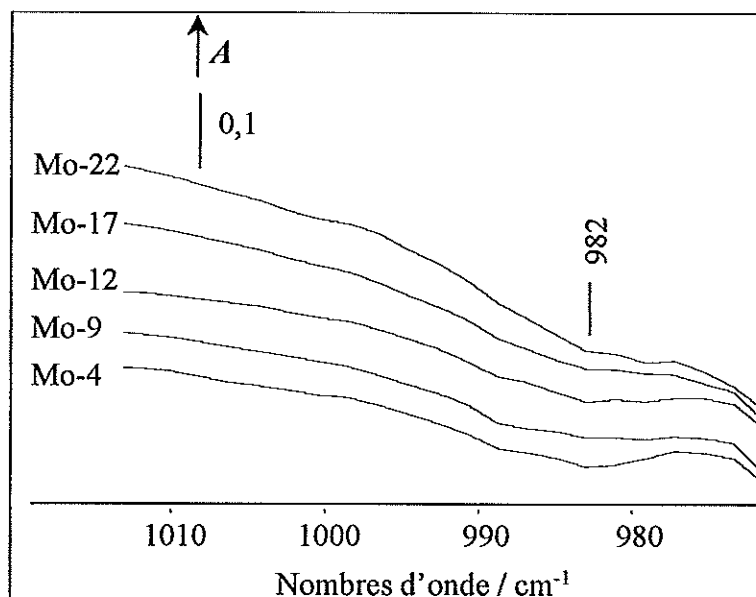


Figure 5 : Spectres différences des catalyseurs Mo/Al₂O₃ sulfurés (spectre du catalyseur moins spectre du support).

2 - Caractérisation des catalyseurs Mo/Al₂O₃ sulfurés par adsorption de CO

a) Caractérisation du support Al₂O₃

La figure 6 représente les spectres de différence obtenus lors de l'adsorption de doses successives de CO sur l'alumine sulfurée. Pour les premières doses de CO introduites, apparaît une bande située vers 2190 cm⁻¹ qui est attribuée à CO coordonné aux sites CUS de l'alumine ainsi qu'une bande située vers 2156 cm⁻¹ attribuée à CO en interaction avec les groupements hydroxyles. Cette dernière interaction donne lieu à une perturbation concomitante des bandes ν(OH) de l'alumine.

Aux taux de couverture en CO élevés (1 Torr de CO à l'équilibre) apparaît un épaulement ν(CO) correspondant à la physisorption : ν(CO) = 2143 cm⁻¹. Nous notons également la présence d'une bande de très faible intensité à ca. 2110 cm⁻¹ due à la contribution de ¹³CO.

Lorsque le taux de couverture en CO augmente, le maximum de la bande initialement située à ca. 2190 cm⁻¹, due à la coordination de CO aux sites acides de Lewis, se déplace vers les bas nombres d'onde.

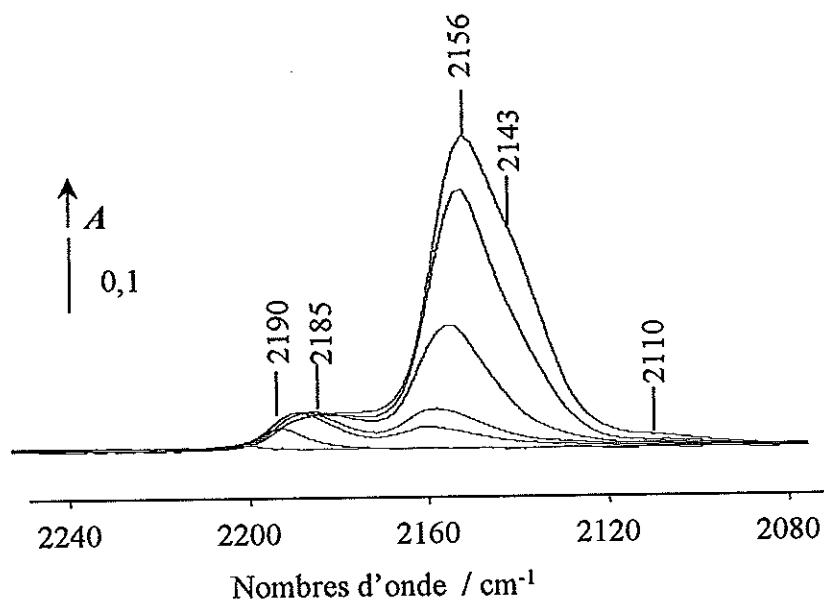


Figure 6 : Spectres différences correspondant à l'adsorption de doses croissantes de CO à 100 K sur Al_2O_3 sulfurée (Spectre après adsorption de CO moins avant adsorption de CO).

Plusieurs phénomènes pourraient être à l'origine de ce déplacement :

1) Les effets statiques, largement discutés dans la littérature [11], entraînent une diminution de la fréquence $\nu(\text{CO})$ lorsque le taux de couverture de la surface en CO augmente. Cette diminution serait due à la combinaison de deux contributions majeures. (i) Du fait de la polarisabilité des liaisons de surface du solide, l'augmentation du nombre de molécules CO adsorbées conduit à une diminution de l'acidité moyenne des sites d'adsorption et donc à un déplacement de la fréquence $\nu(\text{CO})$ vers les bas nombres d'onde. (ii) La présence d'un adsorbat conduit à la relaxation de la surface qui peut également contribuer à la diminution de la fréquence $\nu(\text{CO})$ avec le taux de couverture.

2) L'apparition d'une bande $\nu(\text{CO})$ située vers les bas nombres d'onde (ca. 2170 cm^{-1}) pourrait contribuer au déplacement observé vers les bas nombres d'onde pour les taux de couverture importants en CO. Cette bande traduirait l'existence de sites de Lewis faiblement acides sur Al_2O_3 . Les modèles de surface décrits dans la littérature prévoient une hétérogénéité importante des sites CUS de l'alumine [12, 13]. Des expériences de coadsorption $\text{H}_2\text{S-CO}$, présentées plus loin, permettront de confirmer l'hétérogénéité du massif $\nu(\text{CO})$ correspondant à l'adsorption de CO sur les sites acides de Lewis de l'alumine.

b) Caractérisation des catalyseurs Mo/Al₂O₃

La figure 7 ci-contre regroupe les spectres de différence obtenus lors de l'adsorption à basse température (ca.100 K) de doses croissantes de CO sur les différents catalyseurs Mo/Al₂O₃ étudiés.

Qualitativement, l'adsorption de CO sur ces catalyseurs donne lieu aux mêmes bandes de vibration. Sur tous les catalyseurs, les bandes caractérisant le CO adsorbé sur le support sont présentes. On observe également un massif donnant lieu à une absorption maximale vers 2110 cm⁻¹ et se prolongeant assez loin vers les bas nombres d'onde qui est attribué à CO coordonné aux sites de bord des feuillets de MoS₂.

L'exploitation des spectres ainsi obtenus doit pouvoir nous fournir diverses informations sur la surface des catalyseurs étudiés. La position des bandes $\nu(\text{CO})$ nous renseigne sur le mode d'interaction de la sonde avec le site d'adsorption et leurs intensités fournissent des informations semi-quantitatives ou quantitatives sur les quantités de CO adsorbé sur ces sites et donc sur la quantité de sites disponibles à la surface du catalyseur.

α) Interaction de CO avec le support

i - Analyse qualitative

Sur les catalyseur Mo/Al₂O₃, CO interagit par liaison hydrogène avec les hydroxyles de l'alumine et par coordination sur les sites coordinativement insaturés Al³⁺.

Comme sur le support seul, les bandes correspondant à CO en interaction avec les sites de Lewis de l'alumine (2200 – 2180 cm⁻¹) se déplacent en fréquence selon le taux de couverture en CO. Aussi, la comparaison des spectres obtenus pour les différents catalyseurs est faite à taux de couverture constant en CO, i.e. pour une pression constante de CO à l'équilibre.

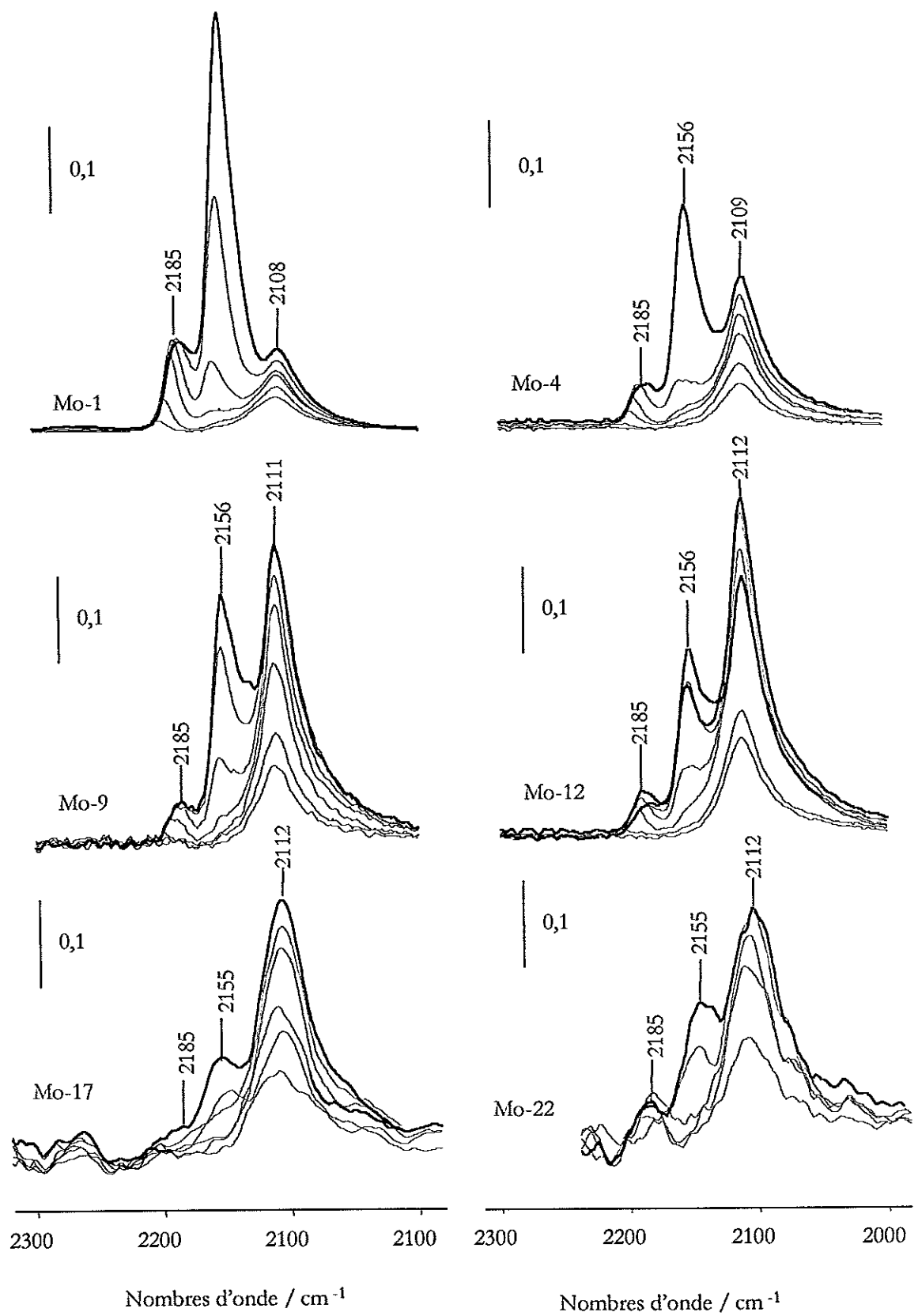


Figure 7 : Spectres différences obtenus lors de l'addition de CO à 100 K sur les catalyseurs Mo-1 à Mo-22 sulfurés (spectres après adsorption de CO moins spectre avant adsorption de CO).

La Figure 8 regroupe les spectres obtenus pour une pression de CO de 1 Torr à l'équilibre avec les catalyseurs étudiés.

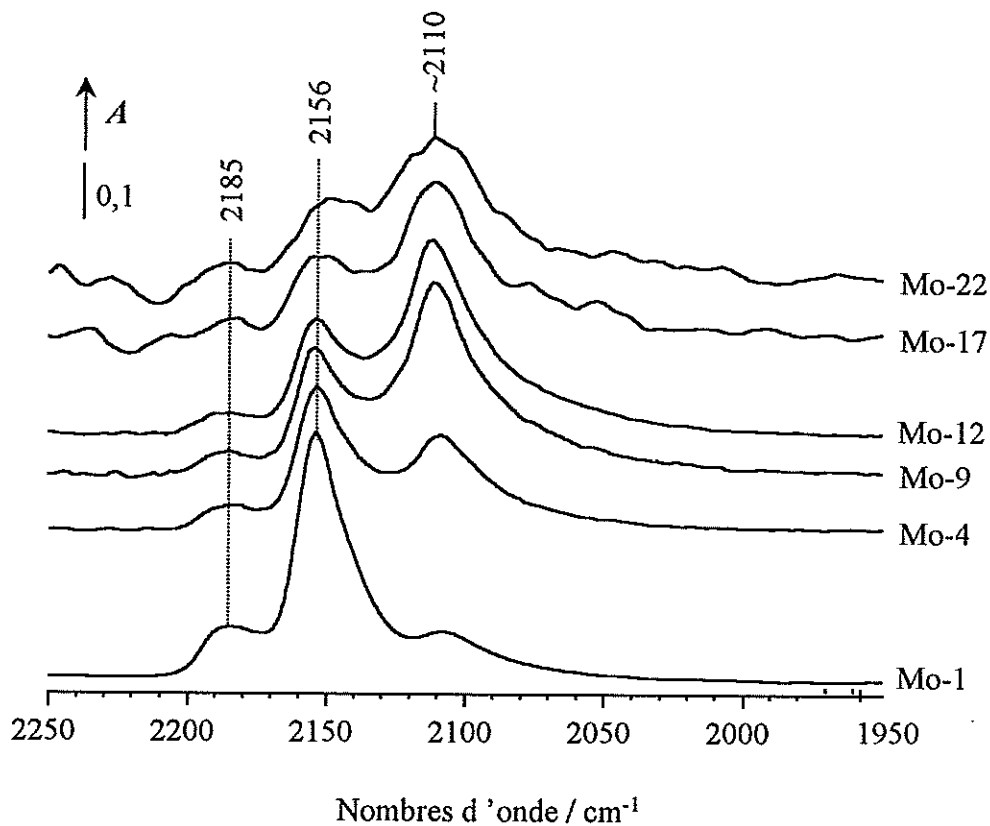


Figure 8 : Spectres différences obtenus pour une pression de CO de 1 Torr à l'équilibre, à $T=100$ K, sur les catalyseurs Mo-1 à Mo-22 sulfurés (spectre en présence de CO moins spectre en l'absence de CO).

Les bandes correspondant à CO en interaction avec le support présentent un maximum d'absorption aux mêmes fréquences (2185 et 2156 cm^{-1}) et ont une largeur à mi-hauteur constante pour Al_2O_3 et les catalyseurs Mo-1 à Mo-12. Ceci indique que la force de l'interaction de CO avec ces sites d'adsorption n'est pas sensiblement modifiée par la présence de la phase sulfure. En d'autres termes, les interactions support - phase sulfure ne semblent pas modifier la force de l'acidité des sites acides de Lewis, ni des hydroxyles du support accessibles à CO en présence d'une phase sulfure. Pour les teneurs en molybdène plus élevées, l'évolution de la largeur à mi-hauteur de ces bandes est difficile à préciser du fait du bruit important des spectres correspondants. Toutefois, le nombre d'onde du CO en interaction avec le support reste inchangé ce qui indique que la force des sites acides du support ne paraît pas modifiée par la présence d'une phase sulfure.

En revanche, l'intensité des bandes correspondant à l'adsorption de CO sur le support diminue avec la teneur en molybdène. Ceci traduit la diminution du nombre de sites acides d'adsorption du support du fait de la présence de la phase sulfure.

ii - Analyse semi-quantitative

Afin d'obtenir une analyse semi-quantitative du nombre de sites accessibles sur le support, les spectres du massif $\nu(\text{CO})$ ont été décomposés pour les différents catalyseurs. Les paramètres utilisés pour ces décomposition (fréquence, largeur à mi-hauteur et forme de bande) ont été fixés et maintenus constants pour tous les catalyseurs et sont rapportés dans le tableau 2 suivant. Un exemple de décomposition est présenté sur la figure 9.

Tableau 2 – Paramètres utilisés pour la décomposition des bandes $\nu(\text{CO})$ des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. $\tilde{\nu}$: fréquence; $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ largeur à mi-hauteur; x_L : fraction de fonction Lorentzienne.

	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} / \text{cm}^{-1}$	x_L
Al^{3+}	$2188,5 \pm 0,5$	$14,5 \pm 0,5$	0,00
Al^{3+}	$2177,0 \pm 1,0$	$10,5 \pm 0,5$	0,00
OH	$2156,0 \pm 1,0$	$16,5 \pm 1,0$	0,20
Physisorption	$2143,5 \pm 1,0$	$22,0 \pm 1,0$	0,55
Mo	$2109,5 \pm 1,5$	$29,0 \pm 1,0$	0,96
Mo	$2075,0 \pm 1,0$	$49,0 \pm 1,0$	0,54

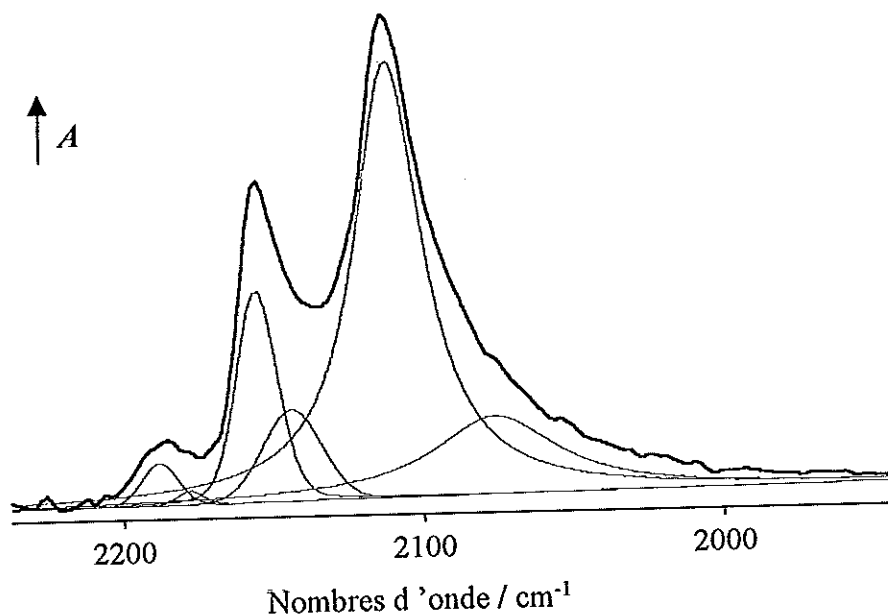


Figure 9 : Décomposition du massif $\nu(\text{CO})$ pour le catalyseur Mo-9. ($P_{\text{CO}} = 1$ Torr à l'équilibre, $T \sim 100$ K).

L'évolution avec la teneur en molybdène des aires totales des bandes correspondant à CO en interaction avec le support est rapportée sur la figure 10. Ces aires diminuent globalement avec la teneur en molybdène, indiquant que le nombre de sites du support accessibles à CO diminue du fait de la couverture du support par la phase sulfure.

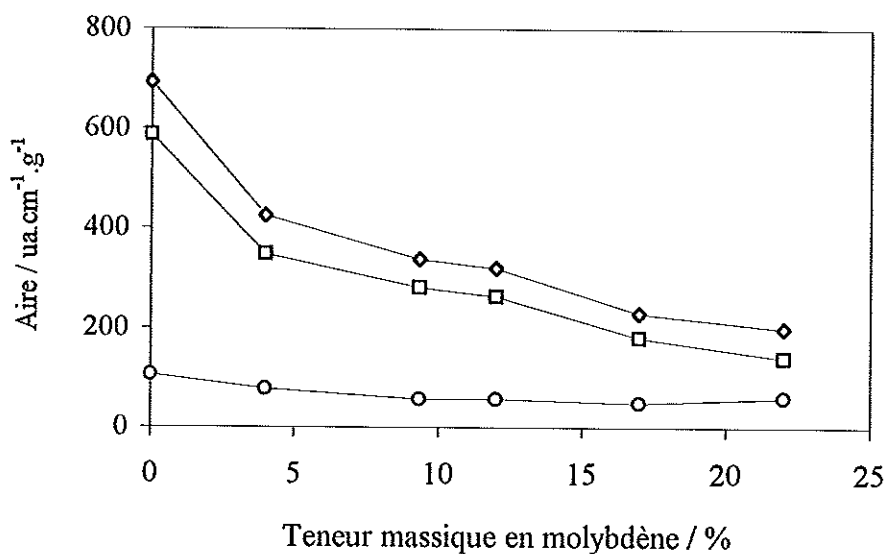


Figure 10 : Evolution des aires des bandes correspondant à CO en interaction avec les sites d'adsorption du support : (○) CUS Al³⁺, (◻) groupements hydroxyles, (◊) CUS Al³⁺ et groupements hydroxyles.

iii - Détermination d'un taux de recouvrement du support par la phase sulfure.

En supposant que les sites d'adsorption de CO et les feuillets de MoS₂ sont répartis de manière homogène sur le support, il est possible d'estimer la fraction des sites d'adsorption de CO sur l'alumine ayant disparu du fait de la présence d'une phase sulfure. Le calcul du taux de recouvrement de l'alumine (θ_{CO}) a été effectué en comparant l'aire totale des bandes correspondant à CO en interaction avec les sites Al³⁺ et les hydroxyles du support des catalyseurs Mo/Al₂O₃ avec l'aire de ces mêmes bandes mesurées sur Al₂O₃.

Le taux de recouvrement de l'alumine par la phase sulfure est donné par :

$$\theta_{CO} = 1 - \frac{A_{CO/support}(Mo/Al_2O_3)}{A_{CO/support}(Al_2O_3) \cdot (1 - 1,67 \cdot x_{Mo})} \quad (\text{Eq. 1})$$

avec :

θ_{CO} : Taux de recouvrement de l'alumine par la phase sulfure du catalyseur Mo/Al₂O₃.

$A_{CO/support}(Al_2O_3)$: Absorbance intégrée des bandes du CO adsorbé pour une pastille de 10 mg d'alumine sulfurée.

$A_{CO/support}(Mo/Al_2O_3)$: Absorbance intégrée des bandes du CO adsorbé sur le support pour une pastille de 10 mg de catalyseur Mo/Al₂O₃ sulfuré.

x_{Mo} : Teneur massique en molybdène. Le facteur $(1 - 1,67 \cdot x_{Mo})$ correspond à la fraction massique d'alumine contenue dans le catalyseur Mo/Al₂O₃ sulfuré.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de l'aire intégrée des bandes correspondant à l'adsorption de CO sur le support, $A_{CO/support}$, ainsi que les taux d'occupation de l'alumine par la phase supportée, θ_{CO} , pour les différents catalyseurs Mo/Al₂O₃.

Comme attendu, le taux de recouvrement du support par la phase MoS₂ ainsi déterminé augmente avec la teneur en molybdène. On constate que même pour une teneur de 4% en molybdène, ce taux de recouvrement est élevé.

Afin de préciser la fiabilité de ces résultats, nous avons confronté les taux de recouvrement calculés à partir de l'adsorption de CO aux taux de recouvrement déterminés par d'autres méthodes.

Tableau 3 – Evolution de l'aire totale des bandes $\nu(CO)$ correspondant à l'adsorption de CO sur le support, et du taux de recouvrement de l'alumine déterminé par adsorption de CO ou par calcul.

Catalyseur	$A_{CO/support} / \text{ua.cm}^{-1}$	$\theta_{CO} / \%$	$\theta_{MoS_2} / \%$
Al ₂ O ₃	6,92	0	0
Mo-4	4,25	34	8
Mo-9	3,37	42	19
Mo-12	3,19	42	23
Mo-17	2,29	53	40
Mo-22	1,98	55	49

iv - Détermination d'un taux de recouvrement à partir d'un modèle géométrique.

Un modèle géométrique simple doit pouvoir nous permettre d'estimer grossièrement le taux de recouvrement de l'alumine par la phase supportée.

En supposant que la totalité du molybdène soit sulfuré sous la forme de feuillets de MoS₂, l'aire totale des plans de base (0001) des particules de MoS₂ contenues dans le catalyseur est donnée par :

$$S_{\text{MoS}_2} = \frac{N_{\text{Mo}} \cdot \sigma_{\text{MoS}_2}}{\bar{n}} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec :

N_{Mo} : Nombre d'atomes de molybdène par gramme de catalyseur, déterminé à partir de la composition massique des catalyseurs (Tableau 1).

\bar{n} : nombre moyen de feuillets MoS₂ par cristallite. Cette valeur a été déterminée par microscopie électronique par Pedro Da Silva [1] et varie de 1,3 à 1,6 selon le catalyseur

σ_{MoS_2} : Aire d'une maille unitaire MoS₂ dans le plan (0001) (cf. Figure 11). Cette aire est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{\text{MoS}_2} = d_{\text{Mo-Mo}}^2 \cdot \sin \frac{\pi}{3} = 8,7 \text{ \AA}^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

où $d_{\text{Mo-Mo}}$ est la distance Mo-Mo dans un feuillet de MoS₂ (3,16 Å) [14].

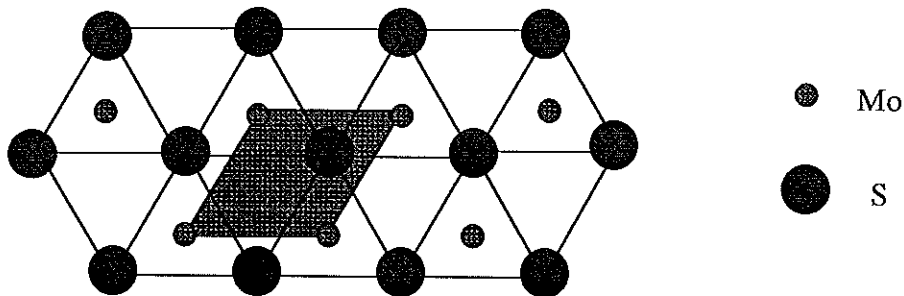


Figure 11 : Projection du plan (0001) de MoS₂. La maille unitaire est représentée en gris.

En supposant que toutes les cristallites MoS₂ sont orientées parallèlement à la surface, le taux de recouvrement de l'alumine par la phase MoS₂ est finalement donné par :

$$\theta_{\text{MoS}_2} = \frac{S_{\text{MoS}_2}}{S_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (1 - 1,67 \cdot x_{\text{Mo}})} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec :

S_{MoS_2} : Aire occupée par les feuillets MoS₂ dans un gramme de catalyseur.

$S_{\text{Al}_2\text{O}_3}$: Surface spécifique du support ($S_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 227 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

x_{Mo} : Fraction massique en Mo.

Dans la mesure où l'orientation des feuillets de MoS₂ n'est pas clairement établie (orientation parallèle ou 'perpendiculaire' à la surface du support), les valeurs de θ_{MoS_2} calculées représentent *a priori* une limite supérieure du taux de recouvrement réel du support par la phase sulfure.

Les taux de recouvrement θ_{MoS_2} ainsi calculés sont rapportés dans la dernière colonne du Tableau 3. Il apparaît que les taux de recouvrement obtenus à partir de l'adsorption de CO sont très supérieurs aux taux de recouvrement calculés pour les catalyseurs les moins chargés. L'écart entre les valeurs mesurées et calculées diminue régulièrement lorsque la teneur en molybdène augmente.

Ainsi, le nombre de sites disponibles pour l'adsorption de CO sur le support est beaucoup plus faible que ce qui est attendu en considérant uniquement le recouvrement dû à la phase supportée.

v - Comparaison avec des valeurs de taux de recouvrement issues de la littérature

Dans la littérature, deux techniques ont été utilisées pour évaluer le taux de recouvrement du support par une phase sulfure : la chimisorption de CO₂ et l'évolution du nombre de groupements hydroxyle du support.

Sur des catalyseurs Mo/Al₂O₃, Zmierzak *et al.* [15] obtiennent par chimisorption de CO₂ des taux de recouvrement inférieurs à ceux qui sont calculés ici. On peut noter que les valeurs obtenues par ces auteurs sont très proches des taux calculés pour un degré d'empilement de 1 des feuillets MoS₂ sur ces catalyseurs [15]. Cependant, d'après les analyses par microscopie

électronique effectuées par Da Silva, le taux d'empilement moyen serait proche de 1,5 pour ce type de catalyseurs [1]. Selon cette hypothèse, les taux de recouvrement obtenus par Zmierczak *et al.* seraient donc également surestimés par rapport au modèle utilisé ici.

Topsøe et Topsøe [3], à partir de la mesure de l'intensité des bandes $\nu(\text{OH})$ du support obtiennent des taux de recouvrement sensiblement plus élevés que les taux θ_{MoS_2} calculés pour un taux d'empilement de 1.

Ainsi, les de recouvrement du support de catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ déterminés par différentes techniques sont supérieurs aux taux de recouvrement θ_{MoS_2} calculés.

Toutefois, comparés avec ces deux études, de recouvrement déterminés par CO donnent lieu aux plus gros écarts avec les de recouvrement calculés.

v i - Discussion

Plusieurs hypothèses pourraient contribuer à justifier l'origine de ce phénomène.

(i) Taux d'empilement.

Du fait des conditions de sulfuration différentes, le degré d'empilement des feuillets MoS_2 pourrait différer de celui qui a été obtenu sur les catalyseurs analysés par microscopie électronique. En effet, dans notre étude, les catalyseurs sont sulfurés en statique alors que l'analyse par microscopie électronique est réalisée sur des échantillons sulfurés sous flux. Cependant, même en considérant un taux minimum d'empilement de 1, un désaccord toujours très important subsiste entre nos mesures et le taux de recouvrement calculé suivant le modèle précédemment décrit. Ainsi, un taux d'empilement de 1 conduit à une valeur $\theta_{\text{MoS}_2} = 0,10$ pour le catalyseur Mo-4 alors que le taux de recouvrement déterminé par CO est de 0,34 pour ce catalyseur (Tableau 3). De plus, Da Silva a montré que le degré d'empilement des cristallites MoS_2 est le paramètre morphologique le moins affecté par les variations dans la procédure de sulfuration ou de post-traitement des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Une différence dans le taux d'empilement des feuillets MoS_2 ne peut donc pas à elle seule être à l'origine des divergences observées.

(ii) Taux de sulfuration. Si la procédure de sulfuration modifie peu l'empilement des feuillets MoS_2 , elle joue un rôle crucial dans le degré de sulfuration du molybdène [16]. La surface occupée par une entité molybdène dans un environnement oxyde est plus élevée que dans un environnement sulfure : $25,2 \text{ \AA}^2$ pour l'anion MoO_4^{2-} [17]; 12 \AA^2 en moyenne pour MoO_3 [3]. La présence d'espèces Mo oxydes résultant d'une sulfuration incomplète des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

pourrait donc réduire la surface d'alumine accessible à CO dans nos conditions de sulfuration. Cependant, même en faisant l'hypothèse d'un degré de sulfuration très faible de nos catalyseurs, les taux de recouvrement de l'alumine par les espèces Mo des catalyseurs les moins chargés restent très inférieurs à ceux qui sont obtenus par l'adsorption de CO. Par exemple, pour le catalyseur Mo-4, le taux de recouvrement de l'alumine par du molybdène sous forme oxyde est de 0,20. Notons d'autre part que la présence d'une quantité importante d'espèces Mo dans un environnement oxyde devrait donner lieu à une bande intense $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ à 1000 cm^{-1} . Une telle bande n'apparaît pas dans notre cas (cf. Figure 5, page 70).

En outre, les rapport S/Mo déterminés par l'analyse élémentaire de ces catalyseurs est proche de 2. Comme nous le verrons plus loin, la quantité de molécules de CO adsorbée sur la phase sulfure tend à montrer que les taux de sulfuration dans nos conditions ne sont pas sensiblement différents des taux de sulfuration rapportés par Da Silva. En fait, des travaux récents effectués au laboratoire montrent qu'une procédure de sulfuration à pression atmosphérique sous flux d' $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ de 25 à 350°C , ne modifie pas sensiblement l'adsorption de CO sur des catalyseurs de ce type [18].

Ainsi, bien qu'une différence de taux de sulfuration soit possible du fait des conditions de sulfuration très différentes, elle n'a pas l'ampleur qui permettrait d'expliquer l'origine des différences de taux de recouvrement observées.

(iii) Modification des propriétés d'adsorption du support.

La présence d'une phase sulfure sur le support pourrait créer des zones inaccessibles à CO au voisinage des cristallites de MoS_2 ce qui aurait pour effet de diminuer le nombre de sites d'adsorption de CO sur le support. Ce phénomène serait dû à de fortes interactions phase sulfure – support qui entraîneraient une perturbation suffisante du support pour empêcher l'adsorption de CO à distance des cristallites de MoS_2 .

vii – Comparaison des résultats issus de la TPD de H_2S et de l'adsorption de CO

Des modifications de propriétés chimisorptives du support pourraient être mises en évidence par les données présentées dans la thèse de Pedro Da Silva, issues d'expériences de désorption en température programmée (TPD) de H_2S effectuées sur cette série de catalyseurs. Nous présentons brièvement les résultats obtenus par Da Silva.

L'analyse TPD est réalisée à l'aide du mode opératoire suivant : après sulfuration à 350°C , les catalyseurs sont refroidis à 50°C sous flux du mélange $\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}$ (1 atm., 15 %vol.). Les

Les catalyseurs sont ensuite soumis à une désorption en température programmée sous flux d'argon de 50 à 900°C. La quantité de H₂S désorbant du catalyseur est mesurée à l'aide d'un détecteur FPD.

Ces mesures mettent en évidence que H₂S désorbe de Al₂O₃ jusqu'à 600°C alors que les catalyseurs sulfures continuent à désorber de l'H₂S au delà de cette température. Du fait de la complexité des thermogrammes obtenus, Da Silva distingue deux domaines de désorption de l'alumine : T < 600°C et T > 600°C. Les quantités de H₂S désorbant dans ces deux domaines ainsi que la quantité totale de H₂S désorbée sont rapportées dans le Tableau 4 ci-après.

Tableau 4. Quantités de H₂S désorbant au cours de la TPD (Da Silva, Thèse, p.89)

Catalyseur	Quantité de H ₂ S désorbée / $\mu\text{mol.g}^{-1}$		
	T < 600°C	T > 600°C	Total
Al ₂ O ₃	591	0	591
Mo-4	575	109	684
Mo-9	507	119	626
Mo-12	460	75	535
Mo-17	415	46	461
Mo-22	373	19	392

La quantité de H₂S désorbant avant 600°C diminue lorsque la teneur en molybdène augmente alors que la quantité de H₂S désorbant au delà de 600°C, nulle pour Al₂O₃, est maximale pour les catalyseurs les moins chargés et diminue ensuite avec la teneur en molybdène.

Nous avons comparé les quantités de H₂S désorbant au delà de 600°C avec les écarts entre nos mesures de taux de couverture θ_{CO} et les taux de couverture calculés θ_{MoS_2} pour chacun des catalyseurs étudiés (Figure 12).

Il apparaît un accord remarquable dans l'évolution de ces deux données avec la teneur en molybdène. Aussi, il nous paraît peu probable que cette similitude soit purement fortuite : les deux phénomènes sont sans doute liés.

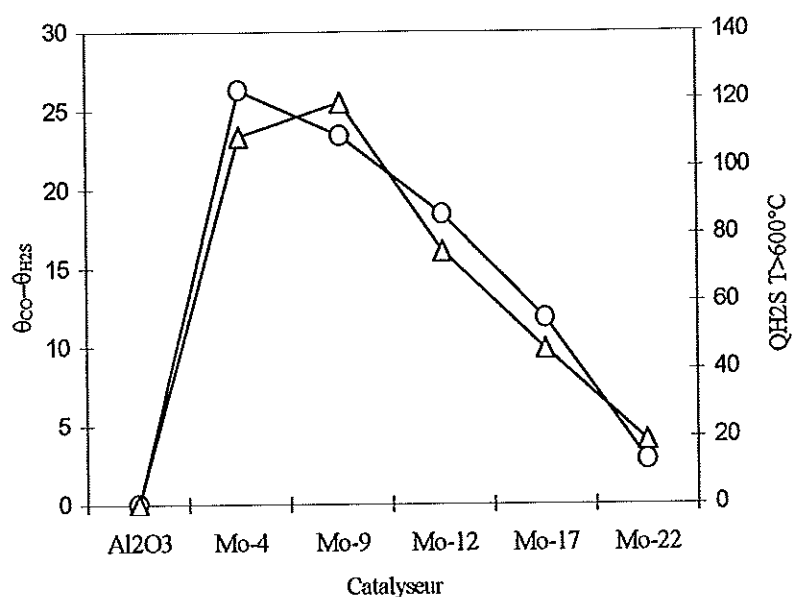


Figure 12 : Comparaison de l'évolution de l'écart entre les taux de recouvrement θ_{CO} et θ_{MoS_2} (O) et de la quantité de H_2S (Δ) désorbant au delà de $600^\circ C$.

La localisation de l' H_2S désorbant au-delà de $600^\circ C$ n'est pas clairement établie. Selon Pedro Da Silva [1], cet H_2S proviendrait de la phase sulfure ou du support, à proximité de la phase sulfure. Nous discutons ces deux hypothèses ci-après.

(i) *Phase sulfure.*

Si l' H_2S désorbant au delà de $600^\circ C$ provenait de la phase sulfure, il correspondrait à de l' H_2S adsorbé très fortement sur des sites Mo lacunaires en soufre (sites CUS) de manière non dissociative ou dissociative. Dans ce dernier cas, la formation de H_2S au delà de $600^\circ C$ correspondrait à la condensation de groupements $-SH$ situés sur les feuillets MoS_2 . La possibilité d'une telle condensation a déjà été évoquée dans le cadre d'expériences de TPR de catalyseurs Mo/Al_2O_3 rapportées dans la littérature [19, 20, 21]. Cette condensation serait analogue au phénomène de déshydroxylation de la surface des oxydes métalliques.

Nous notons cependant que la quantité de H_2S désorbant au delà de $600^\circ C$ diminue très fortement avec la teneur en molybdène alors que la quantité de sites d'adsorption potentiels de la phase sulfure augmente avec la teneur en molybdène. Donc, pour des températures inférieures à $600^\circ C$, les catalyseurs les moins chargés en molybdène présenteraient proportionnellement beaucoup moins de sites lacunaires que les catalyseurs les plus chargés : à titre de comparaison, la quantité de H_2S désorbant au delà de $600^\circ C$ représente 70% du nombre total d'atomes de Mo de bord dans Mo-4 et seulement 5% du nombre total d'atomes de Mo de bord dans Mo-22. Ceci

devrait donc entraîner des variations importantes de la réactivité de la phase sulfure lorsqu'elle est ramenée au nombre total de sites de bord potentiels.

De tels changements ne sont pas du tout mis en évidence par les expériences de TPR ou les tests catalytiques réalisés par Da Silva sur ces catalyseurs [1]. De même, nous établirons plus loin que pour les catalyseurs Mo-4 à Mo-12, le nombre de sites lacunaires de la phase sulfure accessibles à CO après évacuation à 350°C est directement proportionnel au nombre total de sites potentiels de bord de la phase sulfure. Par conséquent, les expériences d'adsorption de CO ne permettent pas non plus de mettre en évidence des variations importantes des propriétés d'adsorption de la phase sulfure proprement dite. Enfin, des expériences de TPD réalisées sur des catalyseurs massiques MoS₂ montrent que ces catalyseurs désorbent très peu de H₂S au delà de 600°C [22].

Finalement, aucun fait expérimental ne permet d'établir que l'H₂S désorbant au-delà de 600°C provient de la phase sulfure.

(ii) Support.

Selon cette seconde hypothèse, l'H₂S désorbant au-delà de 600°C proviendrait du support, au voisinage des particules de sulfure de molybdène.

Le traitement de sulfuration réalisé dans la cellule IR consiste en un traitement par H₂S+H₂ à 350°C suivi d'une évacuation à la même température. Sur les catalyseurs Mo/Al₂O₃, l'H₂S désorbant au delà de 600°C est donc chimisorbé.

Dans l'hypothèse où cet H₂S est chimisorbé sur le support, on pourrait supposer que sa présence rende inaccessible à CO une partie des sites du support. Cela serait compatible avec les résultats présentés dans le chapitre précédent où il a été montré que la préadsorption de fortes quantités de H₂S empêche l'interaction de CO avec un oxyde métallique.

Afin de valider ou d'infirmer cette hypothèse, nous allons tenter de relier quantitativement les résultats expérimentaux obtenus par adsorption de CO et TPD de H₂S et le modèle que nous avons utilisé pour estimer le taux de recouvrement du support par la phase sulfure.

A partir des hypothèses émises précédemment, trois zones peuvent être différenciées à la surface du support.

(i) La surface d'alumine non recouverte et non modifiée par la phase MoS₂. Si l'on considère les résultats issus de l'adsorption de CO, cette surface est donnée par :

$$S_{Al_2O_3}^{CO} = S_{Al_2O_3} \cdot (1 - 1,67 \cdot x_{Mo}) \cdot (1 - \theta_{CO}) \quad (5)$$

(ii) La surface d'alumine recouverte par la phase MoS₂. Cette surface, S_{MoS₂}, est calculée selon l'équation (2)

(iii) La surface d'alumine non recouverte, mais perturbée par la phase MoS₂. Cette surface, S_X, est obtenue à partir de la différence entre le taux de recouvrement théorique de l'alumine par la phase sulfure et de recouvrement expérimental obtenu par adsorption de CO, soit :

$$S_X = S_{Al_2O_3} \cdot (1 - 1,67 \cdot x_{Mo}) \cdot (\theta_{CO} - \theta_{MoS_2}) \quad (6)$$

Si nous supposons que cette surface est responsable de la désorption de H₂S au delà de 600°C, la couverture de cette surface en H₂S est donc donnée par :

$$\rho_{H_2S/X} = \frac{QH_2S_{T>600^\circ C}}{S_X} \quad (\text{Eq. 7})$$

Le tableau suivant rapporte ces valeurs pour chacun des catalyseurs étudiés.

Tableau 5 – Comparaison quantitative des données issues de l'adsorption de CO et de la TPD de H₂S

	S _{Al₂O₃} ^{CO} / m ² .g ⁻¹	S _{MoS₂} / m ² .g ⁻¹	S _X / m ² .g ⁻¹	QH ₂ S _{T>600°C} / μmol.g ⁻¹	ρ _{H₂S/X} / molécule.nm ⁻²
Al ₂ O ₃	227	0	0	0	-
Mo-4	139	17	56	109	1,2
Mo-9	110	36	45	119	1,6
Mo-12	104	43	34	75	1,3
Mo-17	73	67	21	46	1,3
Mo-22	61	75	8	19	1,4

La valeur de ρ_{H₂S/X}, rapportée dans la dernière colonne du tableau est quasiment constante pour chacun des catalyseurs étudiés. Elle est de 1,4 molécule.nm⁻² en moyenne.

Sur le support seul, la quantité totale de H₂S désorbé au cours de la TPD est de 591 μmol.g⁻¹. La surface du support étant de 227 m².g⁻¹, on en déduit la couverture en H₂S de l'alumine seule : ρ_{H₂S/Al₂O₃} = 1,6 molécule.nm⁻². Cette valeur est très proche de ρ_{H₂S/X}

Ce bon accord est en faveur de l'hypothèse selon laquelle l' H_2S désorbant au delà de 600°C recouvre les zones du support non détectées par CO.

viii - Discussion

L'adsorption de CO à basse température suivie par spectroscopie IR a permis de mettre en évidence une diminution importante du nombre de sites d'adsorption du support du fait de la présence de la phase sulfure que le recouvrement du support par la phase sulfure ne permet pas à lui seul d'expliquer. Nous avons émis l'hypothèse que la présence de la phase sulfure supportée induit des modifications des propriétés de surface du support 'à distance' des particules supportées. En utilisant un modèle simple de recouvrement du support par la phase sulfure, nous avons pu établir un parallèle entre les résultats issus de l'adsorption de CO et d'expériences de TPD de H_2S effectuées sur ces catalyseurs. En particulier, nous avons pu montrer que la surface 'libre' du support non détectée par CO suit la même évolution que la quantité de H_2S désorbant des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au-delà de 600°C . Ainsi, la présence de H_2S fortement chimisorbé rendrait inaccessible à CO une fraction du support non recouverte par la phase sulfure.

Nous avons cherché à relier cette modification des propriétés d'adsorption du support aux caractéristiques géométriques de la phase sulfure déterminées par Da Silva.

Il est surprenant que cette perturbation du support diminue avec la teneur en molybdène puisqu'une augmentation du nombre de feuillets pourrait *a priori* entraîner une perturbation du support plus importante.

Il apparaît cependant un parallèle entre le nombre de feuillets de petites tailles et l'importance de la perturbation du support. Sur la Figure 13 ci-contre, nous avons représenté l'évolution du nombre de feuillets de longueur inférieure à 1,5 nm et la quantité de H_2S désorbant au delà de 600°C .

Ce parallèle suggère que les cristallites de très petite taille pourraient contribuer de manière prépondérante à la désorption de H_2S au delà de 600°C ainsi qu'à la perturbation du support mise en évidence par adsorption de CO.

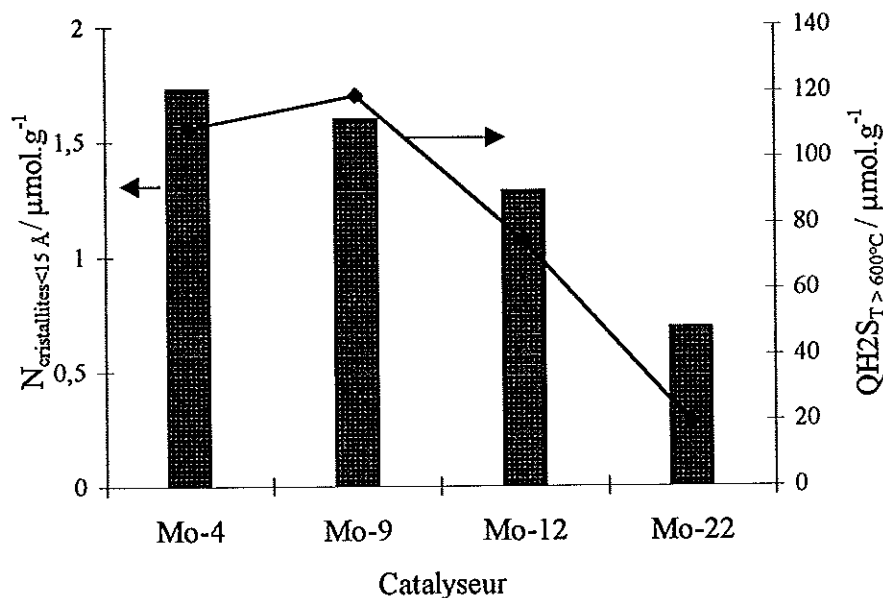


Figure 13 : Comparaison de l'évolution du nombre de feuillets de petites tailles et de la quantité de H_2S désorbant au delà de 600°C [1].

On peut penser que les cristallites de petite taille sont en interaction plus forte avec le support que les cristallites de plus grande taille. Sur un catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré à différentes températures, Leviveld *et al.* [23] ont montré par EXAFS que la quantité de liaisons pontales Mo-O-Al augmente lorsque la taille des particules de MoS_2 diminue. Les auteurs en concluent que la formation de liaisons pontales Mo-O-Al stabilise les particules MoS_2 de petite taille.

La formation de ces liaisons traduit par définition l'existence d'interactions fortes entre le support et la phase sulfure. On imagine que ces interactions sont susceptibles de modifier fortement le support au voisinage de ces cristallites. Ces modifications du support pourraient être à l'origine des changements des propriétés d'adsorption du support mises en évidence à la fois par adsorption de CO et par TPD de H_2S . A notre connaissance, de telles modifications ne sont pas rapportées dans la littérature.

ix - Conclusion

L'adsorption de CO à basse température suivie par spectroscopie infrarouge ne nous a pas permis de déterminer *stricto sensu* un taux de recouvrement du support par la phase sulfure de catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Néanmoins, cette technique permet d'établir un classement relatif des catalyseurs selon leur taux de recouvrement.

β) Interaction de CO avec la phase sulfure

Sur tous les catalyseurs Mo/Al₂O₃, l'adsorption de CO sur la phase sulfure donne lieu au massif à ca.2110 cm⁻¹ (Fig. 7). Comme dans le cas de l'étude de l'interaction de CO avec le support, nous présenterons l'analyse qualitative puis quantitative de ce massif.

i - Evolution de la fréquence $\nu(\text{CO})$ avec la quantité de CO adsorbé.

L'évolution de la fréquence au maximum d'absorption du massif avec la quantité de CO introduite dans la cellule IR est rapportée sur la Figure 14 pour les spectres présentant un rapport signal sur bruit suffisant pour une estimation précise de $\nu(\text{CO})$ (catalyseurs Mo-1 à Mo-12).

Les variations observées sont faibles mais sont similaires pour tous ces catalyseurs. La fréquence $\nu(\text{CO})$ augmente légèrement pour les premières doses de CO introduites, passe par un maximum puis diminue pour des quantités de CO plus importantes. A l'évacuation, cette fréquence augmente de nouveau.

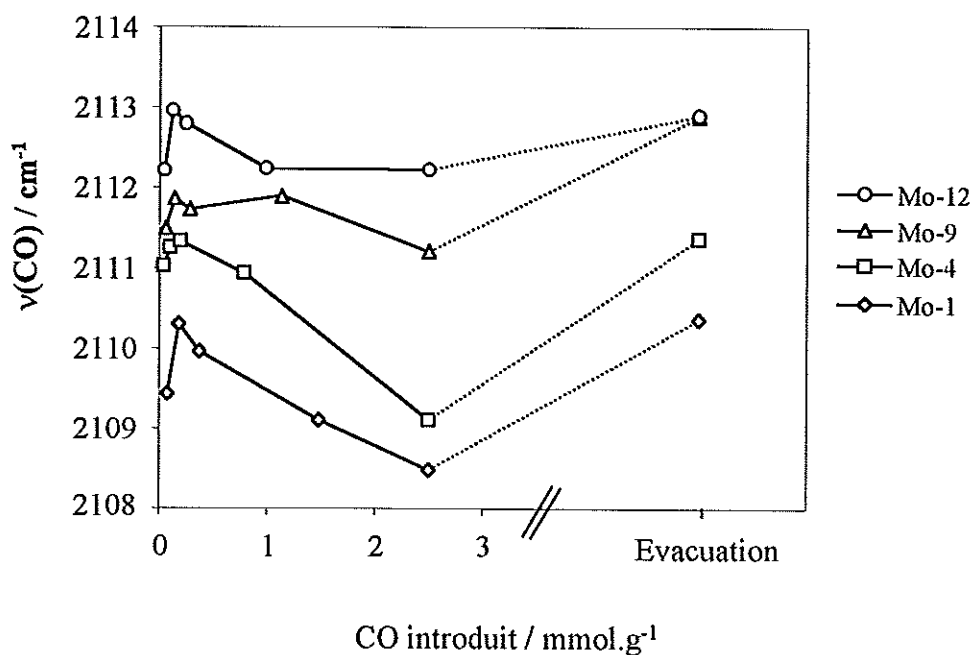


Figure 14 : Evolution de la fréquence $\nu(\text{CO})$ correspondant à l'adsorption de CO sur la phase sulfure en fonction de la quantité de CO introduite dans la cellule IR.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces variations de $\nu(\text{CO})$ avec le taux de recouvrement :

(i) Hétérogénéité des sites d'adsorption.

Pour les premières doses de CO introduites, l'augmentation de nombre d'onde pourrait rendre compte de l'hétérogénéité des sites CUS de la phase sulfure. En effet, nous montrerons ultérieurement que le massif correspondant à l'interaction de CO avec la phase sulfure est constitué de plusieurs composantes, traduisant l'existence de plusieurs types de sites CUS susceptibles d'adsorber CO.

Les premières molécules de CO adsorbé interagissent préférentiellement avec les sites d'adsorption les plus forts. Sur ces sites forts, une rétrodonation plus importante des électrons d du molybdène vers l'orbitale $2\pi^*$ de CO a lieu. Ceci est en accord avec le bas nombre d'onde $\nu(\text{CO})$ des premières molécules adsorbées et le fait que la rétrodonation stabilise très fortement la liaison métal – CO [24]. Ainsi les sites Mo présentant une densité importante d'électrons d adsorbent plus fortement les molécules de CO.

(ii) Interactions statiques via la surface.

Ce type d'interaction est fréquemment rapporté dans le cas de l'adsorption de CO sur des métaux ou des oxydes métalliques.

Sur les oxydes, les interactions statiques se traduisent généralement par une diminution de la fréquence $\nu(\text{CO})$ avec le taux de couverture. Ce phénomène a été discuté dans le cas de l'adsorption du support.

Dans le cas de l'adsorption de CO sur MoS_2 , il nous faut en outre tenir compte de la rétrodonation des électrons d du molybdène vers les orbitales $2\pi^*$ du CO. En effet, la donation σ pourrait augmenter légèrement la densité électronique de la particule MoS_2 . Par conséquent, au fur et à mesure que la quantité de CO adsorbé augmente, l'enrichissement de la particule en électrons favorise la rétrodonation des électrons de la surface vers les orbitales $2\pi^*$ des molécules adsorbées et diminue légèrement la donation σ de CO vers la surface : ces deux effets conduisent à une diminution de la fréquence $\nu(\text{CO})$. Ainsi, la diminution de la fréquence $\nu(\text{CO})$ avec le taux de recouvrement en CO de la phase sulfure serait lié aux interactions statiques. En accord avec ces interprétations, l'évacuation conduit à une nouvelle augmentation du nombre d'onde $\nu(\text{CO})$.

La diminution de nombre d'onde lié aux interactions statiques est certainement atténuée par les interactions dynamiques résultant de couplages dipôle - dipôle entre molécules de CO adsorbées puisque ces interactions conduisent à une augmentation de nombre d'onde. Ceci expliquerait la très faible variation de nombre d'onde (1 à 3 cm^{-1}) observée avec le taux de couverture de la phase sulfure en CO.

L'argumentation que nous venons de développer est très souvent utilisée pour décrire l'adsorption de CO sur les métaux [25]

ii - Evolution de $\nu(\text{CO})$ avec la teneur en molybdène.

L'évolution de la fréquence du massif $\nu(\text{CO})$ au maximum d'absorption pour une pression de 1 Torr à l'équilibre est représentée sur la Figure 15 pour les catalyseurs Mo-1 à Mo-12. Dans le cas des deux catalyseurs les plus chargés, la précision sur $\nu(\text{CO})$ est faible du fait de l'importance du bruit sur les spectres obtenus (cf. Figure 7 et Figure 8). La précision semble cependant assez proche de la valeur obtenue sur Mo-12.

La Figure 15 montre que la fréquence $\nu(\text{CO})$ augmente légèrement avec la teneur en molybdène. Là encore, ces variations de $\nu(\text{CO})$ sont faibles (amplitude de 4 cm^{-1}).

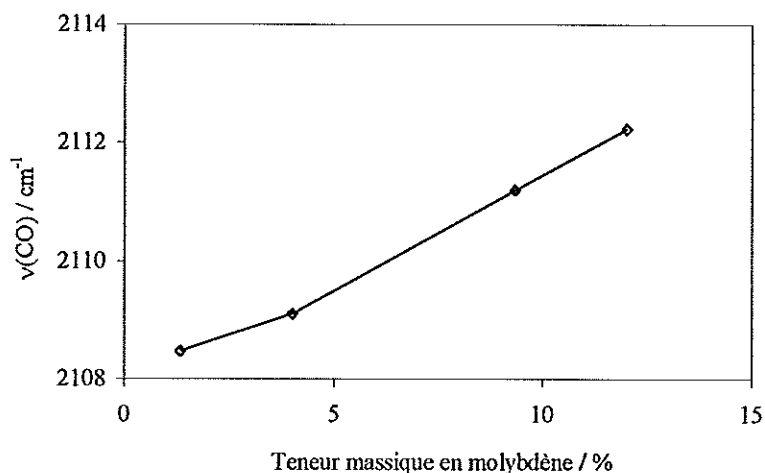


Figure 15 : Evolution du nombre d'onde $\nu(\text{CO})$ avec la teneur en molybdène des catalyseurs Mo/ Al_2O_3 sulfurés (1 Torr de CO à l'équilibre, $T \sim 100\text{K}$).

Da Silva a montré par microscopie électronique que l'augmentation de la teneur en Mo conduit à une augmentation de la taille moyenne des feuillets de MoS_2 . La Figure 16 rapporte l'évolution de la fréquence $\nu(\text{CO})$ en fonction de la longueur moyenne des particules déterminée par microscopie (cette longueur n'est pas déterminée pour le catalyseur Mo-1).

MoS_2 est un matériau semi-conducteur [26]. La diminution de la taille des nanoparticules semi-conductrices s'accompagne souvent d'un changement important de leur structure électronique (voir par exemple [27] pour PbS). Cette évolution pour les très petites tailles (de 1 à 10 nm) correspond au passage progressif d'un matériau massif ayant une structure de bandes vers un

état moléculaire avec des niveaux d'énergie discrets (phénomène de « confinement quantique ») [28]. CO étant une sonde très sensible à la densité électronique du site d'adsorption, il est possible que les variations de la fréquence $\nu(\text{CO})$ observées sur MoS_2 soient liées à de légères modifications de la structure électronique des sites d'adsorption de CO liées à une augmentation de la taille des particules.

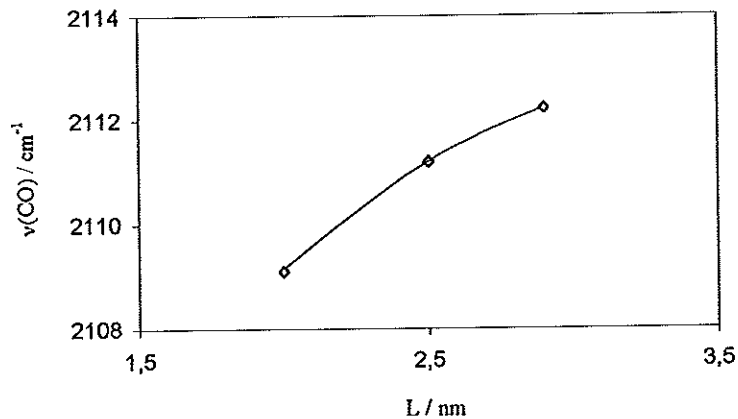


Figure 16 : Evolution de $\nu(\text{CO})$ avec la taille moyenne des feuillets de MoS_2 des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurés (1 Torr de CO à l'équilibre, 100 K)

iii - Evolution du nombre de sites d'adsorption de la phase sulfure.

Sur la Figure 17, les aires des bandes correspondant à l'adsorption de CO sur la phase sulfure sont rapportées en fonction de la teneur en Mo des différents échantillons. Notons que le choix des paramètres et du nombre de bandes utilisées pour la décomposition n'ont que peu d'influence sur l'aire totale des bandes correspondant à CO adsorbé sur la phase sulfure (moins de 10% de variation).

Il apparaît que pour les plus faibles taux de Mo, le nombre de sites détectés par CO augmente de façon importante avec la teneur en Mo pour atteindre des valeurs stables pour des teneurs de 10-12%. En raison du bruit important des spectres, la mesure est plus difficile à réaliser dans le cas des échantillons les plus chargés (17 et 22%). Il apparaît néanmoins que ceux-ci présentent un nombre de sites détectés proche ou légèrement inférieur à ceux que présentent les catalyseurs moyennement chargés (9 et 12%).

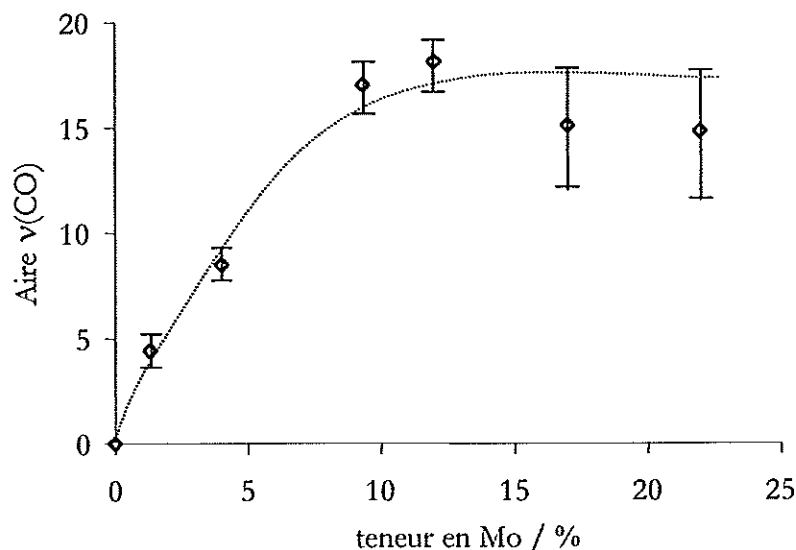


Figure 17: Evolution de l'aire du massif correspondant à l'adsorption de CO sur la phase sulfure des catalyseurs Mo/Al₂O₃.

iv - Détermination du nombre de sites de bord détectés par CO

Le coefficient d'extinction moléculaire intégré de CO coordonné aux sites de bord des feuillets MoS₂ ayant été précédemment déterminé au laboratoire ($\epsilon_{2110} = 16 \pm 4 \mu\text{mol}^{-1}.\text{cm}$) [29], nous pouvons estimer la quantité de CO adsorbé sur la phase sulfure dans nos conditions expérimentales. Le calcul de la quantité de CO adsorbé sur les sites de bord de la phase sulfure est effectué à partir de l'aire totale du massif à 2110 cm⁻¹. En faisant l'hypothèse que chaque molécule de CO adsorbée sur la phase sulfure est coordonnée à un atome de Mo, les quantités obtenues correspondent au nombre de sites de bord accessibles à CO. Notons ici que la précision sur ϵ_{2110} est très faible ($\pm 25\%$). Le nombre de sites de bord calculé par cette méthode ne fournit donc qu'une estimation du nombre de sites réellement accessibles à CO.

Les valeurs ainsi obtenues sont comparées aux nombres d'atomes de Mo de bord calculés par Da Silva dans le Tableau 6. Rappelons que ce calcul a été réalisé à partir d'un modèle géométrique [2] en tenant compte des longueurs de feuillets déterminées par microscopie électronique et qu'il est corrigé des taux de sulfuration déterminés à l'IFP par XPS.

Tableau 6 : Comparaison de la quantité de CO adsorbée sur la phase sulfure avec la quantité totale d'atomes de molybdène de bord de la phase sulfure.

	Nombre de sites de bord détectés par CO / $\mu\text{mol.g}^{-1}$	Nombre de Mo de bord calculés [1] / $\mu\text{mol.g}^{-1}$	$N_{\text{CO}} / N_{\text{calculé}}$
Mo-1	64	100*	0.6
Mo-4	106	160	0.7
Mo-9	213	310	0.7
Mo-12	226	330	0.7
Mo-17	177	370	0.5
Mo-22	187	400	0.5

*Valeur extrapolée [1]

La dernière colonne du Tableau 6 correspond au rapport du nombre de sites détectés par CO au nombre total d'atomes de Mo de bord calculé pour chaque échantillon. On constate que pour les échantillons faiblement à moyennement chargés, environ 70% des sites de bord potentiels sont accessibles à CO dans nos conditions (i.e. après évacuation à 350°C). Le fait que tous les sites de bord ne soient pas accessibles à CO pourrait s'expliquer par la présence d'espèces sulfures (S^{2-} , -SH, ...) situées à la périphérie des feuillets de MoS_2 qui pourraient empêcher l'adsorption de CO sur les sites CUS de bord de ces feuillets.

La Figure 18 représente le nombre de sites détectés par CO en fonction du nombre d'atomes de Mo de bord calculé pour chaque échantillon. On observe une bonne corrélation entre ces données pour les échantillons les moins chargés (jusqu'à 12%) alors que la prise de CO sur les catalyseurs les plus chargés n'est plus proportionnelle au nombre de sites détectés.

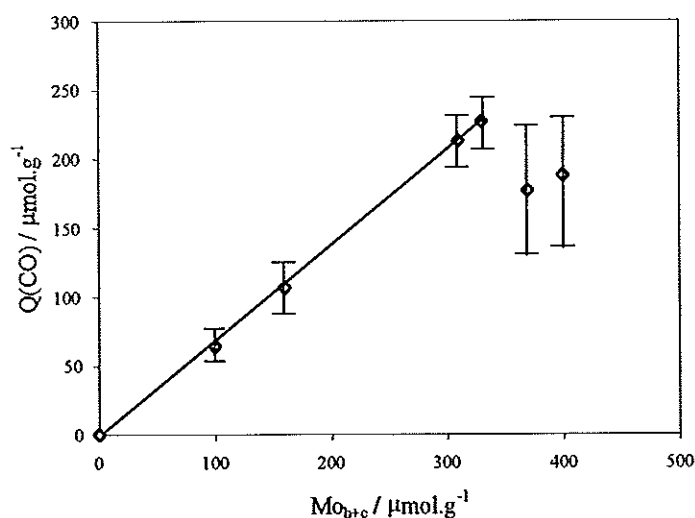


Figure 18 : Comparaison de la quantité de CO adsorbée sur la phase sulfure des catalyseurs Mo/ Al_2O_3 avec le nombre d'atomes de molybdène de bord calculé.

Le nombre de sites obtenu par adsorption de CO sur les catalyseurs Mo-1 à Mo-12 est très bien corrélé au nombre de sites calculé. Ce résultat indique que CO est une molécule sonde bien adaptée à l'évaluation quantitative des sites CUS de la phase sulfure de ces catalyseurs faiblement à moyennement chargés.

En revanche, pour les échantillons les plus chargés (Mo-17 et Mo-22), la fraction de sites détectée par CO est inférieure à celle des catalyseurs les moins chargés. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ce résultat :

(i) Une sulfuration moins complète dans nos conditions de ces catalyseurs très chargés en molybdène pourrait expliquer cet écart. En effet, la mesure du taux de sulfuration intervenant dans le calcul du nombre de molybdène de bord correspond à des catalyseurs sulfurés sous flux à pression atmosphérique. La procédure de sulfuration utilisée pour les expériences d'adsorption de CO pourrait conduire à un taux de sulfuration particulièrement faible pour ces catalyseurs très chargés en molybdène.

(ii) Une autre hypothèse est que la diminution de la fraction de sites molybdène de bords accessibles à CO pourrait traduire une modification de la proportion de sites CUS présents sur les bords des feuillets de ces deux catalyseurs.

Notons que certains résultats de la littérature sont en faveur de cette hypothèse. En particulier, Bachelier *et al.* observent une divergence entre l'activité en HDS du thiophène de catalyseurs Mo/Al₂O₃ et la chimisorption de CO ou d'O₂ pour des teneurs supérieures à 7% de molybdène [30] : l'activité des catalyseurs les plus chargés continue à croître alors que la prise de CO (ou O₂) de ces catalyseurs se stabilise.

Des déviations similaires entre activité en HDS et mesures de chimisorption d'oxygène ou d'hydrogène ont été rapportées par d'autres auteurs [31, 32, 33, 34] pour des teneurs massiques en molybdène supérieures à 6 – 10% selon les études.

Ainsi, ces résultats présentent une certaine similitude avec nos observations. Dans toutes ces études, les procédures de sulfuration *in situ* sont réalisées sous flux à pression atmosphérique et sont strictement identiques pour les mesures de chimisorption et les mesures d'activités : les écarts observés entre activité et chimisorption ne peuvent donc pas être attribués à l'étape de sulfuration.

Selon Bachelier *et al.* [30], ces écarts seraient liés à un changement de la nature des sites actifs. Ils proposent que les lacunes anioniques sont actives pour les faibles teneurs en molybdène alors que l'activité des catalyseurs les plus chargés serait liée à la présence de groupes -SH, non détectés par CO ou O₂. Ce type de phénomène pourrait ainsi expliquer la déviation que nous observons au delà de 12% de molybdène : les catalyseurs les plus chargés présenteraient proportionnellement moins de sites CUS que les catalyseurs les moins chargés.

Toutefois, Da Silva observe une très bonne corrélation entre l'activité de ces catalyseurs en hydrotraitement (hydrodésulfuration du dibenzothiophène et hydrogénation du méthyl-1 naphthalène) et le nombre de sites de bord calculé pour ces catalyseurs. Notons cependant que les tests ont été effectués sous pression. Une étude récente montre également que les sites actifs de catalyseurs Mo/Al₂O₃ testés sous pression ne sont pas modifiés du fait de la teneur en molybdène [35].

Nous ne discuterons pas plus avant ces écarts. Notons simplement qu'en catalyse, et en particulier en hydrotraitement, il n'existe pas en général de relation simple et immédiate entre « structure » et « activité » d'un catalyseur dans la mesure où la nature et le nombre de « sites actifs » dépendent non seulement des conditions opératoires (température, pression, nature de la charge) mais également du type de réaction considéré et, pour une réaction donnée, de la molécule modèle elle-même.

v - Remarque : Influence d'un traitement par l'hydrogène.

Pour chacun des catalyseurs étudiés, la quantité de CO adsorbé sur la phase sulfure semble plus faible que la quantité de sites de Mo de bord calculée. Ces différences pourraient être attribuées à la présence d'espèces sulfures situées à la périphérie des feuillets de MoS₂. Un traitement par l'hydrogène est susceptible d'augmenter sensiblement la prise de CO sur la phase sulfure de ces catalyseurs. Nous présentons ci-après les résultats obtenus après post-traitement par H₂ d'un catalyseur Mo/Al₂O₃ (9% de molybdène en poids) préparé de manière similaire à ceux qui ont été étudiés précédemment.

La Figure 19a ci-après présente les spectres obtenus après adsorption de 1 Torr de CO à l'équilibre après sulfuration (spectre a) et traitement par H₂ à 200°C (spectre b) et 300°C (spectre c). Les spectres de la figure 19b ont été obtenus après évacuation de CO à basse température.

Ces spectres montrent qu'un traitement par l'hydrogène entraîne :

- (i) une augmentation importante de l'aire totale du massif correspondant à l'adsorption de CO sur la phase sulfure : l'aire de ce massif est doublée après réduction du catalyseur à 300°C.
- (ii) l'apparition nette de composantes vers les bas nombres d'ondes (2100 – 2060 cm⁻¹).

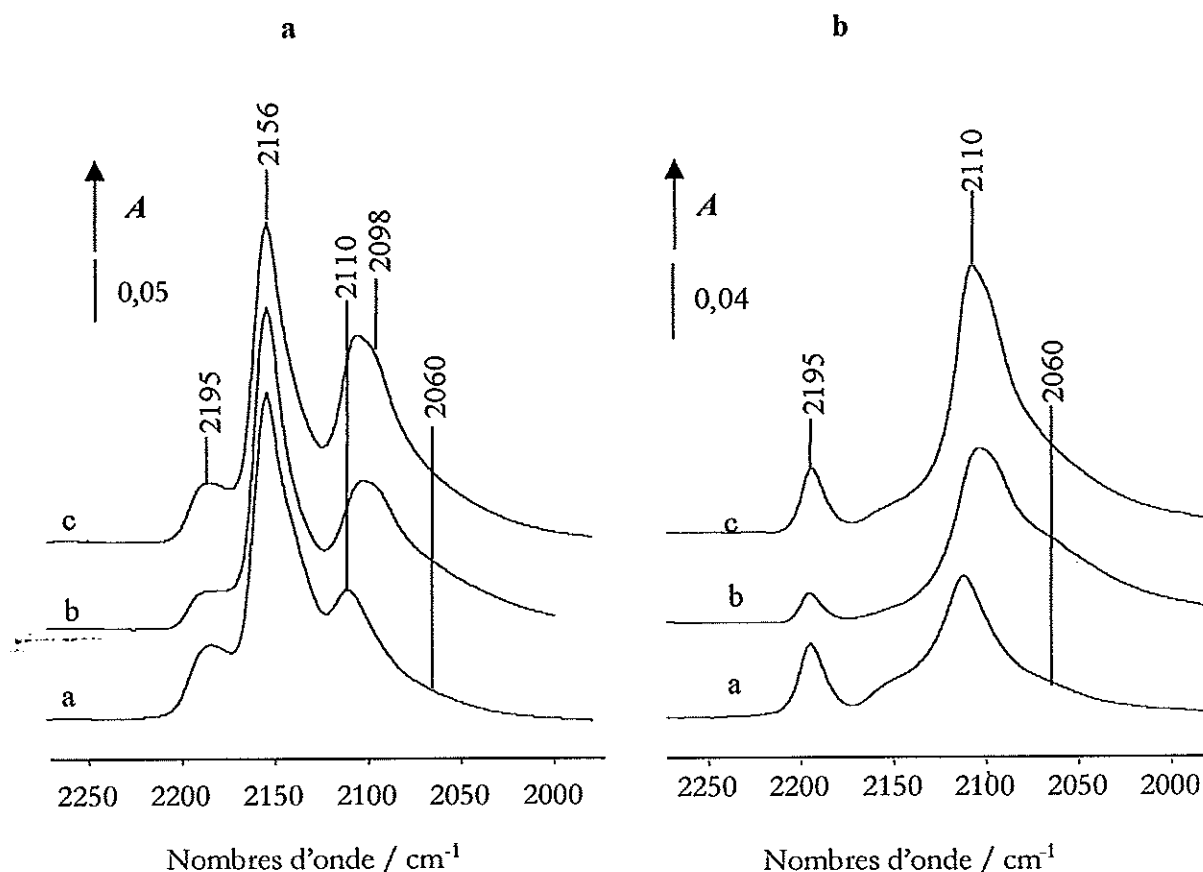


Figure 19 : Adsorption de CO à 100 K sur Mo/Al₂O₃ après réduction d'un catalyseur par H₂. a 1 Torr de CO à l'équilibre ; b évacuation à 2.10⁻⁵ Torr. (a) catalyseur sulfuré ; (b) catalyseur sulfuré puis réduit par 100 Torr de H₂ à 200°C ; (c) catalyseur réduit par 100 Torr de H₂ à 300°C.

Des phénomènes similaires sont rapportés par Müller *et al.* [21]. Par réduction d'un catalyseur Mo/Al₂O₃ à 200°C, ces auteurs rapportent l'apparition d'une bande située à 2060 cm⁻¹ qu'ils attribuent à l'adsorption de CO sur des sites Mo situés sur les coins des feuillets de MoS₂.

Une étude en cours, réalisée en collaboration avec l'équipe du Professeur Edmond Payen (Lille), vise à attribuer les différentes bandes observées sur ces spectres. Les premiers résultats obtenus en calculant par une méthode de DFT les fréquences de vibration de CO adsorbé sur MoS₂ indiqueraient que ces bandes pourraient correspondre à l'adsorption de CO sur (i) des lacunes anioniques présentant différentes insaturations ou (ii) sur des plans cristallographiques différents. Ainsi, ces variations de nombres d'onde ne seraient pas nécessairement liées à la localisation particulière du site d'adsorption sur les coins des feuillets de MoS₂ mais plutôt à une insaturation en soufre plus élevée que les sites donnant lieu à la bande à ca.2110 cm⁻¹.

L'augmentation importante de l'intensité du massif indique que la quantité de CO adsorbée sur la phase sulfure augmente de manière importante. Néanmoins, ces quantités n'augmentent pas proportionnellement à l'aire du massif ν(CO) dans la mesure où le coefficient d'extinction molaire

du CO adsorbé est *a priori* susceptible d'augmenter très fortement lorsque la fréquence $\nu(\text{CO})$ diminue dans cette gamme de nombres d'onde.

IV - Conclusion

Une série de catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à teneur variable a été caractérisée par adsorption de CO à basse température suivie par spectroscopie infrarouge.

La nature de l'interaction de CO avec le support n'est pas sensiblement modifiée par la phase sulfure de ces catalyseurs. La quantité de CO adsorbée sur le support diminue avec la teneur en molybdène. Cette quantité est beaucoup plus faible que celle qui est attendue en considérant un modèle simple de recouvrement du support par la phase sulfure. Il est proposé que ces différences soient dues à des interactions phase sulfure – support entraînant une rétention importante de H_2S à proximité des petites cristallites de MoS_2 .

L'analyse du massif correspondant à l'adsorption de CO sur la phase sulfure nous a permis de mettre en évidence de faibles variations de la fréquence $\nu(\text{CO})$ correspondant à l'adsorption de CO sur la phase sulfure. En particulier, nous avons montré que l'évolution du nombre d'onde $\nu(\text{CO})$ avec le taux de couverture de la phase sulfure en CO pouvait traduire (i) une légère hétérogénéité des sites d'adsorption de la phase sulfure et (ii) l'existence d'interactions statiques et dynamiques entre molécules de CO adsorbées. Nous avons également mis en évidence une variation de la fréquence $\nu(\text{CO})$ avec la teneur en molybdène de la phase sulfure, qui pourrait indiquer des petites modifications de l'état électronique des sites d'adsorption de CO. Toutefois, tous ces effets sont faibles (quelques cm^{-1}) et ne modifient pas de manière importante les propriétés d'adsorption de la phase sulfure vis à vis de CO.

De plus, nous avons pu montrer que la quantité de CO adsorbé sur la phase sulfure est corrélée au nombre d'atomes de molybdène de bord de la phase sulfure pour les catalyseurs contenant de 1 à 12% de molybdène. Ce bon accord montre donc que l'adsorption de CO suivie par spectroscopie infrarouge fournit des informations quantitatives correctes quant à la dispersion de la phase sulfure de ces catalyseurs.

En revanche, la quantité de CO adsorbé sur la phase sulfure des catalyseurs les plus chargés en molybdène (17 et 22% de molybdène) est plus faible que celle qui est attendue en considérant la géométrie des feuillets de la phase sulfure de ces catalyseurs. Cet écart pourrait montrer que la procédure de sulfuration utilisée dans cette étude conduit à un degré de sulfuration particulièrement bas pour ces catalyseurs très chargés. Une autre hypothèse, suggérée dans la

littérature, serait que les catalyseurs les plus chargés en molybdène présenteraient proportionnellement moins de sites CUS que des catalyseurs moins chargés.

Finalement, peu d'études sont parvenues à déterminer une corrélation entre chimisorption de molécules sondes et activité d'une série de catalyseurs Mo/Al₂O₃ présentant une large gamme de teneurs en molybdène. De plus, les études quantitatives menées par spectroscopie infrarouge sont généralement très délicates à mettre en œuvre, tout spécialement dans le cas de catalyseurs peu transparents. Aussi, nous considérons que les résultats obtenus dans cette étude sont très encourageants. D'un point de vue pratique, ils soulignent que l'adsorption de monoxyde de carbone suivie par spectroscopie infrarouge est un outil de caractérisation des catalyseurs sulfures particulièrement efficace.

Références

- 1 P. Da Silva, Thèse de Doctorat, Paris (1997)
- 2 S. Kasztzlan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal.*, **13**, 127 (1984)
- 3 N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **139**, 631 (1993)
- 4 N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* **139**, 641 (1993)
- 5 N.A. Sekushin, A.A. Tsyganenko, *Russ. J. Phys. Chem.*, **61**, 159 (1987)
- 6 H. Krauss, R. Prins, *J. Catal.*, **164**, 260 (1996)
- 7 J.C. Lavalley, M. Benaissa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **251** (1985)
- 8 J.L. Stencel, L.E. Makovsky, T.A. Sarkus, J. de Vries, R. Thomas, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **90**, 314 (1984)
- 9 F. Maugé, J.P. Gallas, J.C. Lavalley, G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli ; *Mikrochim. Acta*, **II**, 57 (1988)
- 10 E. Payen, L. Gengembre, F. Maugé, J.C. Duchet, J.C. Lavalley ; *Catal. Today*, **10**, 521 (1991)
- 11 Yu.A. Tsyganenko, V.A. Ermoshin, M.R. Keyser, K.S. Smirnov, A.A. Tsyganenko, *Vibr. Spectroscopy*, **13**, 11 (1996)
- 12 H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17**, 31 (1978)
- 13 A.A. Tsyganenko, V.N. Filiminov, *J. Mol. Struct.*, **19**, 579 (1973)
- 14 K.S. Liang, R.R. Chianelli, F.Z. Chien, S.C. Moss, *J. Non-Cryst. Solids* **79**, (1986) 251
- 15 W. Zmierczak, Q. Qader, F.E. Massoth, *J. Catal.* **106**, 65 (1987)
- 16 F.E. Massoth, *J. Catal.*, **36**, 164 (1975)
- 17 J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A*, 2730 (1969)
- 18 C. Dujardin, F. Maugé, résultats non publiés.
- 19 B. Scheffer, N.J.J. Decker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, **121**, 31 (1990)
- 20 P.J. Mangnus, Thèse, Amsterdam, Pays-Bas (1991)
- 21 B. Müller, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9028 (1993)
- 22 T. Cseri, communication personnelle.
- 23 R.G. Leviveld, A.J. va Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, **165**, 184 (1997)
- 24 R.A. van Santen, M. Neurock, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **34**, 557 (1995)
- 25 P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.*, **16**, 51 (1992)
- 26 O. El Beqqali, I. Zorkani, F. Rogemon, H. Chermette, R. Ben Chaabane, M. Gamoudi, G. Guillaud, *Synth. Metals*, **90**, 165 (1997)
- 27 Weller H. ; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **32**, 41 (1993)
- 28 R. Rosseti, S. Nakahara, L.E. Brus *J.Chem.Phys.* **79**, 1086 (1983)

-
- 29 F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, **69**, 137 (1992)
- 30 J. Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90**, 1301 (1981)
- 31 J.P.R. Vissers, J. Bachelier, H.J.M. ten Doeschate, J.C. Duchet, V.H.J. de Beer, R. Prins, *Proc. 8th Int. Cong. On Catal.*, Berlin, **II**, 387 (1984)
- 32 R. Burch, A. Collins, *Appl. Catal.* **17** 273 (1985)
- 33 W. Zmierkzak, G. Murhalidhar, F.E. Massoth, *J. Catal.*, **77**, 432 (1982)
- 34 B.M. Reddy, K.V.R. Chary, V.S. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **81**, 1655 (1985)
- 35 W. Qian, Q. Zhang, Y. Okoshi, A. Ishihara, T. Kabe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**(9) 1821 (1997)

CHAPITRE 4

Etude de l'Influence de H_2S sur l'Acidité de Catalyseurs Sulfures.

I - Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, l'étude par spectroscopie IR de l'adsorption de H_2S est particulièrement délicate : à l'état adsorbé, cette molécule n'absorbe que très peu la lumière infrarouge et donne lieu à des bandes $\nu(SH)$ larges et de faible intensité. De ce fait, l'analyse de ces bandes ne permet pas à elle seule de tirer des conclusions sur la localisation et sur le mode d'adsorption de H_2S . Ainsi, les sites superficiels impliqués dans l'adsorption de H_2S ne sont pas directement détectables et l'utilisation de molécules sondes s'avère indispensable.

Nous utiliserons tout d'abord le monoxyde de carbone pour caractériser les sites CUS impliqués dans l'adsorption de H_2S .

Ensuite, la 2,6-diméthyl pyridine (DMP) sera employée pour caractériser les modifications de l'acidité de Brønsted induites par H_2S , en mode statique à température ambiante ou sous flux à température plus élevée.

Enfin, ces résultats seront confrontés à ceux portant sur l'activité des catalyseurs en isomérisation de 3,3-diméthylbut-1-ène, réalisée dans un microréacteur classique ou à l'aide d'une cellule-réacteur infrarouge.

II - Catalyseurs

Nous étudierons une série de catalyseurs à base de molybdène, promus ou non par du cobalt ou du nickel. Cette série est composée des catalyseurs suivants :

- Al_2O_3 (alumine γ)
- Mo/Al_2O_3 a été préparé par imprégnation de Al_2O_3 ,
- $CoMo/Al_2O_3$ et $NiMo/Al_2O_3$ ont été préparés par imprégnation de Mo/Al_2O_3

Ces trois catalyseurs nous ont été fournis par l'équipe du Professeur Guy Pérot. La préparation et la caractérisation de ces catalyseurs est décrite dans la thèse de Cyril Thomas [1].

- HR306 est un catalyseur commercial fourni par Procatalyse.

Les principales caractéristiques de ces catalyseurs sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 1 : Caractéristiques des catalyseurs sulfures étudiés.

Catalyseur	Surface spécifique / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	% Mo	% Ni	% Co	$p / (p+\text{Mo})^a$
Al_2O_3	227	-	-	-	-
Mo	197	7,94	-	-	-
CoMo	192	8,28	-	2,25	0,307
NiMo	195	8,05	2,20	-	0,308
HR306	-	10,1	-	2,73	0,304

^a fraction atomique de promoteur (p : promoteur, Co ou Ni)

III - Détermination de la localisation des sites d'adsorption de H_2S sur Al_2O_3 , $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Dans cette partie, nous allons chercher à préciser les modes d'interaction de H_2S avec les différents sites d'adsorption présents sur des catalyseurs sulfure supportés de type $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'adsorption de H_2S sur alumine a été étudiée précédemment (Chapitre 2). Les résultats obtenus sur le support Al_2O_3 étudié ici sont très similaires et nous les présenterons brièvement. Dans un deuxième temps, l'adsorption de H_2S sera étudiée sur le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ puis l'étude sera étendue au catalyseur HR-306.

A - Mode opératoire.

Sulfuration - La procédure de sulfuration est similaire à celle qui a été décrite au chapitre 3. Elle est cependant effectuée à une température un peu supérieure, 400°C au lieu de 350°C .

Adsorption de CO - La procédure d'adsorption de CO est identique à celle décrite dans le chapitre précédent.

Co-adsorption H_2S -CO - Après sulfuration du catalyseur, une petite quantité de H_2S (quelques $100 \mu\text{mol.g}^{-1}$) ainsi qu'une faible pression d'hélium sont introduites dans la cellule afin d'établir l'équilibre thermique. La température est alors abaissée jusqu'à 100 K environ. Le CO est alors introduit par petites quantités jusqu'à une pression de 1 Torr à l'équilibre. Après évacuation, la température est élevée jusqu'à 400°C puis le catalyseur est à nouveau sulfuré à cette

température pendant une demi-heure. Après évacuation et retour à température ambiante, une autre quantité de H_2S est introduite. Nous avons vérifié que ces traitements successifs ne modifient pas sensiblement l'état de surface du catalyseur vis-à-vis de l'adsorption de CO. Ceci nous permet de nous assurer que l'état de surface du catalyseur avant l'introduction d'une quantité de H_2S est toujours le même.

B – Résultats

1 - Spectres des catalyseurs sulfurés

Les spectres dans la zone des hydroxyles des catalyseurs sulfurés sont représentés sur la Figure 1. Comme précédemment (Chap. 3), le catalyseur Mo/Al_2O_3 présente moins d'hydroxyles libres que l'alumine ainsi qu'une bande large légèrement plus intense vers 3600 cm^{-1} . Les spectres des catalyseurs promus présentent un rapport signal sur bruit plus faible mais sont très proches du spectre du catalyseur Mo/Al_2O_3 . En particulier, la bande à 3600 cm^{-1} présente une intensité voisine pour les trois catalyseurs. Ceci est en désaccord avec l'étude de Topsøe et Topsøe [2] où il apparaissait que la bande à 3600 cm^{-1} est moins intense sur un $CoMo/Al_2O_3$ que sur un Mo/Al_2O_3 . Puisque ces auteurs attribuent cette bande à la perturbation des groupements hydroxyles du support par les groupes $-SH$ acides de la phase sulfure, ils concluent qu'un catalyseur $CoMo/Al_2O_3$ présente moins de groupements $-SH$ qu'un catalyseur non promu.

Nous n'observons pas un tel phénomène pour les catalyseurs étudiés ici. Il en est de même lorsque nos catalyseurs sont sulfurés dans des conditions 'classiques', i.e. sous flux à pression atmosphérique sous H_2S/H_2 à $400^\circ C$. Ces différences pourraient provenir de la nature différente du support (alumine η) ou de la procédure de sulfuration (H_2/H_2S 1,7 vol% à $450^\circ C$) utilisés dans [2].

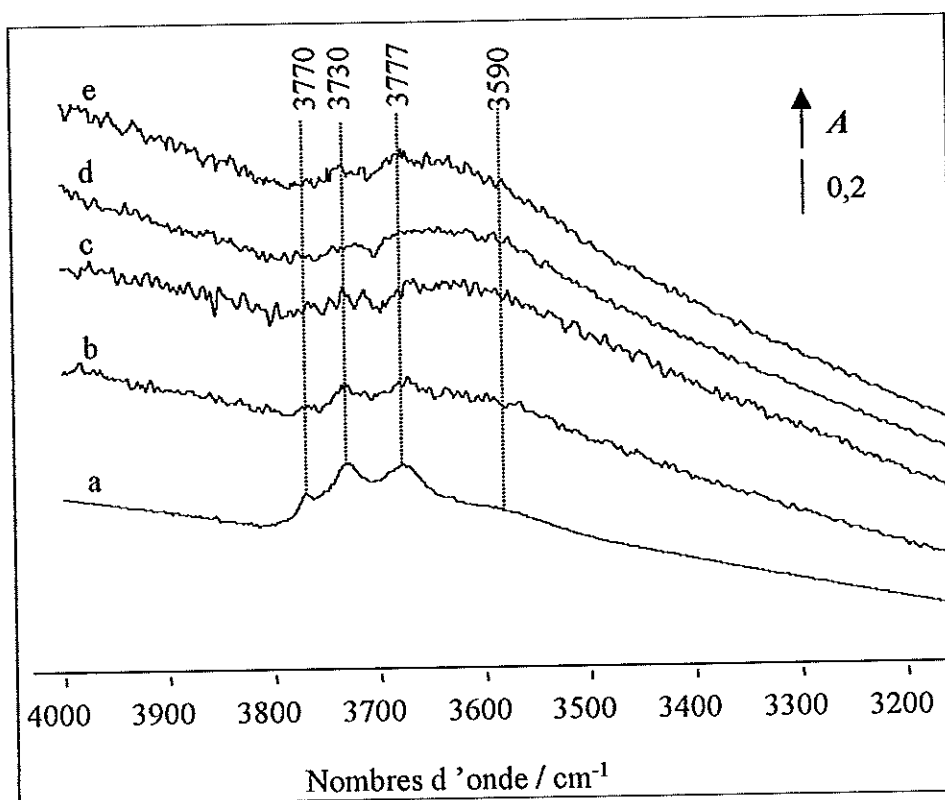


Figure 1 : Spectres des catalyseurs après sulfuration et évacuation à 400°C. (a) Al₂O₃ ; (b) Mo ; (c) NiMo ; (d) CoMo ; (e) HR-306

2 - Adsorption de H₂S sur Al₂O₃.

a - Adsorption de H₂S seul

L'effet de l'adsorption de H₂S sur la surface d'une alumine oxydée a été étudié dans le chapitre 2. L'adsorption de H₂S sur l'alumine sulfurée donne lieu à des phénomènes similaires. La Figure 2 présente les spectres obtenus après adsorption de quantités croissantes de H₂S. Les spectres présentés montrent que H₂S perturbe préférentiellement les groupements hydroxyles situés à ca. 3795, 3775, 3754 et 3735 cm⁻¹. En parallèle, la bande large à ca.3590 cm⁻¹ correspondant à des hydroxyles liés par liaison hydrogène augmente d'intensité.

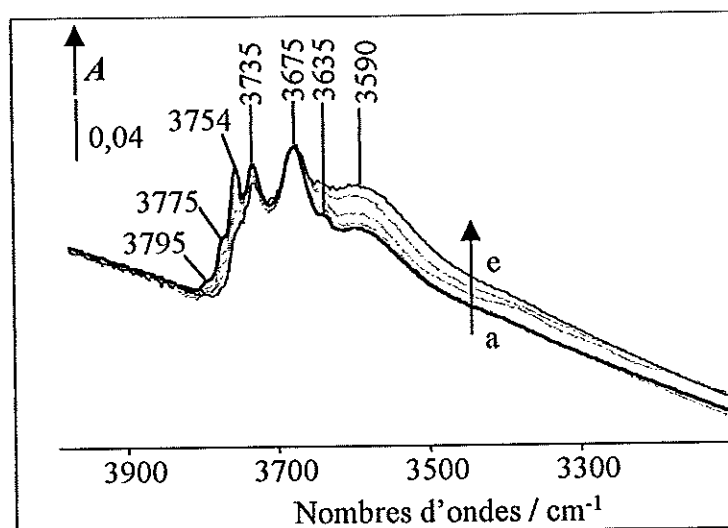


Figure 2 : Adsorption de H_2S sur Al_2O_3 sulfurée. Spectres enregistrés dans la zone des hydroxyles après adsorption de quantités croissantes de H_2S . (a) $0 \mu mol.g^{-1}$; (b) $65 \mu mol.g^{-1}$; (c) $130 \mu mol.g^{-1}$; (d) $325 \mu mol.g^{-1}$ et (e) 5 Torr à l'équilibre puis évacuation primaire de H_2S .

b - Adsorption de CO en l'absence de H_2S préadsorbé.

Les spectres présentés sur la Figure 3 ci-après correspondent à l'adsorption de CO sur l'alumine sulfurée à $400^\circ C$. Ces spectres correspondent aux différences : spectres après adsorption de CO moins spectre avant adsorption de CO.

Dans la région des groupements hydroxyles (Figure 3a), l'adsorption de CO entraîne une diminution des bandes correspondant aux hydroxyles libres de l'alumine (bandes négatives sur la figure). Cette perturbation donne lieu à l'apparition d'une bande large située vers les bas nombres d'onde qui correspond aux hydroxyles perturbés par CO. Cette bande est pointée à 3614 cm^{-1} sur la Figure 3a.

Les spectres obtenus dans la région des vibrations $\nu(CO)$ sont très similaires à ceux que nous avons décrits dans le chapitre précédent. Ils montrent que CO interagit avec les groupements $-OH$ de l'alumine (bande à 2156 cm^{-1}) et les sites coordinativement insaturés Al^{3+} (bande à 2185 cm^{-1}).

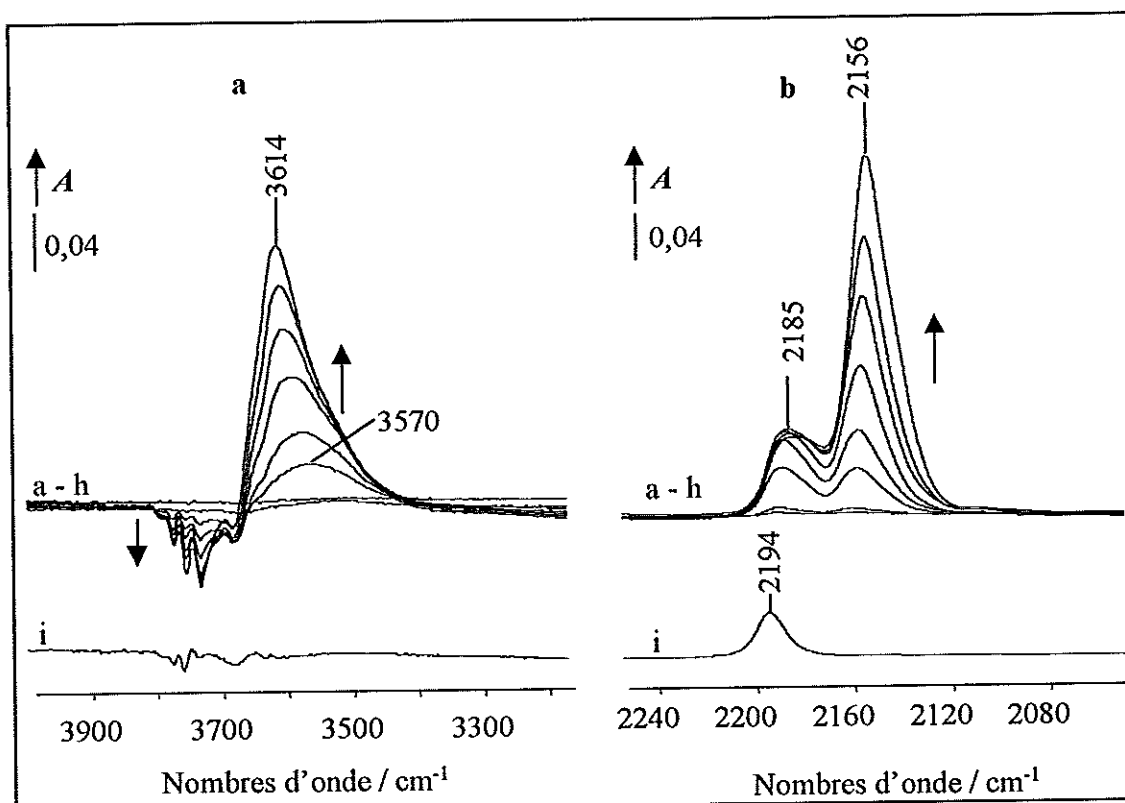


Figure 3 : Adsorption de CO à basse température (100K) sur Al_2O_3 . a : région des groupements hydroxyles ; b : région des vibration $\nu(\text{CO})$. (a) – (h) spectres enregistrés après l'introduction de quantités croissantes de CO ; (i) Spectre après évacuation de la cellule à basse température (1.10^{-4} Torr, 100K)

c - Effet de la préadsorption de H_2S sur l'adsorption de CO

Les spectres différence présentés sur la Figure 4 ont été obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H_2S .

Dans la région des hydroxyles (Figure 4a), les spectres montrent que le nombre d'hydroxyles situés vers les hauts nombres d'onde (HF) perturbés par CO diminue du fait de la préadsorption de H_2S . Ceci est en bon accord avec la figure 2 : H_2S perturbe ces hydroxyles et les rend inaccessibles à CO. En conséquence, la bande $\nu(\text{OH})$ perturbée par CO à ca. 3614 cm^{-1} est légèrement moins intense. La quantité d'hydroxyles situés vers les bas nombres d'ondes (BF) perturbés par CO est quant à elle légèrement plus importante après préadsorption de H_2S . Ceci indique que de nouveaux hydroxyles ont été créés par adsorption de H_2S . Ces nouveaux hydroxyles perturbés par CO donnent lieu à une légère augmentation de la zone basse fréquence de la bande $\nu(\text{OH})$ perturbée vers 3520 cm^{-1} .

Dans la zone $\nu(\text{CO})$, représentée sur la Figure 4a, la préadsorption de H_2S conduit à une diminution de l'aire du massif correspondant à l'adsorption de CO sur les sites acides de Lewis de

Al₂O₃. Ceci met en évidence l'empoisonnement des sites de Lewis de l'alumine par H₂S à température ambiante. Pour des quantités importantes de H₂S préadsorbé, deux bandes peuvent être distinguées dans ce massif, à ca. 2190 et 2180 cm⁻¹ (médaillon Figure 4b). L'allure des spectres indique que la bande à 2190 cm⁻¹ diminue plus fortement que la bande à 2180 cm⁻¹ du fait de l'adsorption de H₂S. Ce résultat traduit la présence de deux types de sites acides de Lewis présentant une réactivité différente vis-à-vis de l'adsorption de H₂S. A partir des fréquences $\nu(\text{CO})$, il est possible de conclure que la bande à 2190 cm⁻¹ correspond à l'adsorption de CO sur des sites acides de Lewis plus forts que ceux qui donnent lieu à la bande à 2180 cm⁻¹. La diminution plus importante de la bande à 2190 cm⁻¹ indique donc que les sites acides de Lewis les plus forts sont préférentiellement impliqués dans l'adsorption de H₂S.

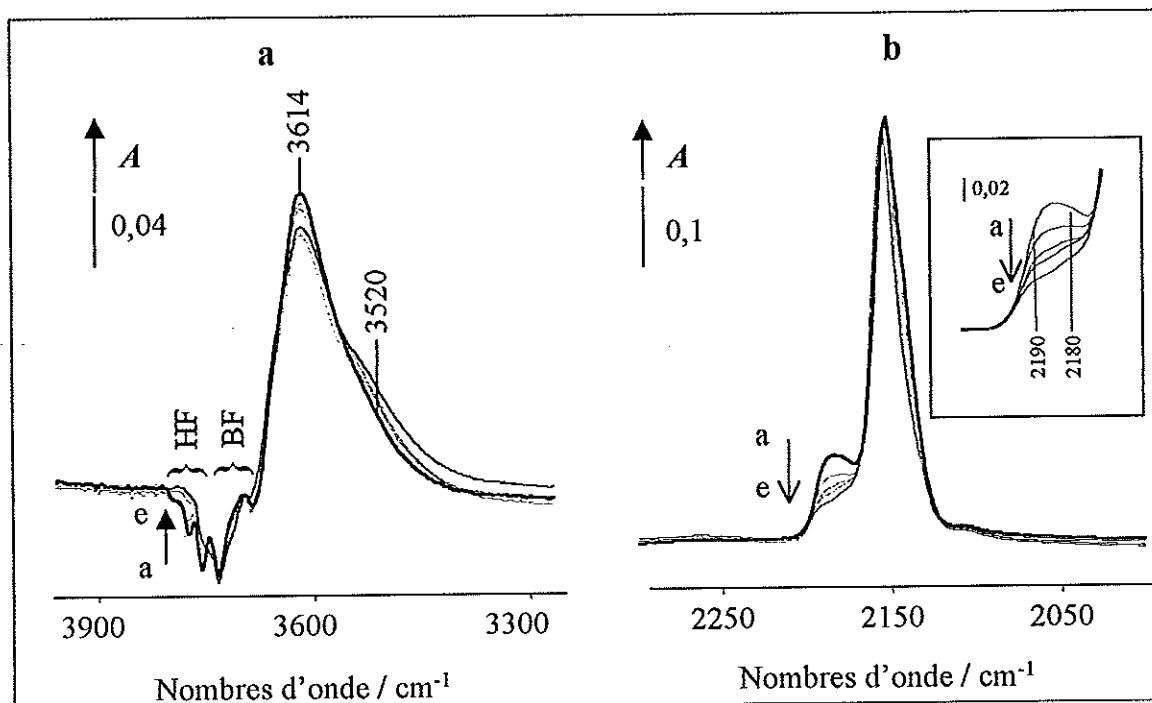


Figure 4 : Adsorption de CO sur Al₂O₃ à basse température (1 Torr à l'équilibre, 100K) . Spectres différences (spectres après adsorption de CO moins spectre avant adsorption de CO) obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H₂S sur Al₂O₃. A : zone des hydroxyles, b : zone $\nu(\text{CO})$. (a) 0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (b) 65 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (c) 130 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (d) 325 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ et (e) 5 Torr à l'équilibre puis évacuation primaire de H₂S.

Bien que la création de nouveaux hydroxyles soit mise en évidence par l'examen des spectres obtenus dans la région des hydroxyles, (Figure 4a), on n'observe pas d'augmentation significative de l'aire de la bande $\nu(\text{CO})$ à 2155 cm⁻¹. Cependant, la quantité de CO physisorbé (2140 cm⁻¹) diminue régulièrement avec la quantité de H₂S préadsorbé et le recouvrement

important de cette bande avec la bande $\nu(\text{CO})$ correspondant à CO en liaison hydrogène avec les hydroxyles de l'alumine pourrait masquer l'augmentation d'intensité de cette dernière.

Toutefois, l'augmentation de l'intensité de la bande $\nu(\text{CO})$ correspondant aux espèces liées par liaison hydrogène (vers 2155 cm^{-1}) est clairement mise en évidence sur les spectres différences présentés sur la Figure 5. Ces spectres correspondent à la différence entre les spectres de la Figure 4 obtenus après préadsorption de H_2S ((b) à (e)) et le spectre (a) obtenu en l'absence de H_2S . Les spectres de la Figure 5 correspondent donc aux modifications des spectres de la Figure 4 induites par la préadsorption de H_2S .

La Figure 5b correspond à la zone $\nu(\text{CO})$. On note clairement une diminution des bandes correspondant à CO coordonné aux sites acides de Lewis Al^{3+} . La bande négative à ca. 2144 cm^{-1} traduit la diminution du nombre d'espèces physisorbées du fait de la préadsorption de H_2S .

Ces spectres montrent également que la préadsorption de H_2S entraîne l'augmentation d'une bande $\nu(\text{CO})$ à 2160 cm^{-1} correspondant à l'adsorption de CO sur les hydroxyles de l'alumine : ceci indique que H_2S donne lieu à la création de nouveaux hydroxyles acides. Notons que la fréquence relativement élevée de cette bande $\nu(\text{CO})$ indique que les groupements hydroxyles créés par adsorption de H_2S sont relativement acides. Cette fréquence élevée est en bon accord avec l'augmentation d'intensité de la composante de bas nombres d'ondes (ca. 3520 cm^{-1}) du massif $\nu(\text{OH})$ correspondant aux hydroxyles liés par liaison hydrogène (Figure 4).

Les spectres de la Figure 5a correspondent aux modifications induites dans la zone des hydroxyles. Ils sont plus délicats à interpréter. L'augmentation de l'intensité des bandes à 3795 , 3775 et 3755 cm^{-1} traduit le fait que les hydroxyles HF perturbés par H_2S ne sont plus accessibles à CO. Les bandes en négatif à ca. 3745 , 3715 cm^{-1} correspondent aux hydroxyles BF créés par H_2S et perturbés par CO. L'intensité négative à 3620 cm^{-1} est à relier à la diminution de la bande des hydroxyles HF perturbés par CO (cette bande est pointée à 3614 cm^{-1} sur la Figure 4). Enfin, les maxima pointés à 3673 et 3500 cm^{-1} sont vraisemblablement dus à la perturbation par CO des nouveaux hydroxyles créés par H_2S : cette perturbation donne lieu à une bande $\nu(\text{OH})$ large, «coupée» par la bande négative située à ca. 3620 cm^{-1} .

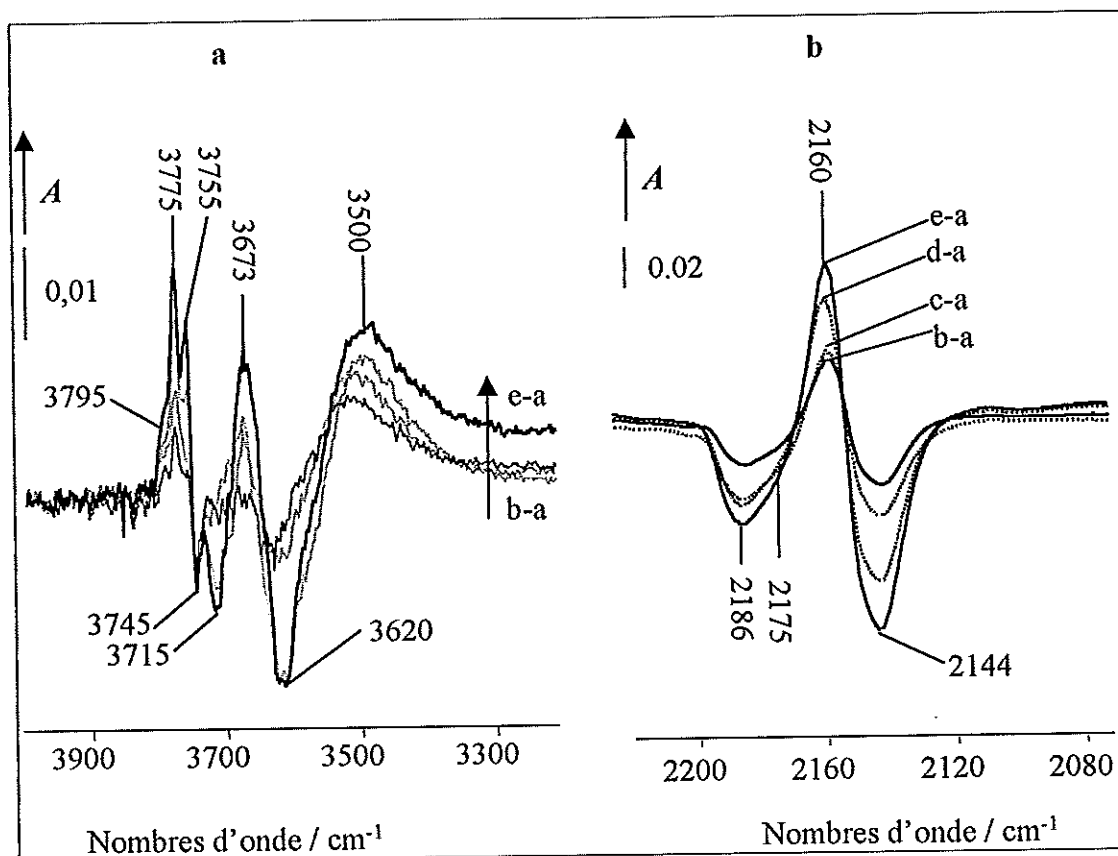


Figure 5 : Spectres différences (adsorption de CO après adsorption de H₂S moins adsorption de CO sans adsorption de H₂S) obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H₂S. (b-a) 65 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (c-a) 130 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (d-a) 325 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ et (e-a) 5 Torr à l'équilibre puis évacuation primaire de H₂S. (1 Torr de CO à l'équilibre, 100K).

En résumé, ces résultats indiquent que l'adsorption de H₂S conduit à

- une diminution de la quantité de sites acides de Lewis de Al₂O₃,
- une perturbation préférentielle des hydroxyles basiques de l'alumine,
- la création de nouveaux hydroxyles acides.

Soulignons également que rien n'indique que des groupements -SH acides soient formés par dissociation de H₂S.

Toutes ces observations sont en accord avec ce qui avait été observé précédemment dans le cas d'une alumine non sulfurée (Chap. 2).

3 - Adsorption de H₂S sur Mo/Al₂O₃ sulfuré

a - H₂S seul

La Figure 6 ci-après présente les spectres obtenus après adsorption de quantités croissantes de H₂S sur le catalyseur Mo/Al₂O₃. Ces spectres présentent un rapport signal sur bruit plus faible que dans le cas de Al₂O₃ (Figure 2). Cependant, comme précédemment, ces spectres montrent que H₂S perturbe préférentiellement les groupements hydroxyles situés vers les hauts nombres d'onde alors qu'en parallèle, la bande large située vers les bas nombres d'onde, correspondant aux hydroxyles perturbés, augmente d'intensité.

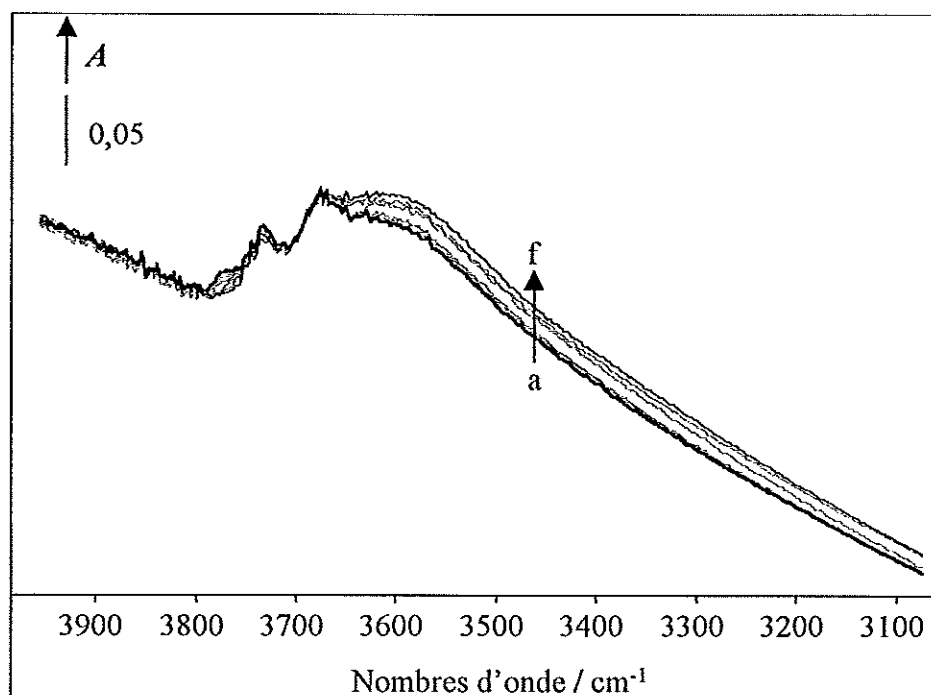


Figure 6 : Adsorption de H₂S sur Mo/Al₂O₃. Spectres enregistrés dans la zone des hydroxyles après adsorption de quantités croissantes de H₂S. (a) 0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (b) 40 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (c) 50 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (d) 96 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, (e) 240 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (f) 5 Torr à l'équilibre puis évacuation primaire de H₂S.

b - Adsorption de CO en l'absence de H₂S.

Les spectres présentés sur la Figure 7 ci-après correspondent à l'adsorption de CO sur le catalyseur Mo/Al₂O₃ sulfuré. Les spectres obtenus dans la région des groupements hydroxyles (Figure 7a) sont très semblables aux spectres obtenus dans le cas de l'adsorption de CO sur Al₂O₃ (Figure 3). Ils traduisent le fait que CO perturbe les hydroxyles du support de ce catalyseur.

Les spectres obtenus dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$ (Figure 7b) montrent que CO s'adsorbe à la fois sur le support (bandes à 2190 et 2155 cm⁻¹) et sur la phase sulfure (bande à 2110 cm⁻¹).

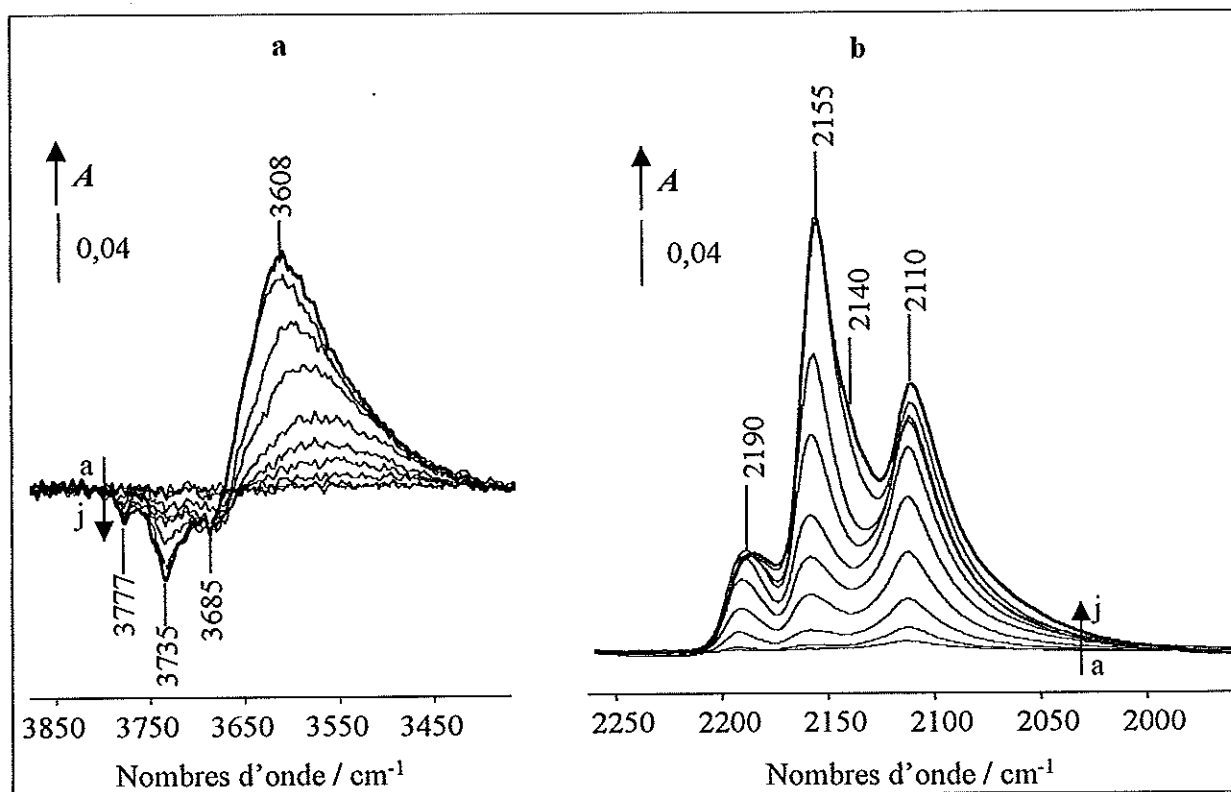


Figure 7 : Adsorption de CO à basse température (100K) sur Mo/Al₂O₃. a région des groupements hydroxyles ; b région des vibration $\nu(\text{CO})$. (a) – (i) spectres enregistrés après l'introduction de quantités croissantes de CO. (j) 1 Torr de CO à l'équilibre.

c - Coadsorption CO-H₂S.

Les spectres présentés sur la Figure 8 ci-après montrent l'effet de l'introduction de quantités croissantes de H₂S à température ambiante sur le spectre du CO adsorbé sur le catalyseur Mo/Al₂O₃.

Les spectres obtenus dans la région des groupements hydroxyles (Figure 8a) sont similaires aux spectres obtenus sur Al₂O₃ (Figure 4).

Dans la zone $\nu(\text{CO})$ (Figure 8b), le comportement des bandes dues à CO adsorbé sur le support (sites acides de Lewis et hydroxyles) est également similaire à ce qui était observé sur Al₂O₃. L'intensité du massif correspondant à CO adsorbé sur la phase sulfure (2110 cm⁻¹) diminue de manière importante avec la quantité de H₂S préadsorbé. Pour les quantités de H₂S les plus importantes, l'intensité de ce massif est très faible. Ces résultats indiquent que H₂S s'adsorbe sur les sites de bord des feuillets MoS₂.

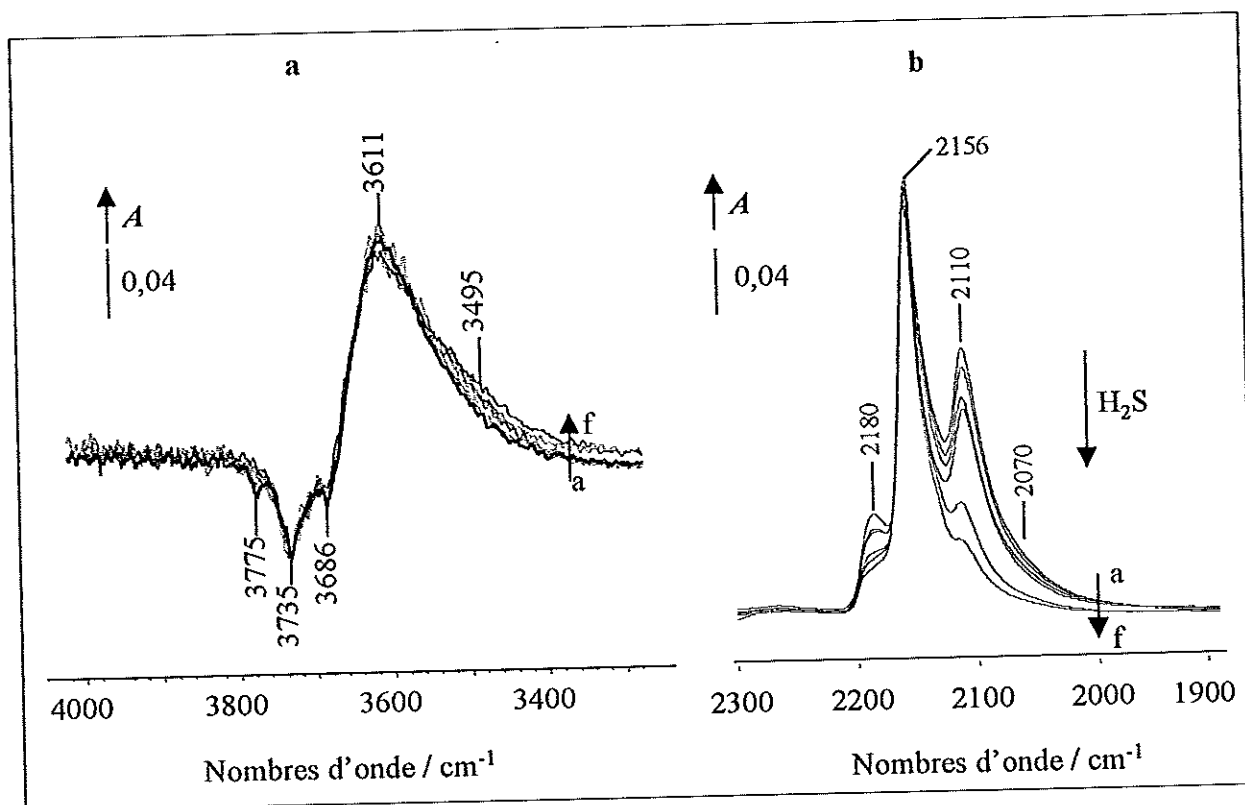


Figure 8 : Adsorption de CO sur Mo/Al₂O₃ à basse température (1 Torr à l'équilibre, 100K). Spectres obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H₂S sur Mo/Al₂O₃. a : zone des hydroxyles, b : zone $\nu(\text{CO})$. (a) 0 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (b) 40 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (c) 50 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (d) 96 $\mu\text{mol.g}^{-1}$, (e) 240 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (f) 5 Torr à l'équilibre puis évacuation primaire de H₂S.

Sur la Figure 9, nous présentons les spectres correspondant à la différence entre les spectres (b) à (f) de la Figure 8 obtenus après préadsorption de H₂S et le spectre (a) obtenu en l'absence de H₂S.

Dans la région des vibrations $\nu(\text{OH})$, ces spectres de différence présentent un rapport signal sur bruit beaucoup plus faible que dans le cas de Al₂O₃ (cf. Figure 5). Cependant, les variations observées ici sont les mêmes que précédemment. Elles traduisent notamment la création de nouveaux hydroxyles (3710 – 3740 cm⁻¹) sur le support du catalyseur Mo/Al₂O₃. Cette création de nouveaux hydroxyles est bien confirmée par la Figure 9b : la bande positive à 2161 cm⁻¹ montre que la quantité de CO lié par liaison hydrogène augmente avec la quantité de H₂S introduite. La diminution du nombre de sites CUS de la phase sulfure accessibles à CO est également bien mise en évidence par cette figure.

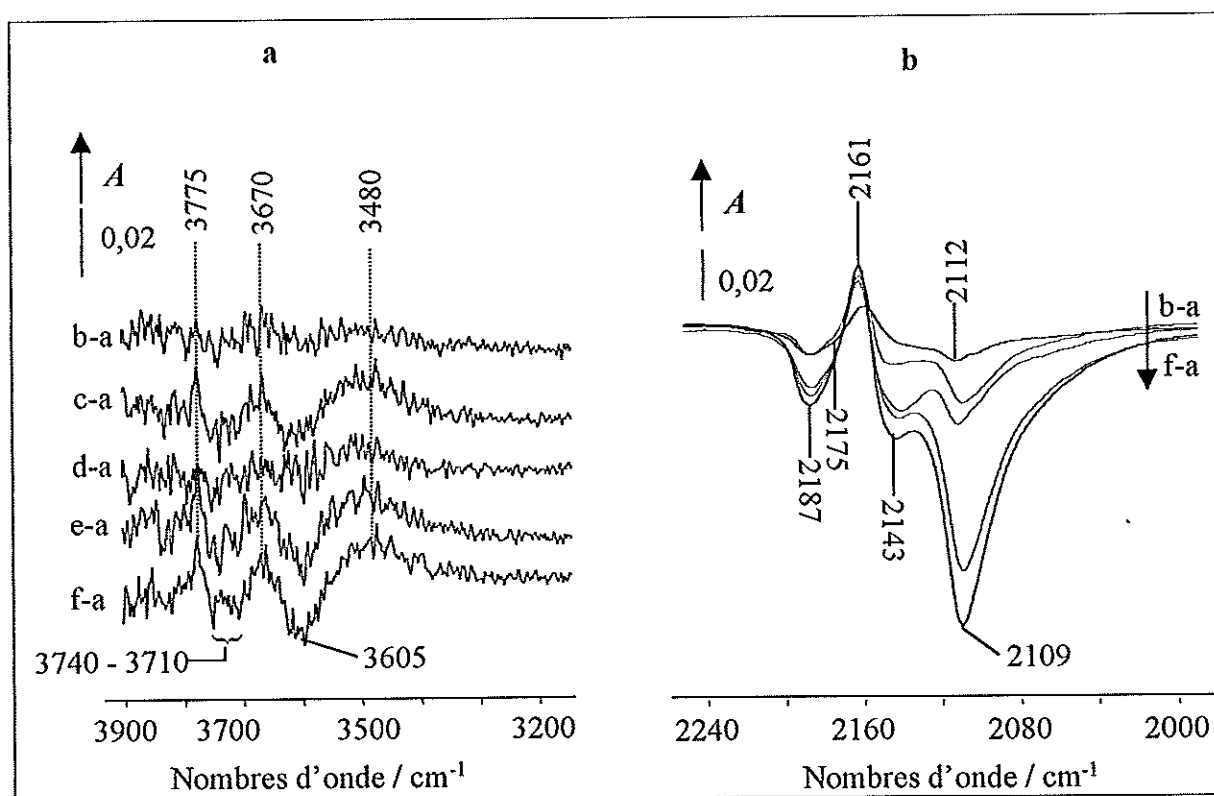


Figure 9 : Spectres différences (adsorption de CO après adsorption de H₂S moins adsorption de CO sans adsorption de H₂S) obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H₂S. (b-a) 40 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (c-a) 50 $\mu\text{mol.g}^{-1}$; (d-a) 96 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (e-a) 240 et (f-a) 5 Torr à l'équilibre puis évacuation primaire de H₂S. (1 Torr de CO à l'équilibre, 100K).

Pour terminer, nous présentons sur la Figure 10 les spectres obtenus après l'évacuation de CO à basse température (Figure 10b). L'analyse de ces spectres est intéressante dans la mesure où, dans ces conditions, la bande caractéristique de la phase sulfure n'est plus recouverte par les bandes correspondant à CO physisorbé (2143 cm^{-1}) ou lié par liaison hydrogène (2156 cm^{-1}).

Ces spectres mettent en évidence une hétérogénéité des sites CUS de la phase sulfure. En effet, pour les quantités de H_2S les plus importantes, on distingue nettement deux composantes à ca. 2130 et 2110 cm^{-1} alors qu'une composante du massif située vers les bas nombres d'onde (ca. $2060\text{-}2070\text{ cm}^{-1}$) a totalement disparu. Cette dernière composante correspond vraisemblablement à la bande $\nu(\text{CO})$ à 2060 cm^{-1} qui est observée notamment après traitement par l'hydrogène de catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurés (cf. Chap.3).

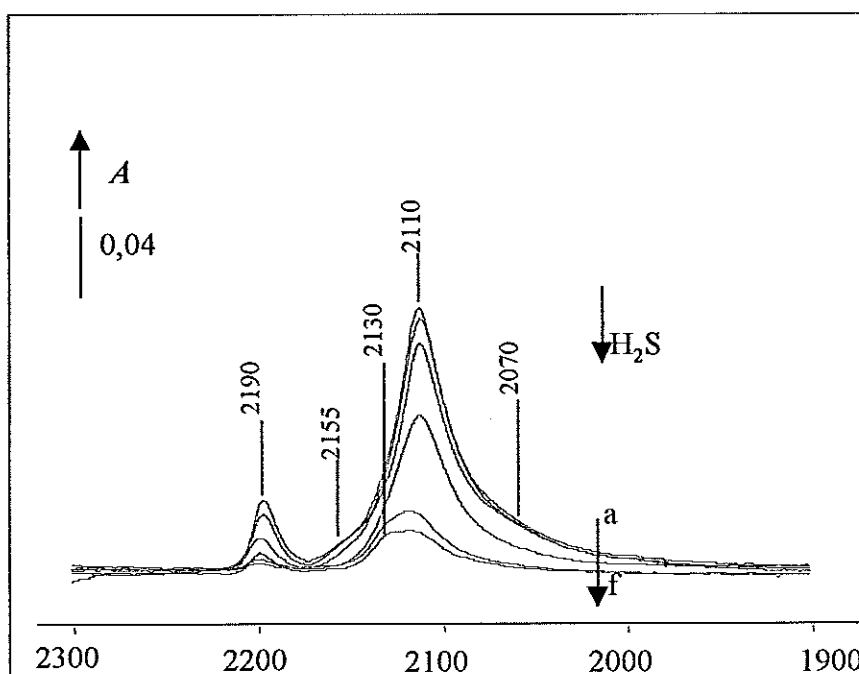


Figure 10 : Adsorption de CO à basse température sur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré. Spectres obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H_2S . (a) $0\ \mu\text{mol.g}^{-1}$; (b) $40\ \mu\text{mol.g}^{-1}$; (c) $50\ \mu\text{mol.g}^{-1}$; (d) $96\ \mu\text{mol.g}^{-1}$, (e) $240\ \mu\text{mol.g}^{-1}$; (f) 5 Torr à l'équilibre puis évacuation primaire de H_2S . (Spectres enregistrés après évacuation de CO à 2.10^{-5} Torr, 100K)

En résumé, H_2S s'adsorbe à la fois sur le support et sur la phase sulfure du catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les modes d'interaction de H_2S avec le support sont les mêmes que sur Al_2O_3 . En particulier, H_2S s'adsorbe dissociativement, ce qui entraîne (i) une diminution du nombre de sites acides de Lewis et (ii) la création de nouveaux hydroxydes. Sur la phase sulfure, l'adsorption de H_2S conduit à une diminution très importante du nombre de sites CUS.

4 - Adsorption de H₂S sur un catalyseur CoMo/Al₂O₃ (HR-306)

Les spectres de ce catalyseur présentent un rapport signal sur bruit très faible, notamment dans la région des vibrations $\nu(\text{OH})$. Les spectres enregistrés dans cette région sont inexploitable. Aussi, nous présenterons uniquement les spectres obtenus dans la région $\nu(\text{CO})$.

a - Adsorption de CO en l'absence de H₂S.

Les spectres présentés sur la figure suivante correspondent à l'adsorption de CO sur le catalyseur HR306 sulfuré.

Outre les bandes précédemment décrites correspondant à l'adsorption de CO sur le support (2180 et 2155 cm⁻¹) ou sur les sites de bord Mo (2110 cm⁻¹), on note la présence de deux bandes supplémentaires à 2055 cm⁻¹ et 2070 cm⁻¹. La bande à ca. 2055 cm⁻¹ est présente sur des catalyseurs du type Co/Al₂O₃ sulfurés et est attribuée à l'interaction de CO avec le cobalt dans un environnement sulfure. La bande à ca. 2070 cm⁻¹ est attribuée aux sites de promotion, résultant d'une interaction entre le molybdène et de cobalt [3].

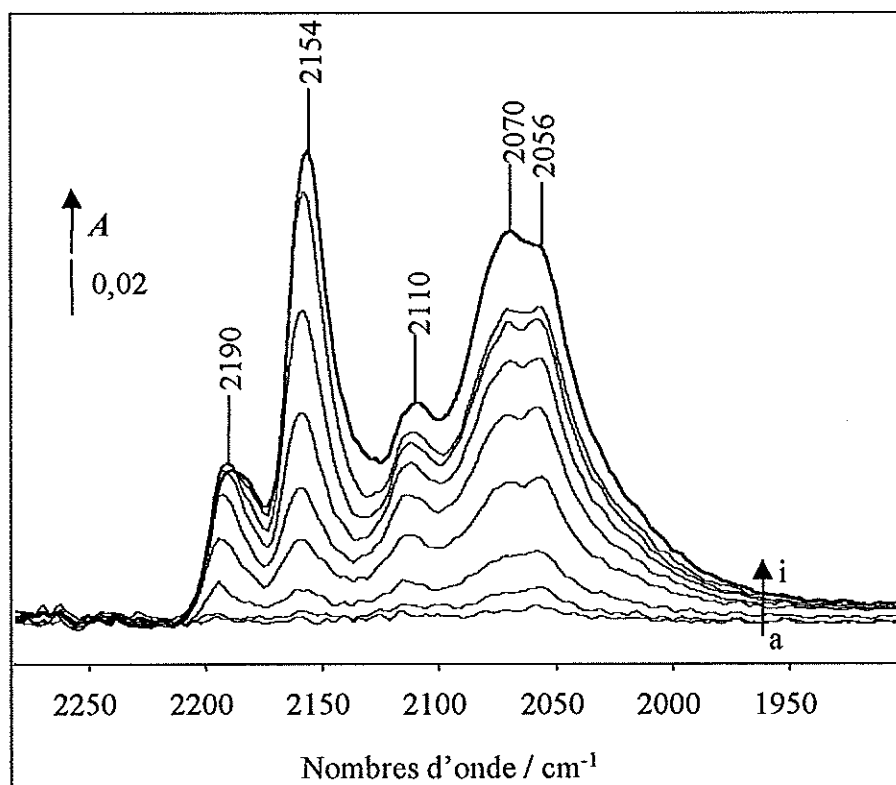


Figure 11 : Adsorption de CO à basse température (100K) sur HR306. (a) – (h) spectres enregistrés après l'introduction de quantités croissantes de CO ; (i) Spectre après évacuation de la cellule à basse température (1.10⁻⁴ Torr, 100K)

b - Adsorption de CO en présence de H₂S

La Figure 12 représente les spectres de CO adsorbé sur le catalyseur HR-306 après mise en contact avec des quantités croissantes de H₂S. Comme dans le cas du catalyseur Mo/Al₂O₃, le nombre de sites acides de Lewis du support détectés par CO diminue de manière importante avec la quantité de H₂S introduite.

Globalement, les différents sites CUS présents sur la phase sulfure sont touchés par la préadsorption de H₂S. Ils présentent cependant une réactivité différente vis-à-vis de H₂S qui est bien mise en évidence sur la Figure 13. Cette figure présente les spectres correspondant à la différence entre les spectres (b) à (f) de la Figure 12 obtenus après préadsorption de H₂S et le spectre (a) obtenu en l'absence de H₂S.

Ces spectres soulignent particulièrement bien les modifications des spectres $\nu(\text{CO})$ liées à l'introduction de H₂S.

Cette figure montre que les premières quantités de H₂S introduites donnent lieu à la diminution d'une bande large et symétrique centrée à ca. 2070 cm⁻¹. Ceci indique que sur la phase sulfure de ce catalyseur, les premières molécules de H₂S s'adsorbent préférentiellement sur les sites promus.

Pour les quantités de H₂S plus importantes, les bandes à 2110 et 2055 cm⁻¹ commencent à diminuer : H₂S affecte également les sites Mo et Co.

Finalement, lorsque H₂S est introduit en quantité importante, toutes les bandes correspondant à l'adsorption de CO sur la phase sulfure ont fortement diminué. On note toutefois que cette diminution est globalement moins marquée que dans le cas du catalyseur Mo/Al₂O₃ étudié précédemment. Ce résultat est en bon accord avec une étude récemment effectuée au laboratoire qui montre que le promoteur cobalt améliore la thiorésistance des lacunes anioniques de la phase sulfure de catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃ [4].

Notons que dans le cas de ce catalyseur, la préadsorption de H₂S ne semble pas donner lieu à une augmentation du nombre d'hydroxyles acides : la bande $\nu(\text{CO})$ à 2156 cm⁻¹ diminue avec la quantité de H₂S préadsorbé.

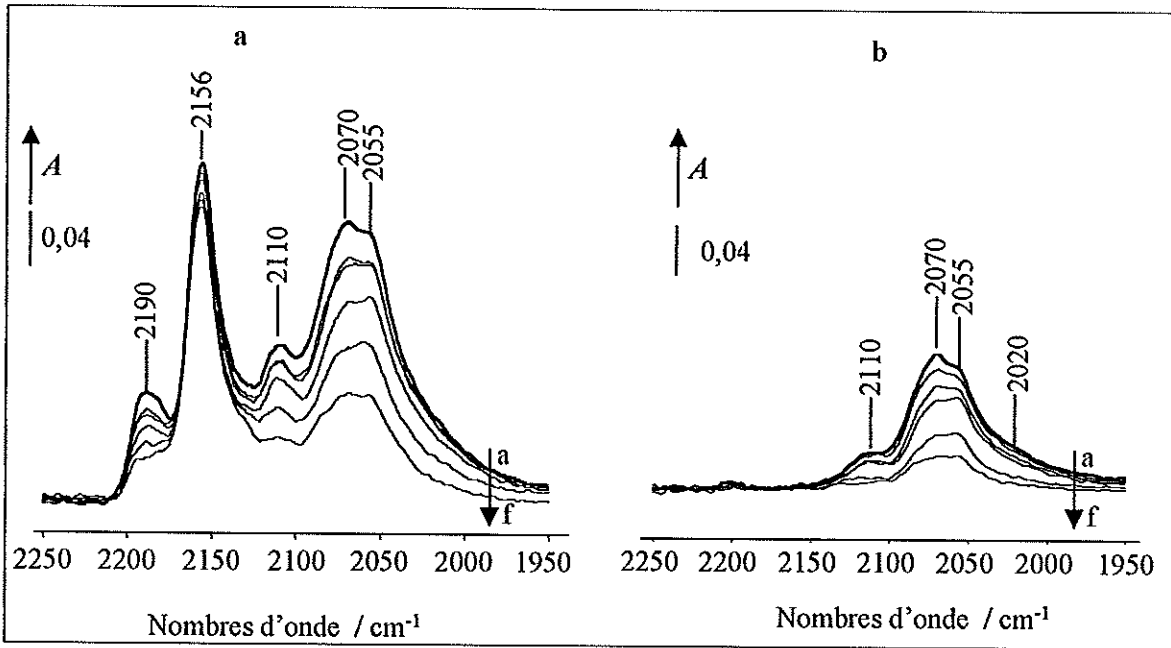


Figure 12 : Adsorption de CO sur HR306 à basse température (100K) . Spectres différences (spectre après adsorption de CO moins spectre avant adsorption de CO) obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H₂S. a : 1 Torr de CO à l'équilibre, b : Après évacuation de CO (2.10⁻⁵ Torr).

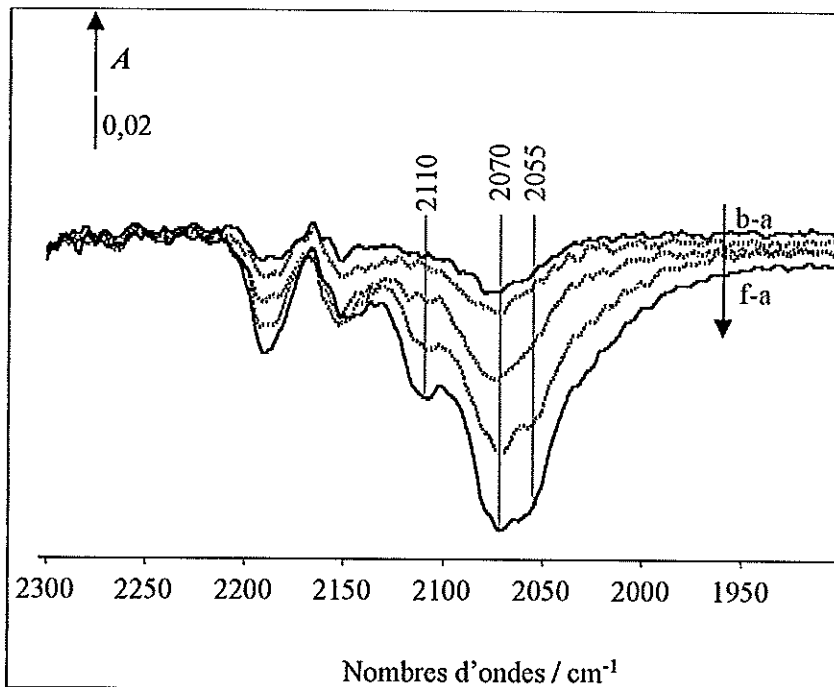


Figure 13 : Spectres différences (adsorption de CO après adsorption de H₂S moins adsorption de CO sans adsorption de H₂S) obtenus après préadsorption de quantités croissantes de H₂S sur le catalyseur HR-306. 1 Torr de CO à l'équilibre, 100K.

C - Conclusions

L'adsorption de CO à basse température nous a permis de déterminer la nature des sites coordinativement insaturés (sites CUS) de catalyseurs sulfures impliqués dans l'adsorption de H₂S. Tous les types de sites CUS détectés par CO sont touchés par l'adsorption de H₂S mais ils présentent des réactivités différentes :

- Les sites acides de Lewis de l'alumine (Al³⁺) sont toujours fortement touchés quel que soit le catalyseur. Les sites les plus forts adsorbent préférentiellement H₂S.

- Les sites CUS de la phase sulfure du catalyseur Mo/Al₂O₃ sont également impliqués dans l'adsorption de H₂S.

- Sur le catalyseur HR-306, les sites promus adsorbent préférentiellement H₂S. Des résultats similaires (non présentés) ont été obtenus sur un autre catalyseur CoMo/Al₂O₃. Il semble donc être généralisable à ce type de catalyseurs. Ce dernier résultat est *a priori* en accord avec une étude récente qui montre que la phase sulfure de catalyseurs CoMo/SiO₂ présente une acidité de Lewis plus forte que celle de catalyseurs Mo/SiO₂ [5].

- Pour des quantités importantes de H₂S, les sites CUS de la phase sulfure du catalyseur promu sont proportionnellement moins touchés que les sites CUS de la phase sulfure du catalyseur non promu dans les conditions d'introduction de H₂S utilisées. Ce comportement, *a priori* en contradiction avec le fait que les sites promus adsorbent préférentiellement les premières quantités de H₂S, pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité des sites d'adsorption de la phase sulfure.

IV - Acidité des catalyseurs sulfures, influence de H₂S

A - Introduction

Après avoir examiné en détail les sites lacunaires en soufre de la phase sulfure accessibles à CO et leur réactivité vis-à-vis de H₂S, nous allons maintenant chercher à préciser le devenir de ces sites après adsorption de H₂S.

L'acidité des catalyseurs étudiés sera tout d'abord évaluée en mode statique à température ambiante, en l'absence ou en présence de H₂S.

Dans la deuxième partie de cette section, l'étude de l'acidité des catalyseurs Mo et CoMo sera menée en mode dynamique (sous flux, à température plus élevée).

B - Rappel sur le choix de la molécule sonde.

Les catalyseurs sulfures ne donnent pas lieu à une protonation de la pyridine à température ambiante. Seule une étude rapporte la protonation de la pyridine sur ce type de catalyseurs à des températures proches des températures utilisées dans des réactions d'hydrotraitement [6]. Cependant, dans ce cas, la pyridine réagit et se transforme également à la surface. La comparaison de l'acidité de différents catalyseurs sulfures est alors délicate. Afin de circonvenir à ces problèmes, nous utiliserons la 2,6-diméthylpyridine (DMP). Cette molécule est plus basique que la pyridine et elle est susceptible de se protoner sur une phase sulfure [5, 7].

Nous résumons dans le tableau suivant les modes de vibration de la DMP adsorbée sensibles au type d'interaction avec la surface.

Tableau 2: Fréquences des modes de vibration v8 de la DMP adsorbée.

Mode	Type d'interaction	Nombre d'onde / cm ⁻¹
v8a _{DMPH+}	Protonation	1650
v8b _{DMPH+}	Protonation	1625
v8a _{DMPL}	Coordination	1615 - 1603
v8a _{DMP...H}	Liaison hydrogène	1600
v8b _{DMPL}	Coordination	1580
v8b _{DMP...H}	Liaison hydrogène	1580
δ(NH)	Protonation	1270

C - Acidité déterminée en mode statique.

1 - Mode Opérateur

La procédure de sulfuration employée est la même que précédemment (sulfuration en mode statique à 400°C).

Après retour à température ambiante, une pression de 1 Torr à l'équilibre de DMP est établie dans la cellule infrarouge. La cellule est ensuite évacuée jusqu'à obtenir une pression de 2.10^{-5} Torr. Dans ces conditions, seules les espèces chimisorbées restent à la surface des catalyseurs.

H₂S est ensuite introduit par petites quantités successives, jusqu'à une pression de 1 Torr à l'équilibre. La cellule est alors de nouveau évacuée jusqu'à 2.10^{-5} Torr à température ambiante puis à 100°C et 150°C. Un spectre est enregistré après chacune des étapes précédentes.

Afin de comparer l'adsorption de la DMP sur les différents catalyseurs et de mettre en évidence l'effet de la présence d'une phase sulfure, les spectres ont été ramenés à des poids de pastille qui correspondent à des masses identiques d'alumine contenue dans la pastille (10 mg). En l'absence de précision, les spectres présentés dans cette partie correspondent aux différences entre les spectres enregistrés après adsorption de DMP moins celui enregistré avant adsorption de DMP.

2 - Adsorption de la DMP sur les catalyseurs sulfurés

Dans un premier temps, nous avons caractérisé par adsorption de DMP l'acidité des catalyseurs obtenus après sulfuration et dégazage à 400°C. La Figure 14 présente les spectres obtenus dans la zone 1700 – 1500 cm⁻¹ qui rend compte des différents modes d'adsorption de la DMP avec la surface.

Sur tous les échantillons, les trois modes d'interaction sont observés :

- Protonation (DMPH⁺), caractérisée par les bandes à ca.1650 et 1627 cm⁻¹
- Coordination (DMPL), caractérisée par la bande à ca.1615 cm⁻¹
- Liaison hydrogène (DMP...H), caractérisée par la bande à ca.1603 cm⁻¹

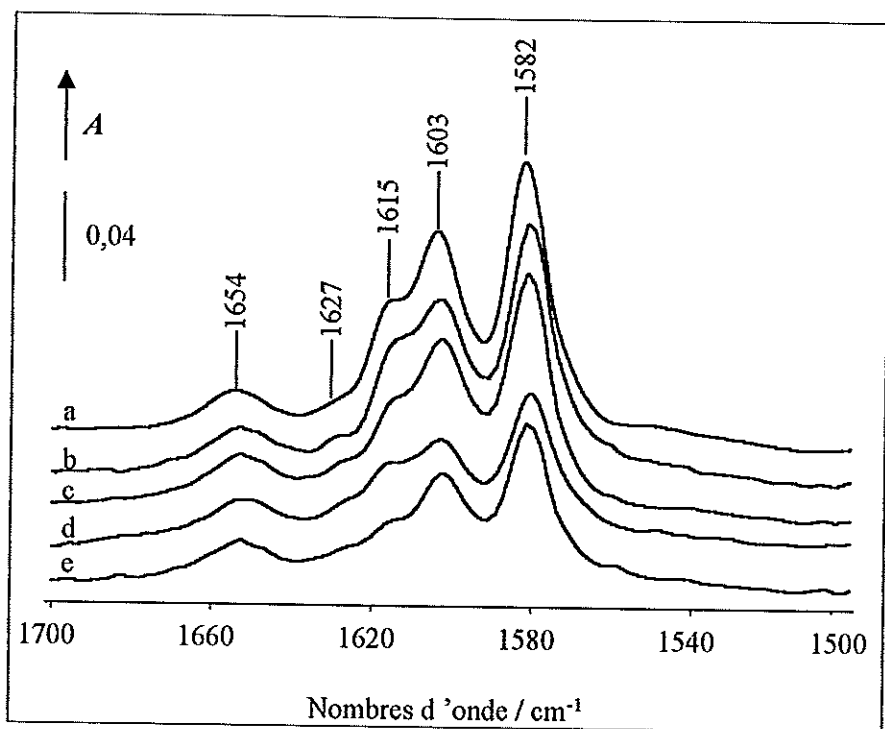


Figure 14 : Spectres différences obtenus après adsorption de la DMP à température ambiante sur les catalyseurs activés. (a) Al_2O_3 ; (b) CoMo ; (c) Mo ; (d) NiMo ; (e) HR-306.

Les spectres obtenus sur les différents catalyseurs sont qualitativement très semblables. Les différentes bandes d'absorption présentent cependant des intensité différentes.

Plutôt que de discuter longuement de ces différences en comparant les spectres deux à deux, nous présentons directement les aires des bandes obtenues après décomposition des spectres présentés sur la Figure 14.

Les paramètres utilisés pour ces décompositions sont rapportés dans le Tableau 3, un exemple de décomposition est présenté sur la Figure 15.

Tableau 3 : Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres de la DMP adsorbée à température ambiante. $\tilde{\nu}$: nombre d'onde ; $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$: largeur à demi-hauteur ; x_L : fraction de Lorentzienne.

Mode	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} / \text{cm}^{-1}$	x_L
$\nu_{8a_{\text{DMPH}^+}}$	$1653,0 \pm 1,0$	$23,0 \pm 1,0$	$0,75 \pm 0,20$
$\nu_{8b_{\text{DMPH}^+}}$	$1624,0 \pm 1,5$	$18,0 \pm 1,0$	$0,50 \pm 0,10$
$\nu_{8a_{\text{DMPL}}}$	$1615,5 \pm 0,5$	$9,5 \pm 0,5$	$0,00 \pm 0,00$
$\nu_{8a_{\text{DMP}\cdot\text{H}}}$	$1603,0 \pm 1,0$	$14 \pm 1,0$	$0,70 \pm 0,20$
$\nu_{8b_{\text{DMPL} + \text{DMP}\cdot\text{H}}}$	$1581,0 \pm 1,0$	$13,5 \pm 1,5$	$1,00 \pm 0,00$

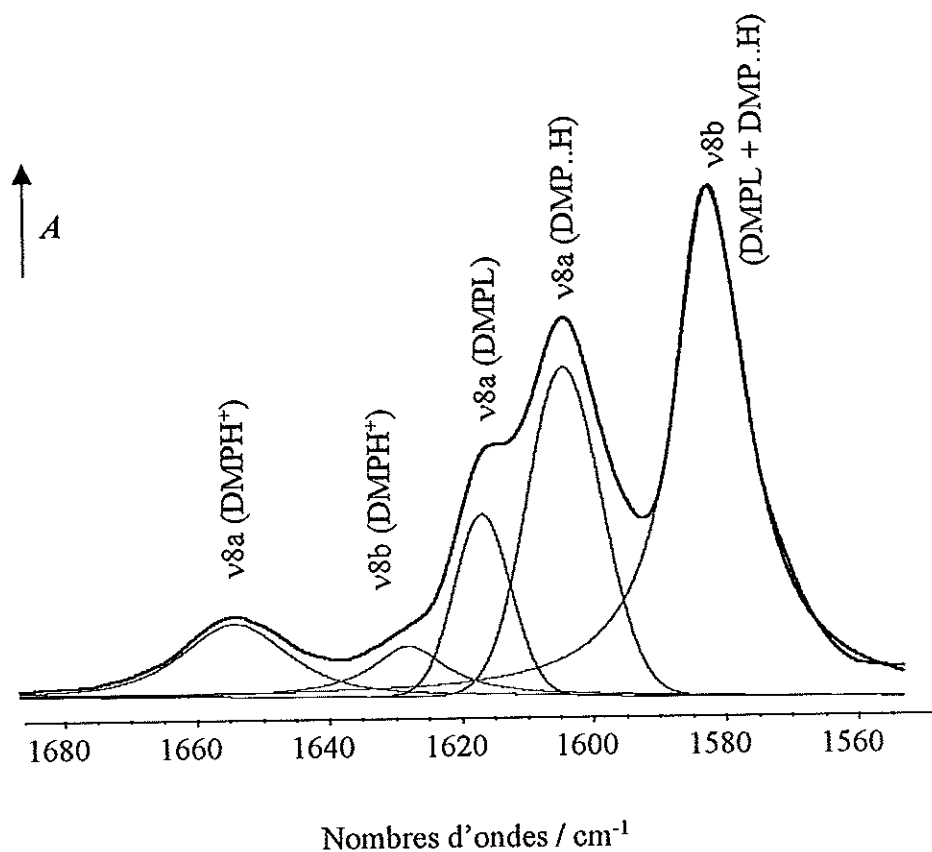


Figure 15 : Décomposition du spectre de la DMP adsorbée sur le catalyseur CoMo.

Tableau 4 : Aires des bandes relatives aux différentes espèces DMP adsorbée à température ambiante (spectres correspondant à 10 mg d'alumine contenue dans l'échantillon).

Mode :	v8a + v8b	v8a	v8a	v8b
Espèce :	DMPH ⁺	DMPL	DMP..H	DMPL + DMP..H
Nombre d'onde :	(1653 + 1624)	(1615)	(1603)	(1581)
Al ₂ O ₃	1,01	0,47	1,50	3,12
Mo	1,16	0,32	1,25	2,26
CoMo	0,85	0,38	1,16	2,45
NiMo	0,97	0,23	0,59	1,51
HR306	0,84	0,14	0,71	1,51

Le Tableau 4 ci-dessus compare les aires obtenues sur chacun des spectres présentés sur la figure 14.

On note dans ce tableau que les bandes $v8a_{DMPL}$ (1615 cm⁻¹), $v8a_{DMP..H}$ (1603 cm⁻¹) et $v8b_{DMPL+DMP..H}$ (1580 cm⁻¹) sont sensiblement plus intenses sur Al₂O₃ que sur les catalyseurs sulfures.

L'intensité relativement faible de ces bandes dans le cas des catalyseurs sulfures est due a priori à la couverture du support par la phase sulfure qui entraîne une diminution du nombre de sites acides de Lewis Al³⁺ susceptibles de coordonner la DMP ainsi que du nombre de groupements hydroxyles -OH susceptibles de lier la DMP par liaison hydrogène.

L'intensité de la bande $v8a_{DMPL}$ est particulièrement faible dans le cas du catalyseur HR306. Cet écart important par rapport aux autres catalyseurs sulfures étudiés pourrait être dû à la nature différente de son support ou à la méthode de préparation de ce catalyseur commercial.

En première approximation, la quantité de sites acides de Brönsted détectés sur ces catalyseurs est directement proportionnelle à l'aire des bandes correspondant à la DMP protonée à 1650 et 1625 cm⁻¹. Les intensités de ces bandes sont très proches pour tous les catalyseurs étudiés. On note cependant que parmi les catalyseurs sulfures, le catalyseur Mo présente une quantité supérieure de sites acides de Brönsted détectés par la DMP. La phase sulfure des catalyseurs étudiés présenterait donc une acidité de Brönsted qui compenserait celle du support.

3 - Effet de l'adsorption de H₂S

a - Al₂O₃

Les spectres obtenus lors de l'adsorption de H₂S à température ambiante sur Al₂O₃ en présence de DMP adsorbée sont représentés sur la figure suivante.

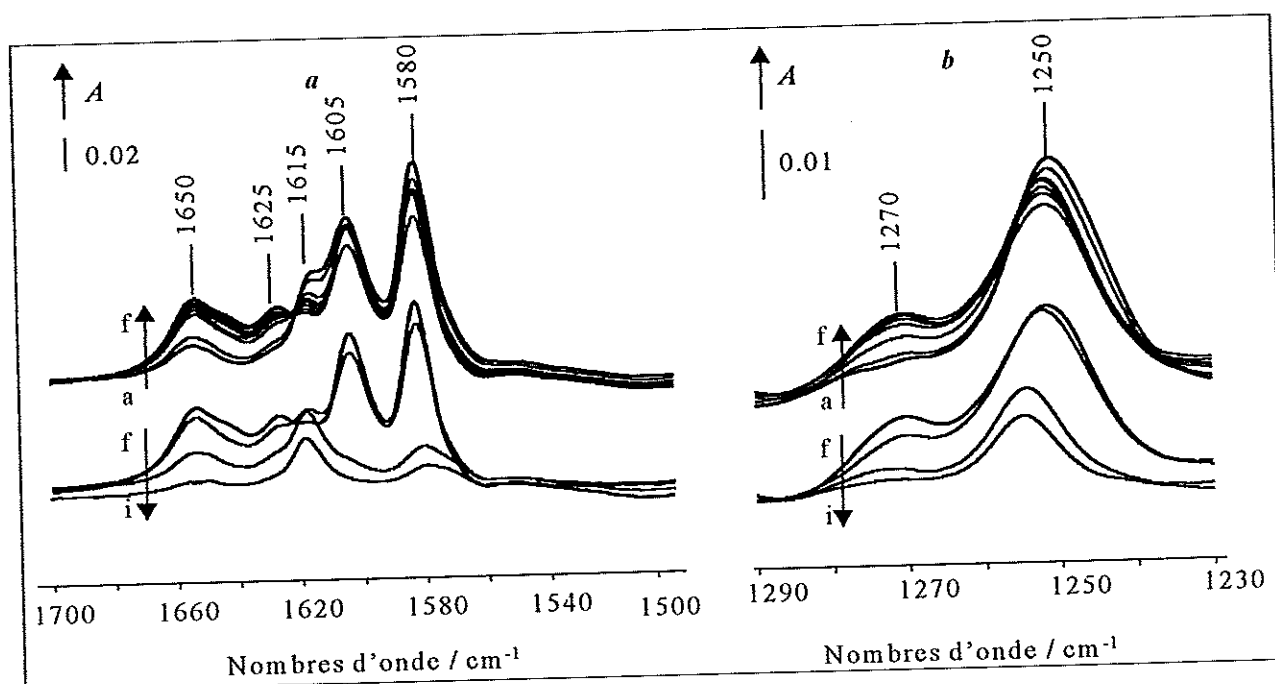


Figure 16 : Coadsorption DMP-H₂S sur Al₂O₃. (a) DMP seule (298 K, 2.10⁻⁵ Torr) ; (b-e) adsorption de quantités croissantes de H₂S ; (f) 1 Torr à l'équilibre de H₂S ; (g) évacuation jusqu'à 2.10⁻⁵ Torr à 298 K ; (h) 273K et (i) 323 K. a région des vibrations v₈ ; b région de la vibration δ(NH).

Dans la région 1700 - 1500 cm⁻¹ (Figure 16a), l'introduction de quantités croissantes de H₂S (spectres a - e), conduit à une augmentation importante de l'intensité des bandes v_{8a} DMPH⁺ et v_{8b}_{DMPH⁺}. Pour les fortes quantités de H₂S (e.g. spectre f), une bande de faible intensité apparaît à ca.1643 cm⁻¹; nous l'avons précédemment attribuée à de la DMP protonée sur

des sites de Brønsted « faibles » créés par adsorption de H₂S (Chap. 2). La bande située à ca.1605 cm⁻¹ ($\nu_{8a_{DMP-H}}$) augmente également d'intensité.

Sur la Figure 16b, on observe également l'augmentation continue de l'intensité de la bande à ca.1270 cm⁻¹, attribuée au mode de vibration $\delta(NH)$ de la DMP protonée [8].

Parallèlement à l'augmentation d'intensité de ces bandes, l'adsorption de H₂S entraîne la diminution de la bande à 1615 cm⁻¹, caractéristique de la DMP coordonnée aux sites de Lewis de l'alumine. La bande à 1580 cm⁻¹, qui correspond à un mode de vibration commun à la DMP coordonnée et adsorbée par liaison hydrogène, diminue fortement d'intensité pour les premières quantités de H₂S introduites puis se stabilise.

Ces phénomènes sont similaires à ceux qui étaient observés précédemment (Chap. 2). Ils traduisent la transformation de paires acide-base de Lewis initialement présentes sur Al₂O₃ en sites acides de Brønsted par adsorption dissociative de H₂S. Ces sites acides créés donnent lieu soit à la protonation de la DMP, soit à la formation de liaisons hydrogène.

Après évacuation à température ambiante (spectre g), les bandes correspondant à la DMP protonée (1650, 1625 et 1270 cm⁻¹) et adsorbée par liaison hydrogène (1605 et 1580 cm⁻¹) diminuent d'intensité. En parallèle, la bande caractéristique de la DMP coordonnée (1615 cm⁻¹) augmente de nouveau d'intensité. Ce dernier résultat indique que des sites de Lewis sont libérés par de l'H₂S qui désorbe de ces sites lors de l'évacuation.

Si l'évacuation est effectuée à température plus élevée, presque toutes les bandes diminuent d'intensité. On note cependant que la bande située à ca.1615 cm⁻¹ ($\nu_{8a_{DMPL}}$) augmente encore légèrement d'intensité après évacuation à 100°C. Elle diminue ensuite après évacuation à 150°C.

b - Catalyseurs sulfures

Les modifications observées dans le cas des catalyseurs sulfures après adsorption de H_2S sont très similaires. Les spectres obtenus sur le catalyseur CoMo sont représentés sur la Figure 17 à titre d'exemple.

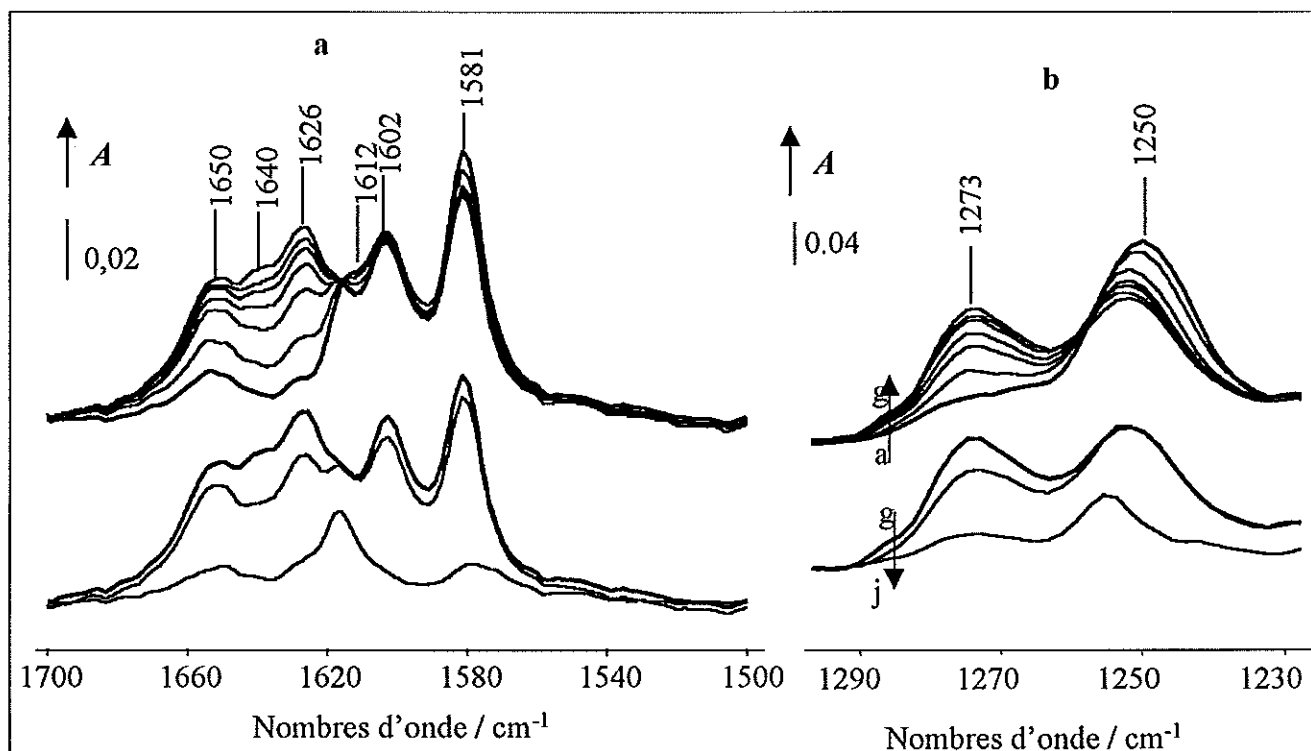


Figure 17 : Coadsorption DMP- H_2S sur CoMo (a) DMP seule (298 K, 2.10^{-5} Torr) ; (b-f) adsorption de quantités croissantes de H_2S ; (g) 1 Torr à l'équilibre de H_2S ; (h) évacuation jusqu'à 2.10^{-5} Torr à 298 K et (i) 323 K. a région des vibrations ν_8 ; b région de la vibration $\delta(NH)$.

Comme sur Al_2O_3 , l'introduction de H_2S entraîne l'augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques de la DMP protonée (1650, 1640, 1626 et 1273 cm^{-1})

Parallèlement à l'augmentation d'intensité des bandes caractéristiques de la DMP protonée, l'adsorption de H_2S entraîne comme précédemment la diminution de la bande à ca. 1615 cm^{-1} correspondant à la DMP coordonnée. La bande à 1602 cm^{-1} ($\nu_{8a_{DMP...H}}$) augmente d'intensité puis diminue après évacuation.

Ainsi, comme observé sur Al_2O_3 , une partie de la DMP initialement coordonnée est déplacée par H_2S et interagit en se protonant ou en formant des liaisons hydrogène avec une fraction de l' H_2S adsorbé.

4 - Comparaison de l'acidité induite par H₂S.

Les spectres obtenus en présence de 1 Torr de H₂S à l'équilibre sont comparés aux spectres obtenus avant adsorption de H₂S sur la Figure 18.

Ces spectres montrent clairement que la présence de H₂S conduit, sur tous les catalyseurs, à :

- une augmentation importante des intensités des bandes correspondant à la DMP protonée : $\nu_{8a_{DMPH^+}}$ et $\nu_{8b_{DMPH^+}}$ à ca.1652 et 1625 cm⁻¹ (Figure 18a) et $\delta(NH)$ vers 1273 cm⁻¹ (Figure 18b)
- une diminution de l'intensité de la bande $\nu_{8a_{DMPL}}$ à ca.1615 cm⁻¹, particulièrement marquée sur Al₂O₃.

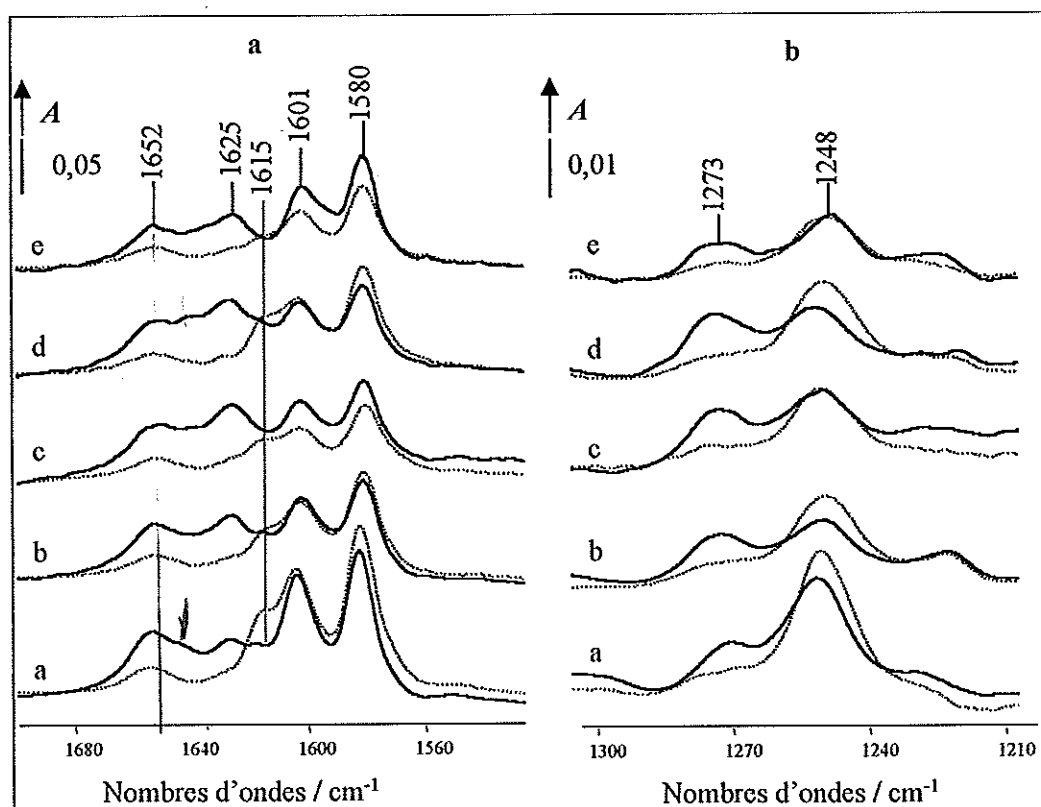


Figure 18 : Spectres obtenus (...) avant adsorption de H₂S et (—) en présence de 1 Torr de H₂S à l'équilibre. (a) Al₂O₃ ; (b) Mo ; (c) CoMo ; (d) NiMo ; (e) HR306. a région des vibrations ν_8 ; b région de la vibration $\delta(NH)$.

Pour préciser la quantité de sites acides de Bronsted créés par adsorption de H₂S, nous avons soustrait les spectres de la Figure 18 précédente deux à deux. Les spectres de différence obtenus sont représentés sur la figure suivante.

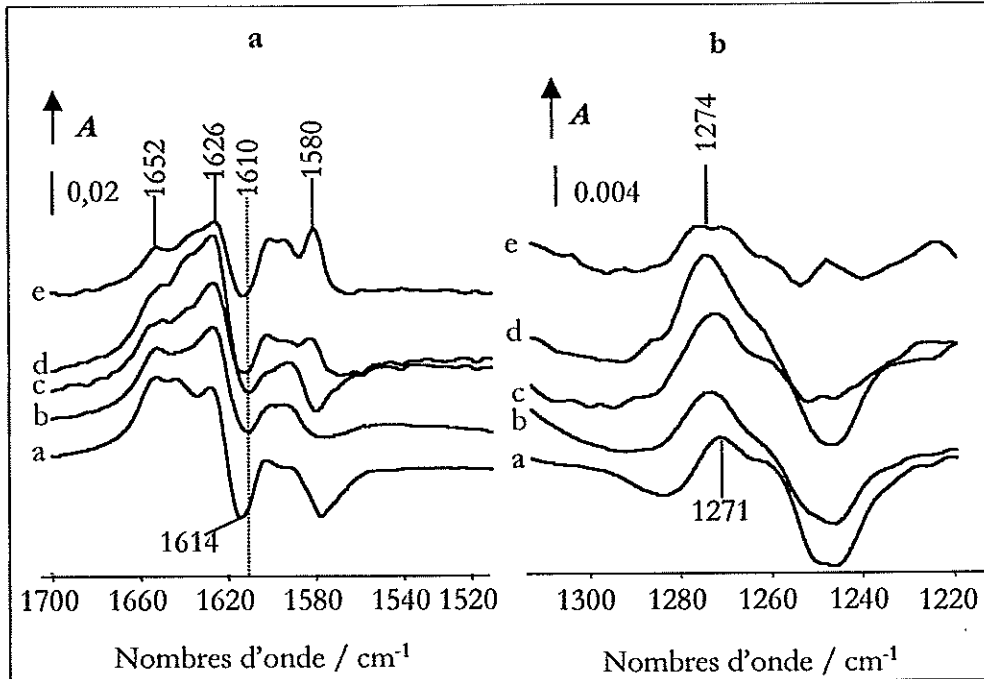


Figure 19 : Effet de l'adsorption de H_2S sur les spectres de la DMP adsorbée. Spectres différences (spectres après adsorption de 1 Torr de H_2S à l'équilibre moins spectres avant adsorption de H_2S). (a) Al_2O_3 ; (b) Mo ; (c) NiMo ; (d) CoMo ; (e) HR-306. a région des vibrations ν_{8a} ; b région de la vibration $\delta(NH)$.

Sur ces spectres, les bandes positives correspondent aux espèces DMP « créées » suite à l'introduction de H_2S alors que les bandes négatives correspondent aux espèces DMP déplacées par l'introduction de H_2S .

Ces spectres mettent bien en évidence que, sur tous les catalyseurs étudiés, l'adsorption de H_2S conduit à la création de sites acides de Brönsted : bandes positives $\nu_{8_{DMPH^+}}$ à 1650 – 1625 cm^{-1} et bande $\delta(NH)$ à ca.1274 cm^{-1} .

L'aire des bandes ν_8 correspondant à la DMP protonée et des bandes $\delta(NH)$ varient dans l'ordre :

$$CoMo > NiMo \sim Mo \sim Al_2O_3 > HR306$$

Remarquons sur la Figure 19, que les bandes ν_{8a} et ν_{8b} correspondant aux espèces protonées du fait de l'adsorption de H_2S présentent, sur les quatre catalyseurs sulfures, des intensités relatives sensiblement différentes par rapport à Al_2O_3 . Sur les catalyseurs sulfures, la bande $\nu_{8b_{DMPH^+}}$ (ca.1650 cm^{-1}) est moins intense que la bande $\nu_{8a_{DMPH^+}}$ (ca.1625 cm^{-1}) alors que ce rapport est inversé dans le cas de Al_2O_3 . Les deux modes de vibration ν_{8a} et ν_{8b} appartenant

à une même espèce, on est amené à conclure que la nature ou l'environnement des sites acides de Brønsted conduisant à la protonation de la DMP n'est pas, en moyenne, la même sur les catalyseurs sulfures que sur Al_2O_3 .

Cette différence pourrait être notamment expliquée par la protonation de la DMP sur la phase sulfure elle-même. En adsorbant de la DMP sur des catalyseurs sulfures $\text{RuS}_2/\text{SiO}_2$ et $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$, Berhault et al. [5] ont obtenu, dans la zone $1650 - 1620 \text{ cm}^{-1}$ des bandes d'absorption ayant des intensités relatives similaires à ce que nous observons sur les catalyseurs sulfures en présence de H_2S : la bande ν_{8b} est plus intense que la bande ν_{8a} . Puisque SiO_2 ne protone pas la DMP et que rien n'indique que les phases sulfures RuS_2 ou MoS_2 acidifient suffisamment le support SiO_2 pour lui permettre de protoner la DMP, nous suggérons que ce type de profil pourrait être la « signature » de la DMP protonée sur la phase sulfure.

Ainsi, les spectres de la figure 19a pourraient indiquer que les sites acides de Brønsted créés par adsorption de H_2S sur les catalyseurs sulfures seraient, pour un certain nombre d'entre eux, localisés sur la phase sulfure. Il s'agirait dans ce cas de groupes $-\text{SH}$ acides. Notons cependant que ces arguments très qualitatifs ne constituent pas une preuve formelle de la localisation des espèces DMPH^+ .

Les spectres de la DMP adsorbée en présence de 1 Torr à l'équilibre de H_2S ont été décomposés. Les paramètres de décomposition utilisés sont les mêmes que ceux présentés sur le Tableau 3. Toutefois, la présence de la bande à $\text{ca.} 1635 \text{ cm}^{-1}$, très nettement visible dans le cas de Al_2O_3 , nécessite l'emploi d'une bande supplémentaire pour ces décompositions dont les paramètres sont : $\tilde{\nu} = (1637,0 \pm 2,0) \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = (10,0 \pm 1,5) \text{ cm}^{-1}$ et $x_L = 0$.

Le tableau suivant regroupe les aires des bandes ν_8 de la DMP adsorbée sur ces catalyseurs en présence de 1 Torr à l'équilibre de H_2S .

Tableau 5 – Aires des bandes relatives aux différentes espèces DMP adsorbée à température ambiante en présence de 1 Torr de H_2S à l'équilibre.

Mode :	$\nu_{8a} + \nu_{8b}$		ν_{8a}	ν_{8a}	ν_{8b}
Espèce :	DMPH ⁺		DMPL	DMP..H	DMPL + DMP..H
Nombres d'onde :	1650 ; 1637 ; 1625		1615	1605	1580
Al_2O_3	3,00	(+2,0) ^b	0,09	1,84	2,37
Mo	3,00	(+1,9) ^b	0,06	1,88	1,87
CoMo	3,85	(+3,0) ^b	0,06	1,49	1,71
NiMo	2,92	(+1,9) ^b	0,02	0,95	1,62
HR306	2.30	(+1,5) ^b	~ 0	1,17	1,87

^a aires correspondant à 10 mg d'alumine contenue dans l'échantillon.

^b variation par rapport aux spectres obtenus avant adsorption de H_2S (cf. Tableau 4).

Les chiffres en caractère gras dans la deuxième colonne du tableau correspondent aux augmentations des intensités des bandes attribuées à la DMP protonée. Ces valeurs confirment bien les observations qualitatives issues de la Figure 19.

On en conclut que la quantité de sites acides de Brønsted créés par H_2S et détectés par la DMP varie dans l'ordre :



Le classement obtenu pour les catalyseurs préparés à partir du même support (ce qui exclut HR306) indique que dans ces conditions statiques, la présence d'une phase sulfure Mo ou NiMo ne modifie pas sensiblement la quantité de sites acides de Brønsted créés. En revanche, la présence du promoteur Co favorise cette création.

La quantité de sites acides de Brønsted créés par H_2S sur le catalyseur HR306 est la plus faible. En particulier, elle est nettement inférieure à la quantité de sites acides créés sur le catalyseur CoMo. Cet écart important pourrait être dû à une acidité différente du support de ce catalyseur. L'adsorption de la DMP avant adsorption de H_2S a montré que ce catalyseur présenterait moins de sites acides de Lewis que les autres catalyseurs sulfures (cf. Tableau 4). Notons également que les expériences de coadsorption CO- H_2S ont montré que H_2S n'induisait pas la création de nouveaux hydroxyles sur le support de ce catalyseur. Il est donc possible que la quantité de sites acides de Brønsted créés soit globalement plus faible sur ce catalyseur parce que

son support présente moins de sites de dissociation de H₂S. Toutefois, ne disposant pas du support du HR-306, nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse.

D - Acidité déterminée en mode dynamique.

Nous abordons maintenant l'étude réalisée en conditions dynamiques, sous flux à haute température (100 – 250°C). Nous nous limiterons ici à l'étude des catalyseurs Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃.

1 - Mode opératoire.

La procédure est détaillée dans la partie expérimentale (Annexe I). Les catalyseurs sont sulfurés sous flux à pression atmosphérique par un mélange H₂/H₂S (15%) de 25 à 400°C (2,5 heures à 400°C). Après cette étape de sulfuration, les catalyseurs sont balayés une heure sous flux d'hélium. La température est finalement abaissée à la température d'adsorption désirée. La DMP est injectée (0,5 µl de liquide) dans le flux.

2 - Résultats

a - Adsorption de la DMP à 100°C sur les catalyseurs sulfurés

Les spectres enregistrés après injection de la DMP sur Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ sulfurés sont représentés sur la figure 20. L'évolution des aires des bandes caractéristiques des différentes espèces DMP est représentée sur la figure 21 pour le catalyseur CoMo.

L'aire des bandes correspondant aux espèces protonées augmente rapidement au cours des premières minutes suivant l'injection. La bande correspondant à la DMP adsorbée sur les sites de Lewis de l'alumine présente une évolution similaire avec le temps, bien que dans ce cas, l'augmentation d'intensité soit un peu plus lente que pour les bandes correspondant aux espèces protonées. La bande $\nu_{8a_{DMP,H}}$ à ca. 1600 cm⁻¹, correspondant à la DMP faiblement adsorbée atteint un maximum après trois minutes puis diminue ensuite de manière continue.

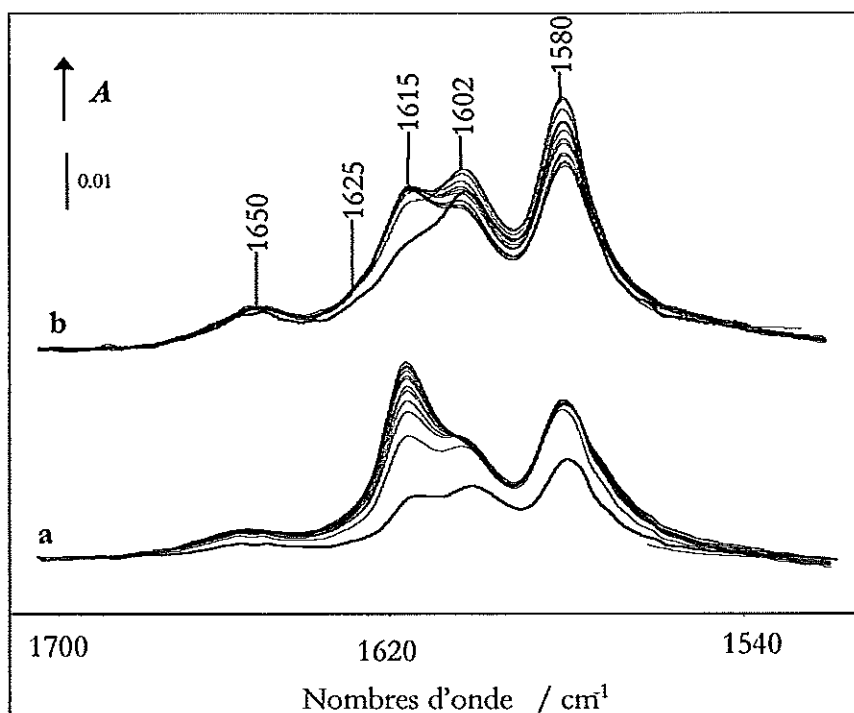


Figure 20 : Spectres différence (spectres après adsorption de DMP moins spectre du catalyseur avant adsorption de DMP) enregistrés au cours des 15 premières minutes suivant l'injection de la DMP. a Al₂O₃ ; b CoMo.

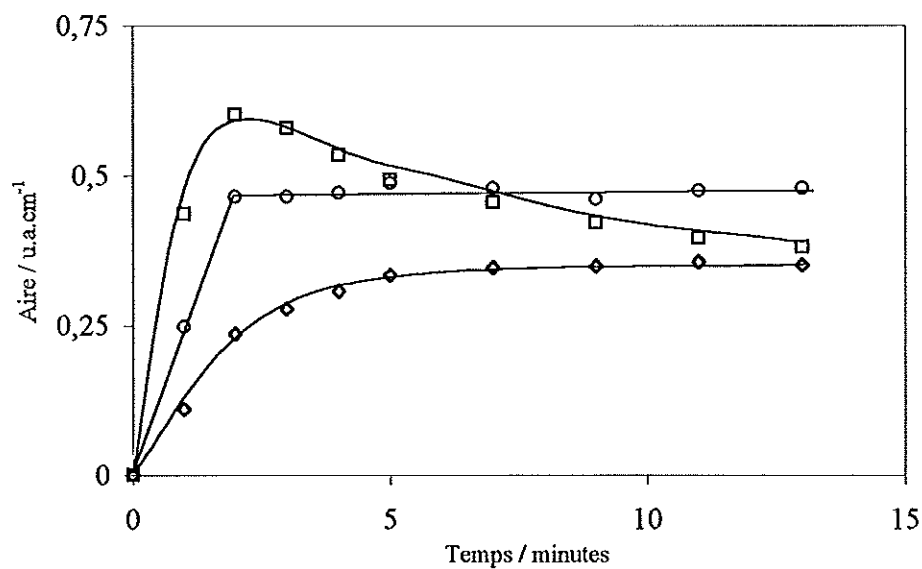


Figure 21 : Evolution des aires des bandes ν_8 de la DMP adsorbée sur le catalyseur CoMo au cours des premières minutes suivant l'injection de la DMP. (○) $\nu_{8aDMPH^+} + \nu_{8bDMPH^+}$; (◊) ν_{8aDMP_L} ; (□) $\nu_{8aDMP...H}$.

Les spectres obtenus 15 minutes après le début de l'injection de DMP sont représentés sur la Figure 22 ci-après. Ces spectres ont été décomposés. Du fait de l'élévation de la température, les bandes de vibration ν_8 de la DMP sont légèrement élargies et déplacées vers les bas nombres d'onde (phénomène de « bandes chaudes »). Aussi, les paramètres utilisés pour ces décompositions diffèrent légèrement des paramètres utilisés précédemment. Ils sont rapportés dans le tableau 6.

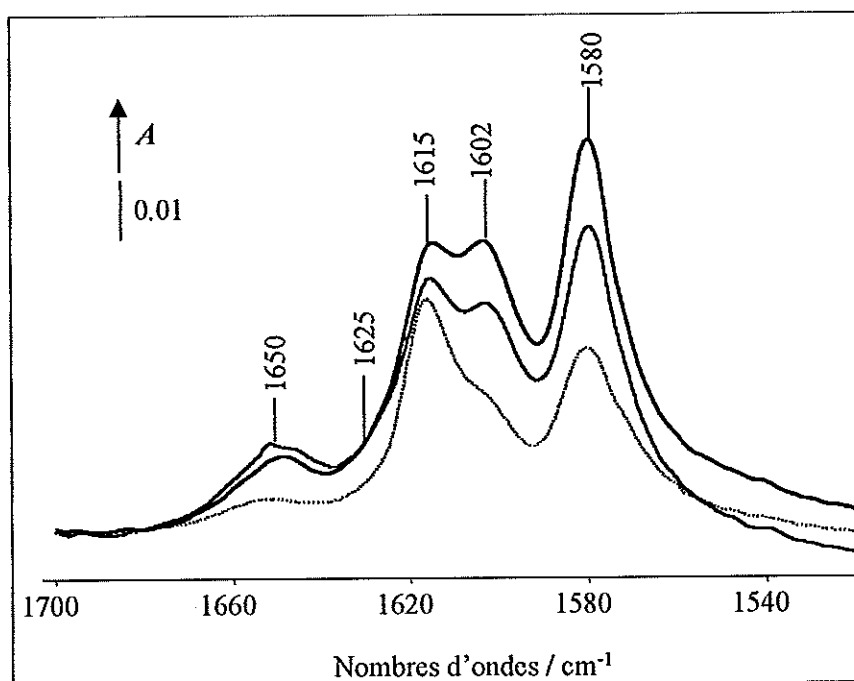


Figure 22 : Spectres différences obtenus après adsorption de la DMP à 100°C sur les catalyseurs activés. (...) Al₂O₃ ; (—) Mo ; (- -) CoMo.

Tableau 6: Paramètres utilisés pour la décomposition des spectres de la DMP adsorbée à 100°C. $\tilde{\nu}$: nombre d'onde ; $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$: largeur à mi-hauteur ; x_L : fraction de Lorentzienne.

Mode	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} / \text{cm}^{-1}$	x_L
$\nu_{8a} \text{ DMPH}^+$	$1650,5 \pm 1,5$	$24,0 \pm 2,0$	$0,75 \pm 0,20$
$\nu_{8b} \text{ DMPH}^+$	$1623,0 \pm 2,0$	$19,0 \pm 2,0$	$0,50 \pm 0,10$
$\nu_{8a} \text{ DMPL}$	$1616,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	$0,00 \pm 0,00$
$\nu_{8a} \text{ DMP.H}$	$1604,0 \pm 1,0$	$15,0 \pm 1,0$	$0,70 \pm 0,20$
$\nu_{8b} \text{ DMPL} + \text{DMP.H}$	$1580,0 \pm 1,0$	$20,5 \pm 1,5$	$1,00 \pm 0,00$

Le Tableau 7 compare les aires des bandes obtenues par décomposition des spectres présentés sur la Figure 22.

Tableau 7 : Aires^a des bandes relatives aux différentes espèces DMP adsorbée à 100°C.

Mode	v8a + v8b	v8a	v8a	v8b
Espèce	DMPH ⁺	DMPL	DMP..H	DMPL + DMP..H
Nombre d'onde / cm ⁻¹	1650 ; 1625	1615	1605	1580
Al ₂ O ₃	0,38	0,31	0,28	0,96
Mo	0,79	0,21	0,57	1,46
CoMo	0,64	0,21	0,62	1,59

^aaires rapportées à 10 mg d'alumine contenue dans l'échantillon.

La quantité de DMP protonée, caractérisée par les bandes à 1650 et 1625 cm⁻¹, varie selon l'ordre : Mo > CoMo > Al₂O₃.

Pour les catalyseurs Mo et CoMo, cet ordre est identique à ce qui a été obtenu à température ambiante. En revanche, l'alumine qui présentait un nombre de sites acides de Brønsted équivalent aux catalyseurs sulfures présente ici moins de sites acides de Brønsted détectés par la DMP.

Les bandes à ca.1605 cm⁻¹ correspondant à la DMP interagissant par liaison hydrogène sont également plus intenses dans le cas des catalyseurs sulfures que sur Al₂O₃. Là encore, cet ordre n'est pas le même qu'à température ambiante. Il est cependant cohérent avec la quantité de sites acides de Brønsted détectés par la DMP.

Ainsi, dans ces conditions, les deux catalyseurs sulfures présentent une acidité protonique plus importante que l'alumine seule.

Les valeurs obtenues pour la bande v8a_{DMPL} (ca.1615 cm⁻¹) montrent que la quantité de DMP coordonnée est plus importante sur Al₂O₃ que sur les deux catalyseurs sulfures. Notons que ces différences ne sont pas directement visibles sur les spectres de la Figure 22 du fait du recouvrement important de la bandes v8a_{DMPL} avec les bandes v8b_{DMPH+} à ca.1625 cm⁻¹ et v8a_{DMP.H} à ca.1600 cm⁻¹.

Cet ordre est identique à ce qui était observé à température ambiante et montre que la quantité détectée de sites acides de Lewis est plus importante sur Al₂O₃ que sur les catalyseurs sulfures. Comme précédemment, ceci peut être expliqué par la couverture d'une fraction de l'alumine par la phase sulfure des catalyseurs Mo et CoMo.

b - Comparaison avec l'acidité détectée à température ambiante

Les spectres présentés sur la figure précédente sont comparés sur la Figure 23 avec ceux qui ont été obtenus par adsorption de DMP à température ambiante.

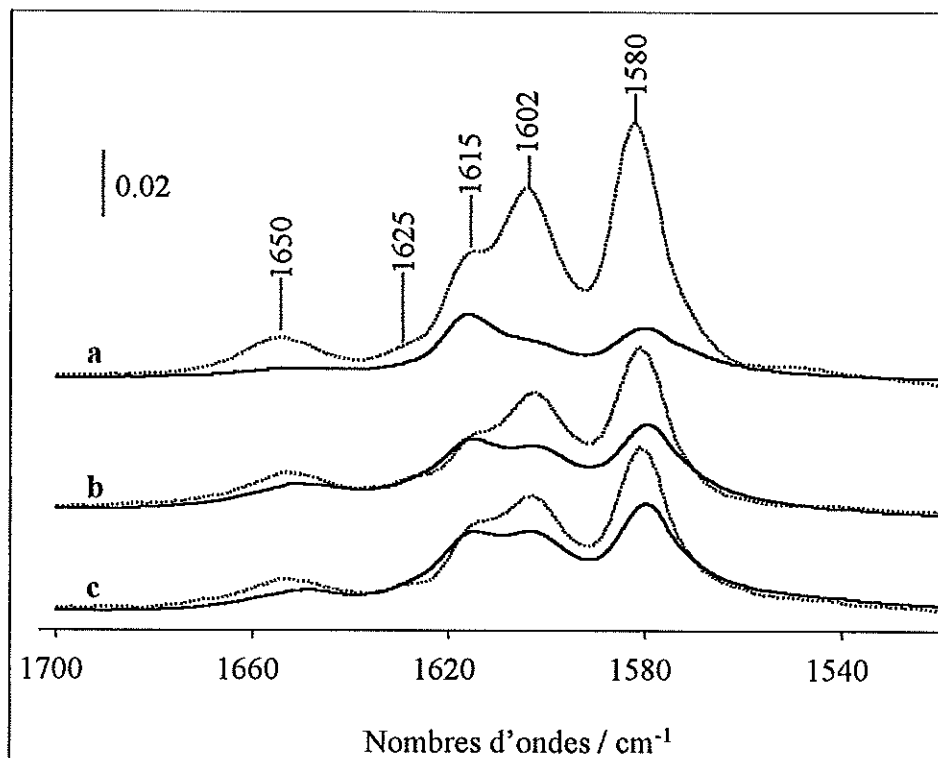


Figure 23 : Spectres obtenus après adsorption de la DMP à température ambiante (...) ou 15 minutes après le début de l'injection à 100°C (—). (a) Al₂O₃ ; (b) Mo ; (c) CoMo.

Pour chacun des catalyseurs étudiés, les intensités de toutes les bandes ont diminué. On note cependant que cette diminution est plus particulièrement importante dans le cas de l'alumine, pour les bandes correspondant à la DMP protonée ou liée par liaison hydrogène.

c - Acidité induite par H₂S.

Les spectres obtenus 15 minutes après l'injection de la DMP sur les catalyseurs sous flux d'un mélange He/H₂S (2,5 vol%) à 100°C sont présentés sur la figure suivante et comparés aux spectres obtenus avant adsorption de H₂S.

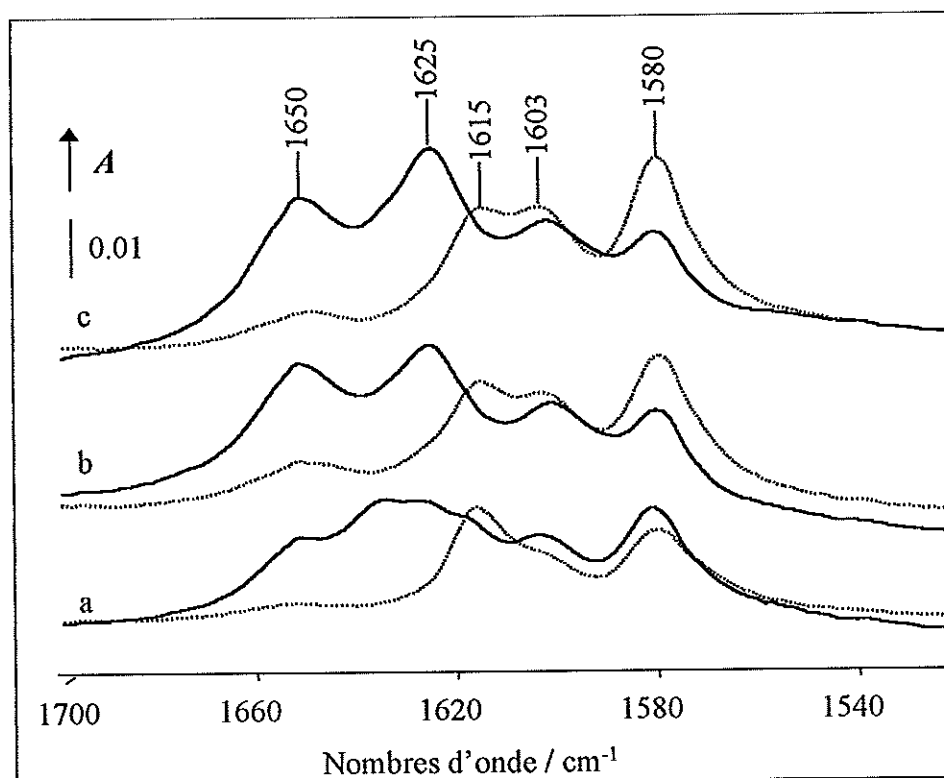


Figure 24 : Spectres obtenus après adsorption de la DMP à 100°C en l'absence de H₂S (...) ou en présence de H₂S (—). (a) Al₂O₃ ; (b) Mo ; (c) CoMo.

Pour tous les catalyseurs, la présence de H₂S dans le flux conduit à une augmentation importante du nombre d'espèces DMP protonées caractérisées par les bandes à 1650 et 1625 cm⁻¹. Sur Al₂O₃, on observe en outre la présence d'une bande située à un nombre d'onde intermédiaire, à ca.1635 cm⁻¹. Un phénomène similaire est observé en mode statique (bande à 1643 cm⁻¹). Parallèlement à ces augmentations d'intensité, on note la diminution de la bande à ca. 1615 cm⁻¹ attribuée aux espèces DMP coordonnées.

Ces phénomènes traduisent, en accord avec ce qui était observé en en mode statique, la formation de sites acides de Brønsted par adsorption de H₂S sur ces catalyseurs.

La figure suivante présente les spectres de différence (spectre de la DMP en présence de H₂S moins spectre de la DMP en l'absence de H₂S) obtenus sur les trois catalyseurs dans la région des vibrations ν₈ (figure a) et δ(NH) (figure b).

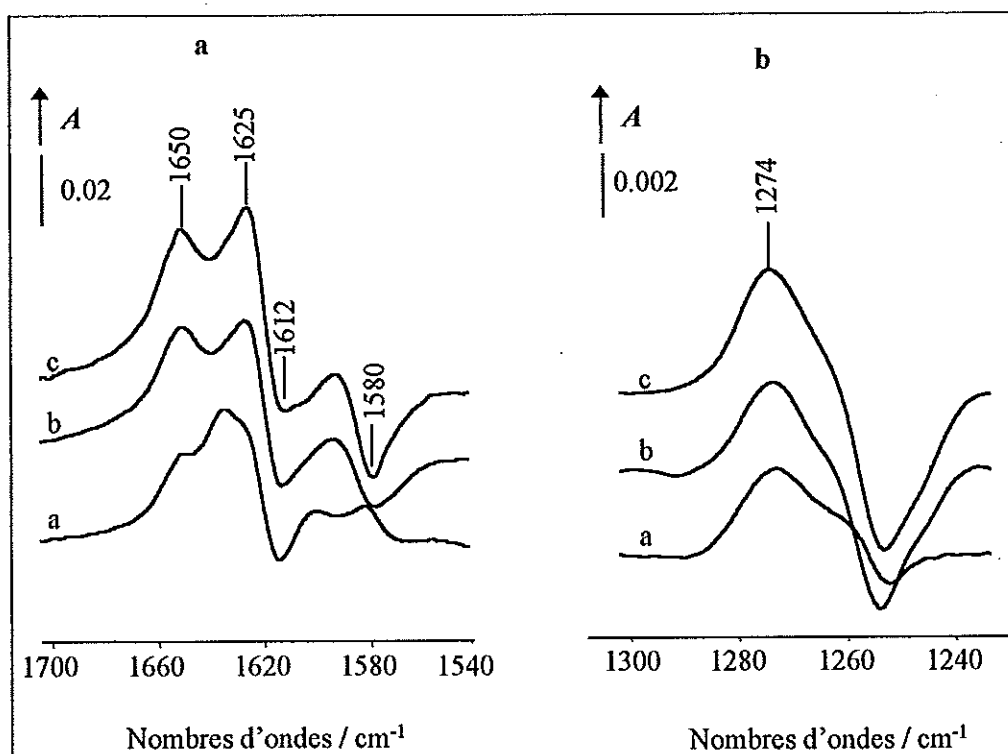


Figure 25 : Spectres différences (spectre en présence de H₂S moins spectre en l'absence de H₂S) obtenus après adsorption de la DMP à 100°C sur les catalyseurs activés. (a) Al₂O₃ ; (b) Mo ; (c) CoMo. a : zone des vibrations ν₈ ; b : zone de la vibration δ(NH).

Les augmentations des aires des bandes ν₈ (Figure 25a) correspondant aux espèces protonées ou des bandes δ(NH) (Figure 25b) varient dans l'ordre :



Le tableau 8 ci-après compare les aires des bandes obtenues par décomposition des spectres enregistrés en présence de H₂S présentés sur la figure 24. Les augmentations d'intensité des aires des bandes correspondant à la DMP protonée sont également rapportées dans ce tableau.

Tableau 8 : Aires^a des bandes relatives aux différentes espèces DMP adsorbée à 100°C en présence de H₂S.

Mode	v8a + v8b	v8a	v8a	v8b
Espèce	DMPH ⁺	DMPL	DMP..H	DMPL + DMP..H
Nombres d'onde	1650 ; 1640 ; 1635	1616	1604	1580
Al ₂ O ₃	2,06 (+1,67) ^b	0,05 (-0,26) ^b	0,37	1,13
Mo	2,88 (+2,09) ^b	~ 0	0,55	0,69
CoMo	3,91 (+3,27) ^b	~ 0	0,92	0,87

^a aires correspondant à 10 mg d'alumine contenue dans l'échantillon.

^b variation par rapport aux spectres obtenus avant adsorption de H₂S (cf. Tableau 7).

Les valeurs indiquées en caractères gras dans ce tableau confirment bien les observations précédentes. On en conclut que la quantité des sites acides de Brönsted créés dans ces conditions (sous flux à 100°C) varie dans l'ordre :



L'acidité induite sur les différents catalyseurs est du même ordre de grandeur à 100°C en conditions dynamiques ou à température ambiante en conditions statiques (cf. Tableau 5).

Le classement obtenu suggère que la phase sulfure des catalyseurs Mo et CoMo contribue de manière importante à la création de sites acides de Brönsted. Néanmoins, le support de ces catalyseurs contribue certainement de manière importante à cette augmentation d'acidité.

d - « Passivation » du support par H₂O

Afin d'évaluer les contributions respectives du support et de la phase sulfure dans la création d'acidité de Brönsted sur ces catalyseurs, l'idéal serait de pouvoir passer sélectivement soit le support soit la phase sulfure vis-à-vis de l'adsorption de H₂S. Nous avons montré précédemment (chapitre 2) que l'adsorption de H₂S et la création d'acidité de Brönsted sur l'alumine impliquent des paires acide-base de Lewis. La passivation sélective du support implique donc un empoisonnement spécifique de ces paires acide-base de Lewis. Dans une étude récente, Cadot et al.[9] rapportent qu'il est possible d'empoisonner les centres acide-base de Lewis de l'alumine par H₂O sans affecter sensiblement la phase sulfure.

Afin de s'affranchir de la participation du support dans la création d'acidité de Brønsted par adsorption de H_2S , les expériences d'adsorption de DMP précédentes sont effectuées en présence d'une faible quantité d'eau ajoutée au flux d'hélium (ca. 20 ppm).

α) Catalyseurs avant adsorption de DMP

Les spectres dans la région des vibrations des hydroxyles des catalyseurs en présence d'eau à $100^\circ C$ sont représentés sur la Figure 26 où ils sont comparés aux spectres obtenus sous flux d'hélium sec à $100^\circ C$.

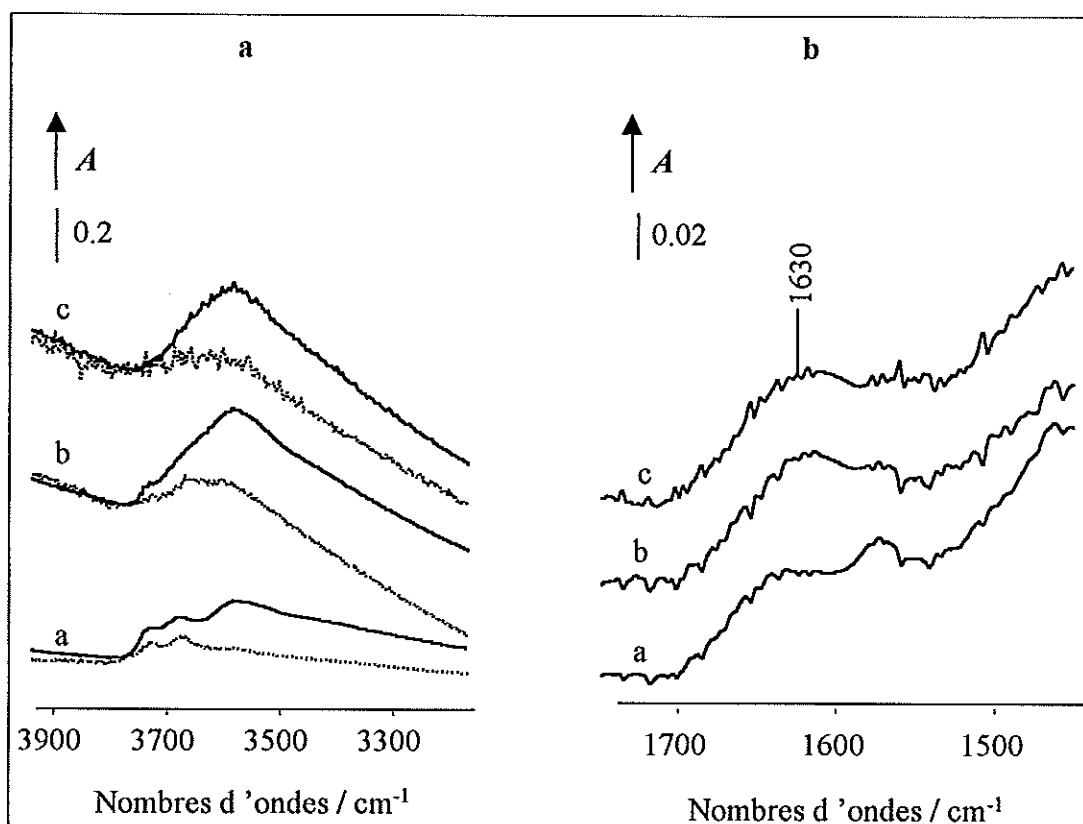


Figure 26 : Effet de H_2O sur les spectres des catalyseurs (a) Al_2O_3 ; (b) Mo ; (c) CoMo. a Spectres directs dans la région des vibrations $\nu(OH)$. (...) spectre en l'absence de H_2O et (—) spectre en présence de H_2O ; b Spectres différence (spectre en présence de H_2O moins spectre en l'absence de H_2O) dans la région de la vibration $\delta(H-O-H)$.

L'intensité globale du massif $\nu(OH)$ sur chacun de ces catalyseurs est plus importante en présence d'eau comparée à celle présentée par les spectres obtenus sous flux sec d'hélium. Cette augmentation d'intensité résulte (i) de la réhydroxylation du support par adsorption dissociative de H_2O et (ii) des vibrations $\nu(OH)$ de l'eau moléculaire adsorbée à la surface de ces catalyseurs. La présence d'eau non dissociée donne lieu à une bande à ca. 1630 cm^{-1} d'intensité similaire sur les deux catalyseurs sulfures, légèrement plus faible sur Al_2O_3 (figure b).

Il est possible d'estimer grossièrement la quantité d'eau moléculaire adsorbée dans ces conditions. Le coefficient d'extinction molaire au maximum de la bande $\delta(\text{H-O-H})$ a été déterminé pour l'eau adsorbée sur la silice ($\epsilon = 21 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}$) [10]. En utilisant cette valeur, on détermine une couverture de ces catalyseurs en eau moléculaire de $0,6 \text{ molécule} \cdot \text{nm}^{-2}$ environ.

β) Acidité initiale

Les spectres enregistrés lors des 15 minutes suivant l'injection de la DMP sur Al_2O_3 et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en présence d'eau dans le flux d'hélium sont représentés sur la figure suivante.

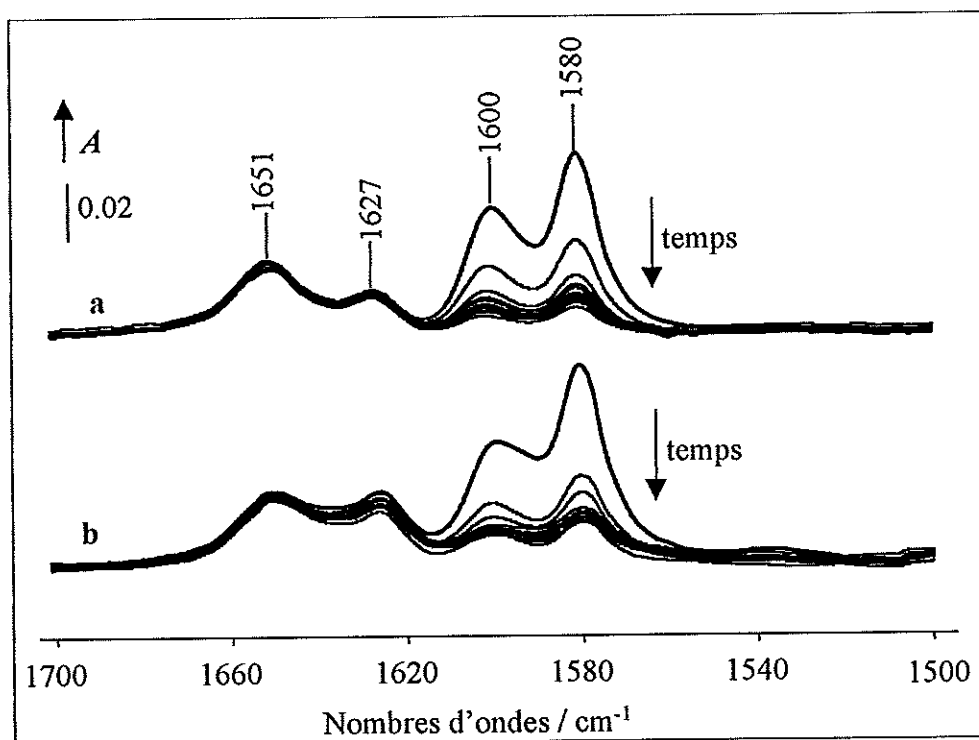


Figure 27 : Spectres différence (spectres après adsorption de DMP moins spectre avant adsorption de DMP) enregistrés au cours des 15 premières minutes après l'injection de la DMP en présence d'eau. a Al_2O_3 ; b CoMo.

L'évolution des intensités des bandes de la DMP adsorbée en présence d'eau dans le flux sont sensiblement différentes des évolutions observées en l'absence d'eau (cf. Figure 21). En particulier, l'intensité des bandes correspondant à la DMP liée par liaison hydrogène (ca. 1600 et 1580 cm^{-1}) sont initialement plus intenses en présence d'eau. Ceci est en bon accord avec la quantité plus importante de groupements hydroxyles à la surface de ces catalyseurs en présence de H_2O . Ensuite, ces bandes diminuent très fortement d'intensité puis se stabilisent environ 5 minutes après le début de l'injection. Il est possible que l'eau présente dans le flux déplace la

DMP liée par liaison hydrogène. L'aire des bandes correspondant aux espèces protonées, en revanche, reste pratiquement constante au cours de ces 15 minutes. Enfin, on n'observe pas la présence de la bande correspondant aux espèces coordonnées (ca. 1615 cm^{-1}).

Les spectres obtenus après l'injection de la DMP à 100°C en présence d'eau sont représentés sur la Figure 28 et comparés aux spectres obtenus sous flux sec d'hélium.

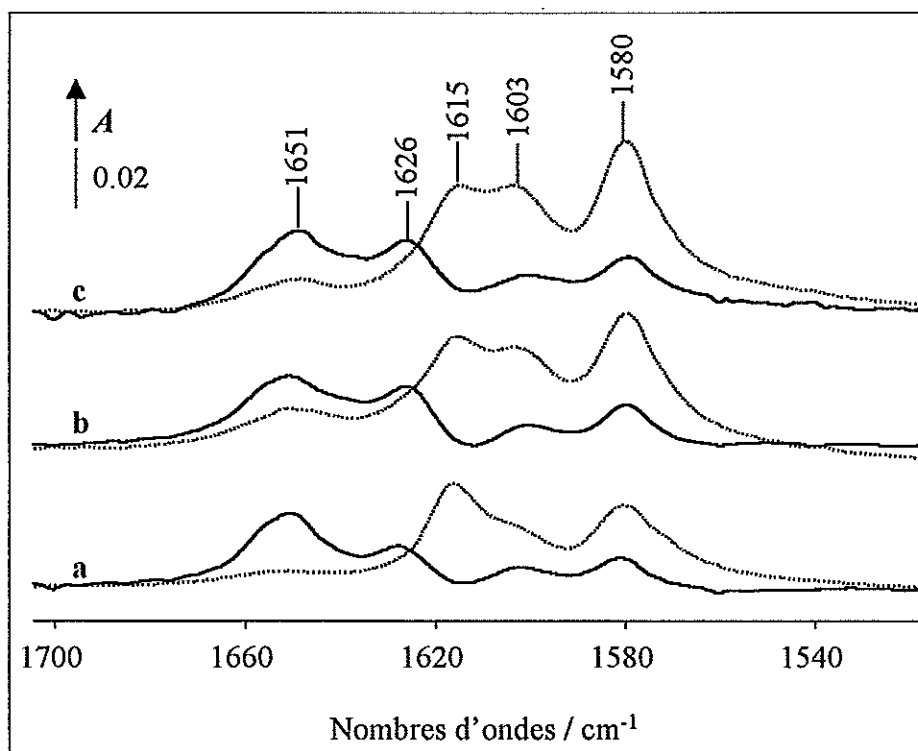


Figure 28 : Spectres de DMP adsorbée à 100°C en l'absence de H₂O (...) ou en présence de H₂O (—) 15 minutes après l'injection de la DMP. (a) Al₂O₃ ; (b) Mo ; (c) CoMo.

Sur Al₂O₃, la présence d'eau entraîne l'absence de la bande à ca. 1615 cm^{-1} (v8aDMPL) : aucun site de Lewis n'est détecté par la DMP contrairement à ce qui est observé sous flux d'hélium sec. Ceci montre que dans ces conditions, les sites acides de Lewis de l'alumine accessibles à la DMP sont apparemment totalement occupés par l'eau, coordonnée ou dissociée sur ces sites. Outre la disparition de cette bande, on note que la présence d'eau donne lieu à une augmentation de l'intensité des bandes correspondant à la DMP protonée (ca. 1650 et 1625 cm^{-1}). Cette augmentation est due à la création d'hydroxyles acides à la surface de l'alumine par adsorption dissociative de H₂O sur les paires acide-base de Lewis de cet oxyde.

Un phénomène similaire est observé dans le cas des catalyseurs sulfures Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ et peut naturellement être attribué aux mêmes causes. Cependant, contrairement à ce qui était observé dans le cas de l'adsorption de H₂S, la quantité de sites acides de Brønsted créés par H₂O sur ces deux catalyseurs est plus faible que sur Al₂O₃. Ceci suggère que les sites acides de Brønsted créés par H₂O sont principalement localisés sur le support.

γ) Acidité induite

Les spectres obtenus après l'injection de la DMP sur les catalyseurs sous flux d'un mélange He/H₂O(20ppm)/H₂S(2,5%) sont comparés aux spectres présentés sur la Figure 28, obtenus en l'absence de H₂S dans le flux He/H₂O.

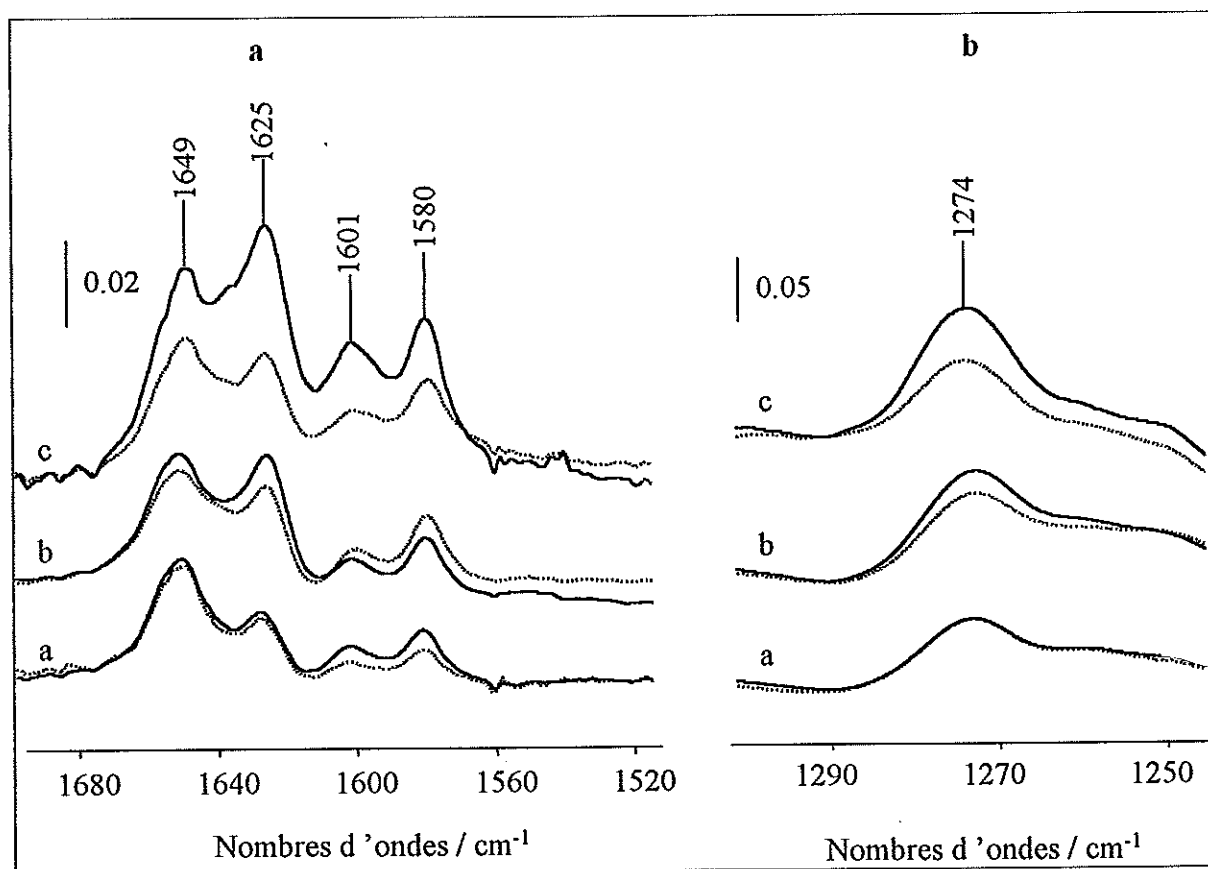


Figure 29 : Spectres à 100°C en présence de H₂O. (...) spectre en l'absence de H₂S ; (—) spectre en présence de H₂S. (a) Al₂O₃ ; (b) Mo ; (c) CoMo. a : régions des vibrations ν₈ ; b : région de la vibration δ(NH).

Sur Al_2O_3 , la présence de H_2S n'a aucune influence sur la quantité de sites acides de Brönsted détectés par la DMP et ne modifie pratiquement pas la quantité de DMP liée par liaison hydrogène à la surface de ce catalyseur, alors que sous flux sec la présence de H_2S provoque des modifications importantes du spectre de la DMP adsorbée. Ce résultat montre que la présence d'eau dans le flux passive fortement la surface de l'alumine vis à vis de H_2S .

La situation est très différente dans le cas des catalyseurs sulfures étudiés. Dans ce cas, en effet, la présence de H_2S ajouté dans le flux induit la création d'une acidité de Brönsted détectable par la DMP, importante sur le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et plus faible sur le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La figure suivante compare les spectres de différence obtenus pour ces trois catalyseurs (spectre de la DMP adsorbée en présence de H_2S moins le spectre de la DMP adsorbée en l'absence de H_2S).

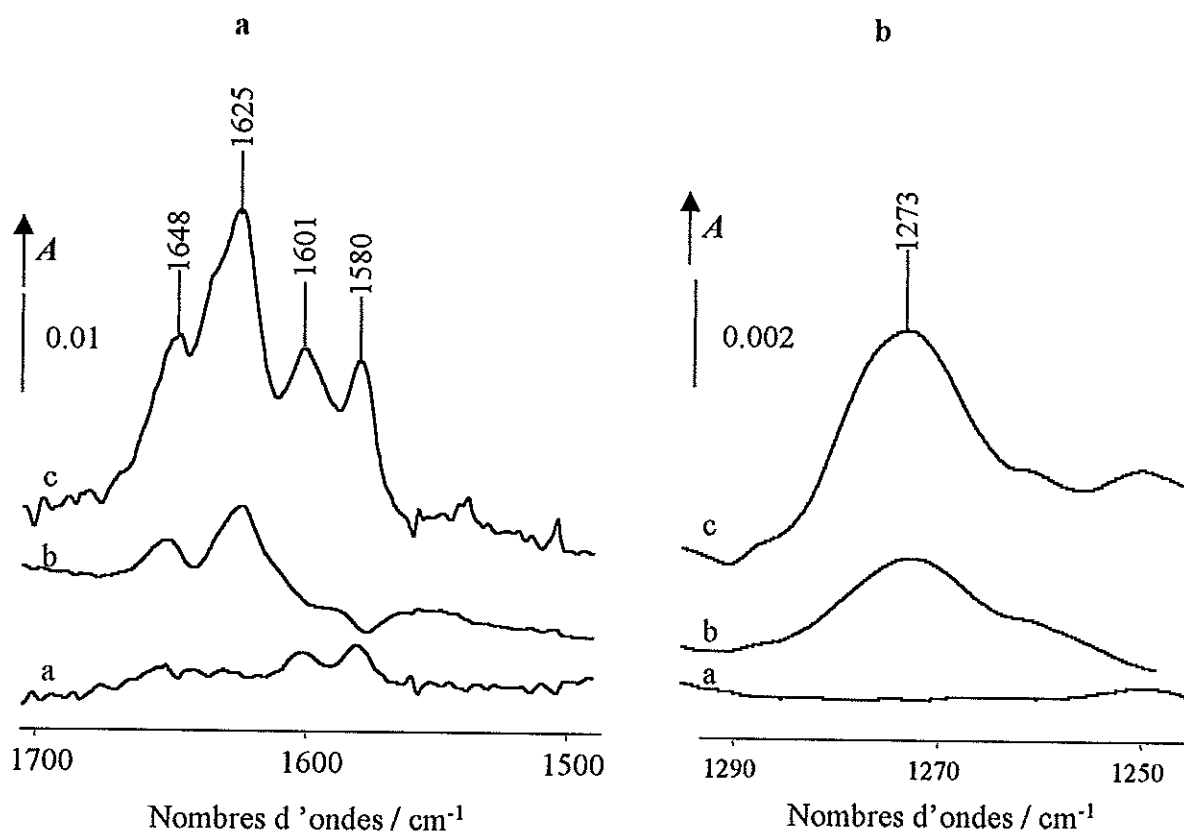


Figure 30 : Spectres différences (spectre en présence de H_2S moins spectre en l'absence de H_2S) obtenus après adsorption de la DMP à 100°C sur les catalyseurs activés. (a) Al_2O_3 ; (b) Mo ; (c) CoMo . a : zone des vibrations ν_8 ; b : zone de la vibration $\delta(\text{NH})$

Ces spectres montrent très clairement qu'en présence d'eau dans le flux, la quantité de sites acides de Brønsted créés par adsorption de H₂S varie selon l'ordre :



Pour les deux catalyseurs sulfures, l'ordre obtenu est en bon accord avec celui obtenu précédemment en mode statique à température ambiante ou en mode dynamique, à 100°C sous flux sec.

De plus, on observe ici très nettement que l'intensité de la bande $\nu_{8b_{\text{DMPH}^+}}$ (1648 cm⁻¹) est très inférieure à l'intensité de la bande $\nu_{8a_{\text{DMPH}^+}}$ (1625 cm⁻¹). Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce type de profil pourrait être caractéristique de la protonation de la DMP sur une phase sulfure. Dans cette hypothèse, les profils obtenus ici indiqueraient que les sites acides créés par adsorption de H₂S sur les catalyseurs sulfure en présence d'eau sont localisés, pour la plupart, sur la phase sulfure.

e - Adsorption de la DMP à 200°C

Les résultats exposés précédemment ont été obtenus à une température de 100°C. Bien que ces expériences aient été réalisées dans des conditions sensiblement plus proches des conditions réactionnelles en comparaison au mode statique, elles restent encore très éloignées des conditions de l'hydrotraitement. En particulier, la température typique des réactions d'hydrotraitement est généralement comprise dans la gamme 300 – 400°C. Afin de se rapprocher de ces conditions, des expériences d'adsorption de la DMP en flux ont été effectuées à 200°C.

Les spectres obtenus au cours de l'adsorption de la DMP à 200°C sur Al₂O₃ et CoMo sont représentés sur la Figure 31.

Sur Al₂O₃, l'adsorption de la DMP donne lieu à l'apparition des bandes caractéristiques de la DMP adsorbée. Toutes ces bandes diminuent avec le temps du fait de la désorption.

En revanche, sur le catalyseur sulfure CoMo, on observe une bande située vers 1570 cm⁻¹, présente dès le début de l'injection, dont l'intensité augmente au cours du temps. En parallèle, d'autres bandes situées vers 1395 et 1250 cm⁻¹ augmentent également d'intensité (non présentées sur cette figure). Ces bandes sont attribuées à un produit de transformation de la DMP. Elles n'apparaissent que dans le cas de l'adsorption sur les catalyseurs Mo ou CoMo, il est donc probable que la transformation de la DMP ait lieu sur la phase sulfure de ces catalyseurs.

Bien que ces bandes soient toujours présentes sur les catalyseurs sulfures lors de l'adsorption de la DMP à 200°C, leurs vitesses d'apparition ainsi que leurs intensités ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre. Nous n'avons pas pu déterminer la structure de l'espèce ou des espèces donnant lieu à l'apparition de ces bandes.

Finalement, la transformation de la DMP sur ces catalyseurs ne permet pas l'étude de leur acidité à cette température.

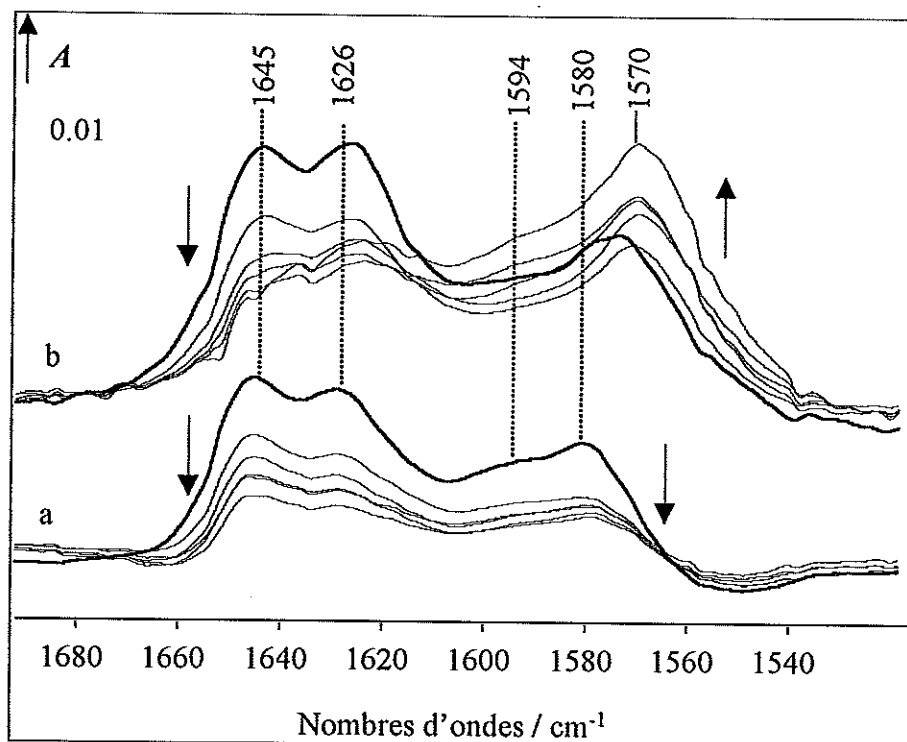


Figure 31 : Spectres de la DMP adsorbée enregistrés au cours des 30 minutes suivant l'injection de la DMP à 200°C. a Al_2O_3 ; b CoMo. Les spectres enregistrés au cours de la première minute de l'injection sont en gras.

f - Evaluation quantitative de l'acidité des catalyseurs étudiés

Le coefficient d'extinction molaire intégré du massif $\nu_{8\text{DMPH}^+}$ ($\epsilon_{\nu_{8\text{DMPH}^+}}$) a été déterminé précédemment (chap. 2) ($\epsilon_{\nu_{8\text{DMPH}^+}} = (17,1 \pm 2,5) \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il nous semble intéressant d'estimer la quantité de sites acides détectés par la DMP en présence ou en l'absence de H_2S sur les catalyseurs étudiés ici.

Nous avons montré précédemment que le rapport d'intensité des bandes $\nu_{8\text{aDMPH}^+}$ et $\nu_{8\text{bDMPH}^+}$ est susceptible de varier d'un catalyseur à l'autre. Ces modifications peuvent traduire un

changement du coefficient d'extinction molaire de ces bandes. Aussi, ce coefficient d'extinction molaire devrait être déterminé pour chacun des solides étudiés. Cette détermination n'est pas possible dans le cas présent du fait de l'existence, outre la protonation, d'autres modes d'interactions de la DMP avec la surface de ces catalyseurs.

Par conséquent, nous avons supposé que le coefficient d'extinction molaire du massif $\nu_{8_{\text{DMPH}^+}}$ variait peu d'un catalyseur à l'autre. Cette hypothèse est raisonnable dans la mesure où la variation d'intensité du massif $\nu_{8_{\text{DMPH}^+}}$ due à l'adsorption de H_2S d'un catalyseur à l'autre est similaire aux variations d'intensité de la bande $\delta(\text{NH})$.

α) Acidité détectée en mode statique.

Le tableau suivant présente les quantités de 2,6-diméthyl pyridinium détectées sur les catalyseurs étudiés en conditions statiques. Les valeurs obtenues ont été calculées à partir des aires des bandes ν_8 obtenues après décomposition des spectres ramenés à masse constante d'alumine contenue dans l'échantillon.

Tableau 9 : Nombre de sites acides de Brønsted détectés par la DMP en mode statique ($\mu\text{mol.g}(\text{Al}_2\text{O}_3)^{-1}$)

	Al_2O_3	Mo	CoMo	NiMo	HR306
Acidité initiale	12	13	10	11	10
Acidité sous 1 Torr de H_2S	35	35	45	34	27
Acidité induite	23	21	35	23	17

Les valeurs obtenues pour les catalyseurs activés (i.e. avant adsorption de H_2S) sont du même ordre de grandeur que sur les oxydes métalliques précédemment étudiés. Les quantités de sites acides de Brønsted détectés sur les différents catalyseurs sont équivalentes.

Le nombre de sites acide de Brønsted créés par H_2S et détectés par la DMP est le même pour Al_2O_3 , Mo et NiMo. En revanche, l'acidité induite par adsorption de H_2S est sensiblement plus importante sur le catalyseur promu CoMo.

β) Acidité détectée en mode dynamique à 100°C.

Le Tableau 10 regroupe les quantités de sites acides de Brønsted présents initialement à la surface des catalyseurs ou créés par adsorption de H₂S à 100°C sous flux sec ou en présence d'eau ajoutée dans le flux.

Tableau 10 – Nombre de sites acides de Brønsted détectés par la DMP en mode dynamique à 100°C (en $\mu\text{mol.g}(\text{Al}_2\text{O}_3)^{-1}$).

	Al ₂ O ₃	Mo	CoMo
Acidité initiale sous flux sec	4	9	7
Acidité en présence de H ₂ S	24	34	46
Acidité induite par H₂S	20	25	39
Acidité initiale en présence d'eau	12	14	14
Acidité induite par l'eau	8	5	7
Acidité en présence d'eau et de H ₂ S	12	16	26
Acidité induite par H₂S en présence d'eau	0	2	12

i - Acidité sous flux sec.

Sur Al₂O₃, le nombre de sites acides de Brønsted initialement détectés à 100°C (4 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) représente le tiers des sites détectés à 25°C (12 $\mu\text{mol.g}^{-1}$).

Sur les catalyseurs sulfures Mo et CoMo, la quantité de sites acides de Brønsted détectés à 100°C représente 70% des sites détectés à température ambiante. On peut penser que les sites acides de Brønsted présents sur ces deux catalyseurs sont plus forts que sur Al₂O₃.

Comme mentionné précédemment, la quantité de sites acides de Brønsted créés par adsorption de H₂S est proche pour les catalyseurs Al₂O₃ et Mo/Al₂O₃ et sensiblement plus importante sur CoMo/Al₂O₃. Comparées aux valeurs obtenues en mode statique, il apparaît que les quantités de sites acides de Brønsted créés par adsorption de H₂S à 100°C et à 25°C sont très proches.

ii - Acidité en présence d'eau.

Le nombre de sites acides de Brønsted détectés en présence d'eau est plus important que sur les catalyseurs balayés sous flux sec d'hélium. Ceci traduit la création de sites acides de Brønsted par adsorption de H_2O sur ces catalyseurs. La quantité de sites créés par H_2O est proche sur Al_2O_3 et $CoMo/Al_2O_3$ (8 et $7 \mu mol.g(Al_2O_3)^{-1}$) et légèrement plus faible dans le cas du catalyseur Mo/Al_2O_3 .

Pour les trois catalyseurs, cependant, les sites acides de Brønsted créés par H_2O sont moins nombreux que les sites acides de Brønsted créés par H_2S . Ceci est en accord avec des résultats obtenus récemment au laboratoire [11]. Sur des oxydes métalliques Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 , la quantité de sites acides de Brønsted créés par adsorption de H_2O est toujours plus faible que la quantité de sites acides de Brønsted créés par H_2S : H_2O est moins acide que H_2S et se dissocie plus difficilement sur les paires acide-base de Lewis de ces oxydes.

En présence de H_2S , l'alumine ne présente pas d'acidité de Brønsted supplémentaire contrairement aux catalyseurs Mo et $CoMo$. La quantité de sites créés par H_2S sur ces deux catalyseurs est sensiblement plus faible que sous flux sec, en accord avec l'effet de l'eau passivant le support de ces catalyseurs vis-à-vis de la dissociation de H_2S .

3 - Discussion

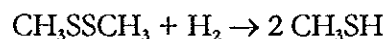
Effet de l'eau sur les propriétés superficielles du support et de la phase sulfure

L'eau présente dans le flux est susceptible de s'adsorber à la fois sur le support et sur la phase sulfure. L'adsorption sur le support est très clairement montrée par les spectres des catalyseurs qui mettent en évidence une réhydroxylation de la surface (cf. Figure 26). En résumé, les conséquences directes de cette réhydroxylation (Figure 28 et Figure 29) sont :

- (i) l'empoisonnement total des sites acides de Lewis du support détectés par la DMP
- (ii) la création d'une acidité de Brønsted par H_2O sur tous les catalyseurs
- (iii) l'absence totale de création de sites acides de Brønsted par adsorption de H_2S sur Al_2O_3 .
- (iv) la création de sites acides de Brønsted par adsorption de H_2S sur Mo et $CoMo$.

L'empoisonnement des sites acides de Lewis du support est tout à fait en accord avec les résultats de Cadot *et al.* [9]. Ce travail visait à étudier la synthèse du méthanethiol par réduction

sélective du diméthyl disulfure sur des catalyseurs sulfures supportés sur alumine selon la réaction :



Outre cette réaction, la formation de diméthyl sulfure était également observée. La formation de ce produit secondaire est due à une condensation du méthanethiol selon la réaction :



L'alumine est un catalyseur particulièrement actif et sélectif pour cette réaction [12]. La condensation du méthanethiol passe par la formation d'un thiolate par dissociation du méthanethiol sur les paires acide-base de Lewis de l'alumine.

Pour prévenir la formation de diméthyl sulfure, Cadot *et al.* ont cherché à empoisonner ces paires acide-base en ajoutant de l'eau (0,2%) au flux de réaction (200°C). Dans ces conditions, ces auteurs obtiennent une sélectivité en méthanethiol extrêmement élevée, même à très forte conversion. Ce résultat montre que dans ces conditions l'eau a presque totalement empoisonné les paires acide-base du support vis-à-vis du méthanethiol mais ne modifie pas l'activité de la phase sulfure.

Le parallèle avec notre étude est immédiat. En effet, dans le chapitre 2 nous avons montré que comme le méthanethiol, H_2S se dissocie sur des paires acide-base de Lewis et qu'une fraction de cet H_2S dissocié conduit à la création de sites acides de Brönsted.

Par conséquent, l'absence totale de création de sites acides de Brönsted sur Al_2O_3 par adsorption de H_2S en présence d'eau s'explique par un empoisonnement complet des paires acide-base de Lewis de l'alumine par H_2O . La création de sites acides de Brönsted sur les catalyseurs Mo et CoMo s'explique quant à elle par la persistance des sites de dissociation de H_2S sur la phase sulfure en présence d'eau.

Ces deux conclusions sont particulièrement intéressantes parce qu'elles montrent que l'eau dans le flux nous permet de nous affranchir totalement de la contribution du support à la création d'acidité de Brönsted par H_2S .

Notons toutefois que la création de sites acides de Brönsted par adsorption de H_2O sur la phase sulfure ne peut pas être complètement négligée. En effet, bien que la création de sites acides de Brönsted par H_2O soit plus faible sur les catalyseurs sulfures, elle est cependant relativement élevée compte tenu du recouvrement du support de ces catalyseur par la phase

sulfure : ceci pourrait indiquer qu'une partie des sites acides de Brønsted créés sur ces catalyseurs est localisée sur la phase sulfure.

Quantité de sites acides de Brønsted détectés sur la phase sulfure.

Nous avons montré (Tableau 10) que sous flux sec en l'absence de H₂S, la quantité de sites acides détectés sur les catalyseurs sulfures est supérieure à la quantité détectée sur Al₂O₃. La différence entre ces valeurs, ((catalyseur sulfure) – (Al₂O₃)), fournit une estimation par défaut de la quantité de sites acides de Brønsted initialement présents sur la phase sulfure puisque les pondérations utilisées ne tiennent pas compte du recouvrement du support par la phase sulfure.

Selon cette approximation, les quantités de sites acides de Brønsted détectés sur Mo et CoMo sont de 5 et 3 μmol.g⁻¹ respectivement.

Maternová a dosé sur des catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃ un nombre de groupements -SH variant de 150 à 350 μmol.g⁻¹ [13, 14] (après balayage à 450°C sous N₂). Si nous considérons que le catalyseur CoMo, après balayage sous hélium à 400°C, présente une quantité de groupements -SH équivalente, alors la quantité de sites acides de Brønsted détectés par la DMP sur la phase sulfure de ce catalyseur représenterait moins de 5% du nombre total de groupements -SH.

Cet ordre de grandeur n'est pas sensiblement modifié si nous tenons compte du recouvrement du support par la phase sulfure du catalyseur CoMo. Ainsi, la quantité de sites acides de Brønsted détectés par la DMP est très faible comparée à la fraction de groupements -SH présents sur un catalyseur sulfure.

Il est intéressant de noter que nous avons obtenu des valeurs similaires pour les fractions de groupements hydroxyles des oxydes métalliques (Al₂O₃, ZrO₂ et TiO₂) susceptibles de protoner la DMP à température ambiante (Chap. 2).

On peut penser que l'encombrement stérique de l'atome d'azote de la DMP pourrait expliquer en partie ces faibles quantités de sites acides de Brønsted détectés. Cet encombrement stérique pourrait jouer un rôle particulièrement important dans le cas de phases sulfures dans la mesure où l'anion soufre S²⁻ présente un rayon ionique (1,84 Å) sensiblement plus élevé que celui de l'anion oxygène O²⁻ (1,40 Å).

Quantité de sites acides de Brønsted créés par H₂S.

Le fait qu'aucun site acide de Brønsted ne soit créé par H₂S sur Al₂O₃ après préadsorption d'eau permet de conclure que les sites acides créés détectés sur les catalyseurs sulfures Mo et CoMo (2 et 12 μmol.g⁻¹ respectivement) ne sont pas localisés sur le support de ces catalyseurs.

Peut-on en déduire pour autant que ces sites acides de Brønsted sont créés sur la phase sulfure proprement dite ?

En effet, même après sulfuration, les catalyseurs sulfures supportés sur alumine présentent généralement une certaine quantité d'espèces Mo dans un environnement oxyde ou sulfure-oxyde. La présence de ces espèces résulterait soit d'une sulfuration incomplète des catalyseurs, soit de la persistance de liaisons Mo-O-Al entre la phase sulfure et le support [15].

L'analyse élémentaire des catalyseurs sulfurés en mode statique ou dynamique montre que les teneurs en soufre des catalyseurs sulfurés et dégazés à 400°C correspondent à des rapports S/Mo variant de 2,0 à 2,4. Nous considérons donc que les modes de sulfuration mis en œuvre dans cette étude mènent à des catalyseurs correctement sulfurés.

D'autre part, il est connu que l'oxyde de molybdène, massif ou supporté sur alumine est particulièrement sensible à l'eau [16, 17]. Il est donc probable que, dans l'éventualité où des traces de molybdène oxydé subsisteraient sur nos catalyseurs après sulfuration, l'eau ajoutée dans le flux passiverait également ces particules vis-à-vis de l'adsorption de H₂S.

L'existence d'espèces Mo dans un environnement mixte oxyde-sulfure à l'interface support-phase sulfure est plus problématique dans la mesure où la quantité de ces espèces ainsi que leurs propriétés d'adsorption ne nous sont pas connues. Ainsi, bien que nous ne puissions pas exclure la participation éventuelle de ces espèces à la création de sites acides de Brønsted, il ne nous est pas possible de la quantifier. Nous sommes donc réduits, pour la suite de cette discussion à « négliger » cette éventualité et nous supposons donc que les sites acides créés par adsorption de H₂S en présence d'eau sont localisés sur la phase sulfure proprement dite.

Par analogie avec les oxydes métalliques, on peut supposer que cette acidité est induite par adsorption dissociative de H₂S sur les paires acide-base de Lewis de la phase sulfure.

L'adsorption de CO à basse température nous a permis, dans le chapitre 3, d'évaluer la quantité de sites coordinativement insaturés des catalyseurs Mo/Al₂O₃. A partir des spectres de CO adsorbé sur le catalyseur Mo/Al₂O₃ étudié ici, nous pouvons estimer que le nombre de sites CUS de la phase sulfure de ce catalyseur est compris entre 100 et 170 μmol.g⁻¹. La quantité de sites acides de Brønsted créés par H₂S en présence d'eau étant de 2 μmol.g⁻¹, on en déduit que

dans nos conditions, 1 à 2% des sites CUS de la phase sulfure de ce catalyseur participent à la création de sites acides de Brönsted. Cette fraction est peu importante et explique pourquoi peu de différences sont observées dans le comportement des catalyseurs Al_2O_3 et $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vis-à-vis de l'adsorption de H_2S , tant à température ambiante en mode statique qu'à température plus élevée en mode dynamique sous flux sec.

Le cas du catalyseur CoMo est plus délicat à traiter. En effet, trois grands types de sites sont détectés sur la phase sulfure : sites Mo, sites Co et sites promus. Cependant, nous ne disposons que des coefficients d'extinction molaire de CO adsorbé sur les sites Mo et promus. Par conséquent, la quantité totale de sites CUS de la phase sulfure de ces catalyseurs ne peut pas être déterminée par cette méthode. Cependant, dans le cas de catalyseurs sulfures prétraités dans des conditions similaires aux nôtres (i.e. dégazés à haute température et non réduits), diverses méthodes de chimisorption montrent que la quantité de sites CUS de la phase sulfure de catalyseurs de type CoMo n'est pas sensiblement différente de la quantité de sites CUS de la phase sulfure de catalyseurs de type Mo [5, 18, 19]. Par conséquent, nous pouvons supposer que la quantité de sites CUS présents sur la phase sulfure du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ est du même ordre de grandeur que pour le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La quantité de sites acides de Brönsted créés par H_2S en présence d'eau sur ce catalyseur est de $9 \mu\text{mol.g}^{-1}$. On en déduit que la fraction des sites CUS de la phase sulfure (sites Mo et sites promus) impliqués dans la création de sites acides de Brönsted dans nos conditions (en présence d'eau) est de l'ordre de 10 – 20%.

Nous en déduisons que la phase sulfure du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ présente des sites d'adsorption de H_2S particulièrement actifs vis-à-vis de la création de sites acides de Brönsted.

Effet du promoteur Co sur la création de sites acides de Brönsted

Avant de proposer une interprétation sur les différences observées entre les catalyseurs sulfures étudiés ici, nous présentons ci-après quelques considérations qualitatives sur la dissociation de H_2S sur une phase sulfure.

Nous avons montré, dans le cas des oxydes métalliques, que les paramètres importants à considérer pour évaluer la capacité d'une paire acide-base de Lewis à dissocier une molécule (e.g. H_2S) sont l'acidité de Lewis du cation et la basicité de l'oxygène voisin (Chap. 2).

Nous discuterons donc également la dissociation de H_2S sur la phase sulfure en termes de propriétés acido-basiques des sites superficiels de la phase sulfure.

H_2S présente un caractère amphotère (basicité de l'atome de soufre, acidité des atomes d'hydrogène). Schématiquement, cette molécule est donc susceptible d'interagir avec une paire acide base de Lewis soit (a) avec le site acide de Lewis par coordination de l'atome de soufre sur

le cation ($M^{\delta+}$) ou (b) par formation d'une liaison hydrogène avec l'anion ($S^{\delta-}$). L'interaction (a) serait a priori favorisée dans le cas d'un cation présentant une « forte » acidité alors que l'interaction (b) aurait plutôt lieu dans le cas d'un anion présentant une « forte » basicité.

Schématisés à l'extrême, ces deux types d'interaction peuvent être représentés selon de schéma suivant.

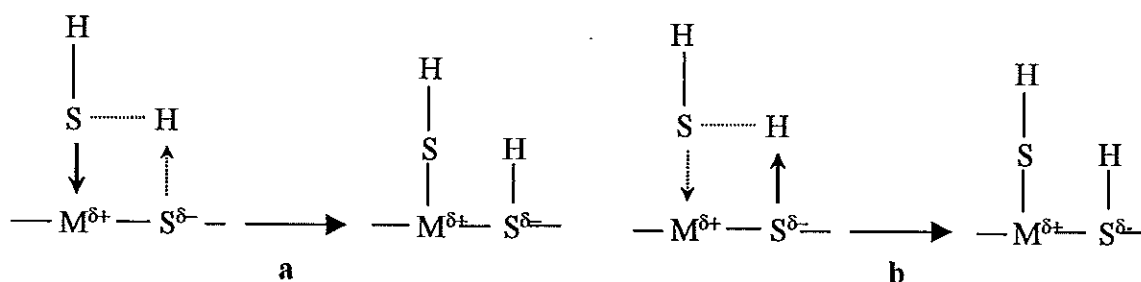


Schéma 1 : Proposition de mécanismes pour la dissociation de H_2S sur une paire acide-base de Lewis de la phase sulfure. a paire « acide fort – base faible » ; b paire « acide faible – base forte ».

Le schéma 1a présente la situation de l'adsorption de H_2S sur une paire acide-base de Lewis présentant un site acide « fort » et un site basique « faible ». Dans cette configuration, le transfert de charge de l'atome de soufre de H_2S vers le cation métallique entraîne un affaiblissement des liaisons S-H de H_2S et donc une augmentation de leur acidité. Si l'interaction est suffisamment forte, elle entraîne la dissociation hétérolytique de H_2S sur la paire acide base de Lewis, menant à la formation de deux groupements sulfhydriles.

Le schéma 1b présente le cas hypothétique d'une paire acide-base de Lewis présentant un site acide « faible » et un site basique « fort ». Dans cette situation, c'est la formation de la liaison hydrogène qui détermine l'affaiblissement d'une liaison $-SH$ de H_2S et éventuellement sa dissociation hétérolytique.

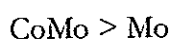
Dans les deux cas (a ou b), la structure de l'espèce dissociée est la même : le fragment $-SH$ est lié au cation métallique alors que le proton est lié à l'atome de soufre. Des calculs utilisant des méthodes ab initio ou de DFT ont montré que ce type de structure est la configuration la plus stable pour la dissociation de H_2S sur des sulfures de ruthénium [20] ou de nickel [21].

Dissociation de H_2S .

Selon les considérations schématiques envisagées précédemment, nous concluons que les paramètres déterminant la capacité d'une paire acide-base de Lewis à dissocier H_2S sont (i) la force acide de Lewis du cation et (ii) la basicité de l'anion soufre.

(i) Acidité de Lewis.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, Berhault et al. [6] ont pu mesurer la force de l'acidité de Lewis de phases sulfures Mo et CoMo par adsorption de pyridine sur des catalyseurs supportés sur SiO₂. Le nombre d'onde de la bande ν_{8a} de la pyridine, sensible à la force des sites acides de Lewis, varie dans l'ordre :



Ce classement indique que la dissociation de H₂S pourrait être facilitée sur une phase CoMo. Il est également en bon accord avec le fait que H₂S s'adsorbe préférentiellement sur les sites promus de la phase sulfure d'un catalyseur CoMo.

(ii) Basicité du soufre

Par analogie avec les modèles de surface utilisés dans le cas des oxydes métalliques [22], nous pouvons considérer que la basicité de l'anion soufre dépend non seulement du nombre et de la nature des cations de sa première sphère de coordination, mais également de la coordination de ces cations. Même dans le cas d'un feuillet MoS₂ 'idéal', le nombre de configurations possibles est élevé. Il va sans dire que le problème se complique encore lorsque l'on considère une phase sulfure bimétallique de type Co-Mo. Bien que la basicité des anions soufre de la phase sulfure ait été parfois considérée, aucune mesure ou comparaison expérimentale de la basicité de ces anions pour différentes phases sulfures n'est, à notre connaissance, rapportée dans la littérature.

Le « Bond Energy Model », proposé par Nørskov et al. [23] considère les énergies de liaison métal-soufre de différentes phases sulfures déterminées par des calculs ab initio. On considère généralement que plus la liaison métal-soufre est faible, plus la basicité du soufre est importante. Les énergies de liaison métal-soufre étant plus faibles dans une phase de type CoMo que dans une phase Mo, ce modèle tend à montrer que la basicité des anions soufre varie selon l'ordre : CoMo > Mo

Notons cependant que ce dernier résultat semble contradictoire avec le classement obtenu pour la force de l'acidité de Lewis de ces deux phases sulfures : la phase sulfure de molybdène présentant une énergie de liaison métal-soufre plus élevée devrait a priori présenter des sites acide de Lewis plus forts qu'une phase CoMo.

Quoiqu'il en soit, ce classement indique également que la dissociation de H₂S pourrait être facilitée par l'ajout d'un promoteur à la phase MoS₂.

(ii) Force de l'acidité induite

L'acidité des deux groupes sulfhydriles créés par la dissociation de H_2S sur une paire acide-base de Lewis dépend directement de la basicité du soufre porteur de l'atome d'hydrogène. Selon le « Bond Energy Model », la force des sites acides de Brønsted de la phase sulfure (-SH) devrait être plus importante pour un catalyseur Mo/Al_2O_3 que pour un catalyseur promu $CoMo/Al_2O_3$.

L'adsorption de sondes basiques à haute température telle que la pyridine [6] ou la DMP montre que sur les catalyseurs fraîchement activés, la quantité de sites acides de Brønsted détectés est plus importante sur un catalyseur Mo/Al_2O_3 que sur un catalyseur $CoMo/Al_2O_3$. Ce classement correspond à un nombre de sites acides détectés et ne permet pas de tirer des conclusions sur leurs forces respectives.

En revanche, il est a priori possible de mesurer une force d'acidité par thermodésorption programmée (TPD). Nous avons réalisé ce type d'expériences en mode statique sans constater de différences notables entre les catalyseurs Mo et CoMo. La comparaison des quantités de sites acides de Brønsted détectés sur ces deux catalyseurs à 25°C en mode statique et à 100°C en mode dynamique ne permet pas non plus de différencier ces catalyseurs.

Sur des catalyseurs Ru, Mo et CoMo supportés sur SiO_2 , Berhault et al. [5] ont également réalisé des TPD de la DMP en mode statique. Ces auteurs observent notamment une différence significative entre les catalyseurs Mo et Ru, en bon accord avec le « Bond Energy Model ». En revanche, les différences entre les catalyseurs Mo et CoMo sont beaucoup plus faibles. Ce résultat pourrait indiquer que la DMP n'est pas suffisamment sensible pour distinguer la force des sites acides de Brønsted présents sur ces deux phases sulfures.

Finalement, aucun résultat expérimental ne nous permet de conclure sur la force des sites acides de Brønsted des catalyseurs Mo et CoMo.

4 - Conclusion

En résumé, les résultats obtenus montrent que l'acidité initiale des catalyseurs étudiés détectée par la DMP à 100°C est plus importante sur les catalyseurs sulfures que sur le support seul. Ce résultat traduit la présence de sites acides de Brønsted sur la phase sulfure de ces catalyseurs. En accord avec Topsøe et Topsøe [23], la phase sulfure non promue présente la plus grande quantité de sites acides.

La quantité de sites acides créés par H_2S à $100^\circ C$ sur ces catalyseurs est également plus importante sur les catalyseurs sulfures que sur le support seul. La plus grande quantité de sites acides créés est obtenue dans le cas du catalyseur CoMo.

Ce résultat est similaire à ce qui était obtenu en conditions statiques à température ambiante. Il suggère que la phase sulfure participe à la dissociation de H_2S et à la création de sites acides de Brønsted sur cette phase. Il montre également que la présence du promoteur Co accentue ce phénomène.

Nous avons pu, par ajout d'eau dans le flux, passiver totalement le support Al_2O_3 vis à vis de l'adsorption de H_2S . Dans ce cas, la création de sites acides de Brønsted n'est observée que sur la phase sulfure des catalyseurs Mo et CoMo. Là encore, il apparaît que le promoteur Co favorise de manière très importante la création de sites acides de Brønsted $-SH$ sur la phase sulfure par adsorption de H_2S .

Cette augmentation est due à l'influence du promoteur sur les propriétés acido-basiques de la phase sulfure qui se traduit notamment par une augmentation de l'acidité de Lewis de la phase sulfure. Une telle augmentation faciliterait la dissociation de H_2S sur les paires acide-base de Lewis de ce catalyseur. La basicité des anions soufre pourrait également jouer un rôle dans la dissociation de H_2S sur la phase sulfure. Nous n'avons pas pu, cependant, différencier la force des sites acides de Brønsted présents sur les phases sulfure Mo et CoMo.

V ISOMERISATION DU 3,3-DIMETHYLBUT-1-ÈNE.

A - Introduction

Dans cette partie, nous cherchons à compléter les résultats obtenus précédemment en les confrontant à l'activité des catalyseurs sulfures dans l'isomérisation squelettale du 3,3-diméthylbut-1-ène (3,3-DMB1) en 2,3-diméthylbut-2-ène (2,3-DMB2) et 2,3-diméthylbut-1-ène (2,3-DMB1). Le mécanisme généralement accepté pour cette réaction est décrit sur la figure suivante :

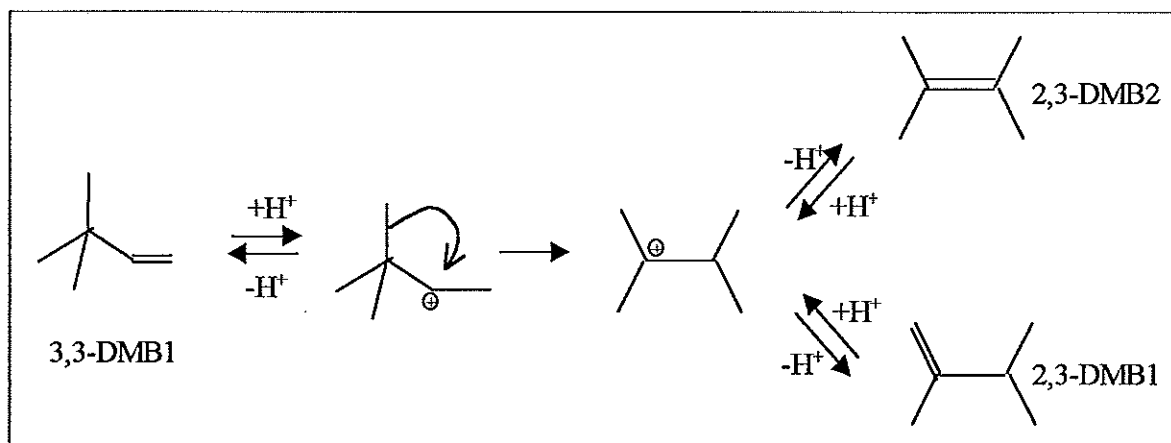


Figure 32 : Mécanisme de l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène

Kemball *et al.* [24, 25, 26] ont étudié l'influence de divers additifs sur l'isomérisation du 3,3-DMB1. En préadsorbant de l'eau ou du sulfure d'hydrogène sur l'alumine, aucun empoisonnement de la réaction n'a lieu. Ce résultat a permis à ces auteurs d'exclure la participation des sites acides de Lewis de l'alumine à cette réaction. En outre, le fait que l'alumine soit active dans cette réaction montre que celle-ci ne nécessite que des acides de Brønsted de faible acidité. Dans le cas de zéolithes acides, Bourdillon *et al.* [27, 28] ont montré que cette réaction s'effectuait sur des sites acides désorbant la pyridine dès 220°C.

Par conséquent, cette réaction est spécifique des sites acides de Brønsted et elle permet de mesurer de faibles acidités. Cette réaction test est donc bien adaptée aux catalyseurs sulfures

étudiés ici et elle constitue, dans une certaine mesure, le pendant « catalytique » de la 2,6-diméthylpyridine.

Pour comparer de manière valable les résultats d'activité catalytique avec les résultats obtenus par adsorption de DMP, nous avons tenté de mener la réaction dans des conditions aussi proches que possible des conditions utilisées pour l'adsorption de la DMP. En particulier, cette réaction a été effectuée en l'absence d'hydrogène. Nous verrons cependant que, dans ces conditions, les catalyseurs sulfures se désactivent très rapidement. L'alumine, en revanche, garde une activité stable sur plusieurs heures. Cette stabilité nous a permis d'analyser du point de vue cinétique cette réaction en présence de H₂S. Nous présentons ce travail en annexe de cette étude (Annexe II).

B - Catalyseurs

Nous avons effectué la réaction d'isomérisation sur deux séries de catalyseurs.

- (i) les catalyseurs Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ déjà présentés dans ce chapitre.
- (ii) une série de catalyseurs supportés sur silice : SiO₂, Mo/SiO₂ et CoMo/SiO₂.

En effet, nous verrons que le support des deux catalyseurs Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ contribue certainement de manière importante à l'activité totale de ces deux catalyseurs. Nous avons donc choisi cette seconde série de catalyseurs supportés car la silice est inactive pour cette réaction. Ces catalyseurs ont été préparés à l'IRC dans le cadre de la thèse de Gilles Berhault [29]. Les teneurs en Mo et en Co de ces catalyseurs sont données dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Teneurs métalliques des catalyseurs sulfures supportés sur silice

Catalyseur	Mo (%)	Co (%)	$\frac{Co}{Co + Mo}$
Mo/SiO ₂	6,3	-	-
CoMo/SiO ₂	6,0	1,5	0,29

C - Conditions opératoires.

Les conditions opératoires sont détaillées en Annexe I. La réaction est réalisée à 250°C à pression atmosphérique, soit dans un microréacteur en verre, soit in situ dans la cellule-réacteur infrarouge. Le 3,3-DMB1 est dilué soit dans un flux d'hélium sec soit dans un flux He/H₂O (20 ppm). La pression partielle en 3,3-DMB1 est de 38 Torr, son débit molaire est de 2,7 mmol.h⁻¹.

La réaction est effectuée en l'absence ou en présence de H₂S dans le flux (2,5 %Vol.).

La vitesse de réaction est calculée selon l'équation :

$$r = F_0 \cdot X / m$$

avec :

r : vitesse de disparition du 3,3-DMB1 en mmol.h⁻¹.g⁻¹,

F₀ : débit molaire du 3,3-DMB1 en mmol.h⁻¹,

X : conversion du 3,3-DMB1,

m : masse de catalyseur en g.

Les valeurs d'activité rapportées ci-après correspondent aux activités mesurées en microréacteur.

D - Résultats

1 - Réaction en l'absence de H₂S sous flux sec d'hélium.

a - Catalyseurs supportés sur Al₂O₃

La Figure 32 représente l'activité des trois catalyseurs étudiés en fonction du temps de travail. Les activités initiales, mesurées après une minute de réaction varient selon l'ordre :



L'activité des trois catalyseurs diminue fortement au cours des premières minutes de réaction et se stabilise ensuite. La vitesse de désactivation initiale est particulièrement importante pour les catalyseurs sulfures. Après une heure de réaction, les activités des trois catalyseurs sont inversées : plus le catalyseur est initialement actif, plus il se désactive. En particulier, nous n'avons

pas pu obtenir une activité stable sur plusieurs heures pour les deux catalyseurs sulfures. L'alumine, en revanche, est stable en activité après une heure de réaction.

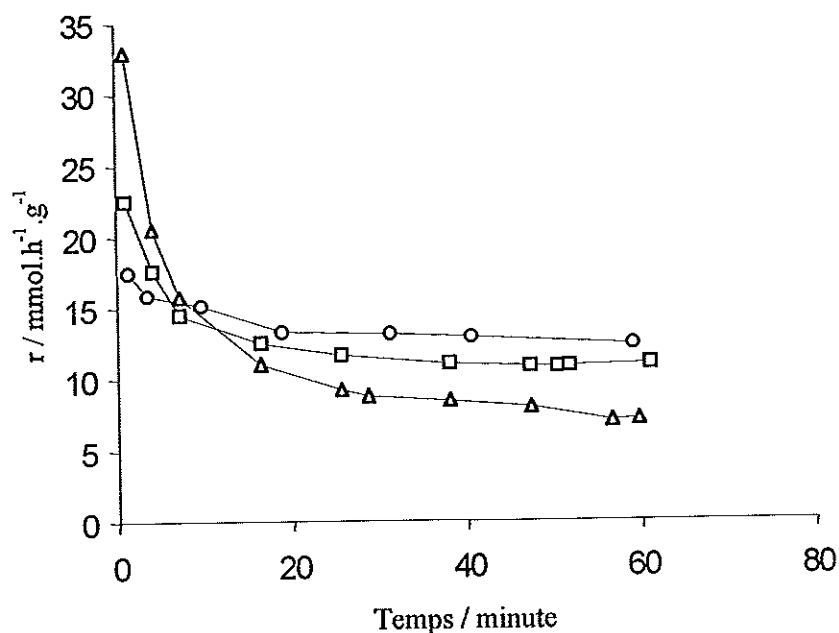


Figure 33 : Activités à 250°C en fonction du temps de travail en l'absence de H₂S. (O) Al₂O₃ ; (□) Mo ; (Δ) CoMo.

Sélectivité

Dans ces conditions, seuls sont détectés le 3,3-diméthyl but-1-ène (3,3-DMB1), le 2,3-diméthylbut-2-ène (2,3-DMB2) et le 2,3-diméthylbut-1-ène (2,3-DMB1).

Les rendements en produits de réaction pour les trois catalyseurs en fonction de la conversion du 3,3-DMB1 sont rapportés sur la figure 34. Les diagrammes de sélectivité sont identiques pour les trois catalyseurs. La sélectivité ne dépend pas du rendement. Ceci montre qu'ils sont formés par deux voies parallèles, en bon accord avec la littérature [30].

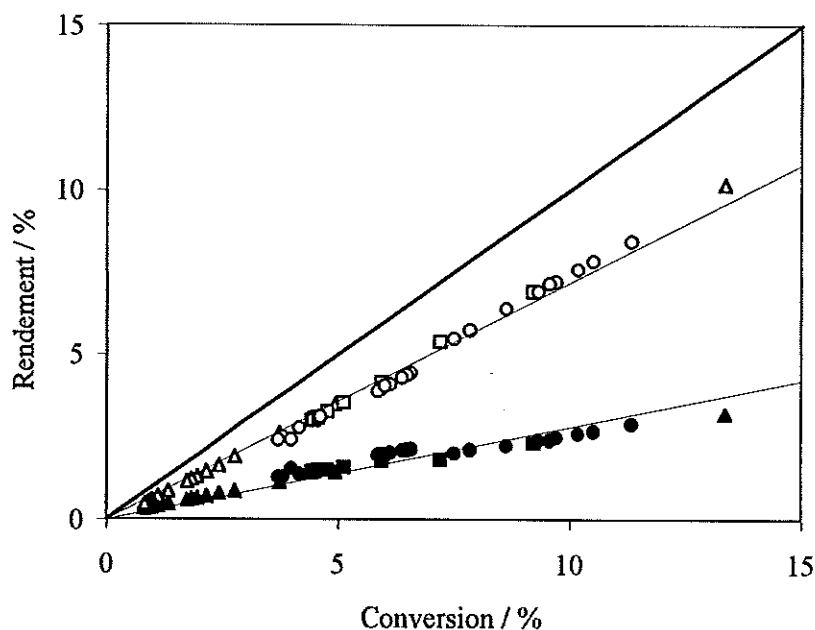


Figure 34 : Sélectivité des catalyseurs en isomérisation du 3,3-DMB1. (O) Al₂O₃ ; (□) Mo/Al₂O₃ ; (Δ) CoMo/Al₂O₃. Symboles ouverts : 3,3-DMB2 ; symboles pleins : 2,3-DMB1.

Réaction en cellule IR-réacteur

De manière similaire, des mesures d'activité ont été réalisées dans la cellule IR-réacteur sur Al₂O₃ et sur le catalyseur CoMo/Al₂O₃. Comme dans le microréacteur, seule la formation de 2,3-DMB1 et de 2,3-DMB2 est observée. L'évolution de la vitesse de réaction en fonction du temps fait également apparaître une désactivation extrêmement rapide du catalyseur sulfure. Toutefois, les vitesses de réaction mesurées dans cette cellule sont environ deux fois plus faibles que celles mesurées dans le microréacteur. Cette activité plus faible est probablement liée à une diffusion moins bonne du réactif qui pourrait être due au fait que le réactif « léche » la pastille. Les mesures d'activité obtenues dans la cellule IR seront exploitées de manière qualitative. L'expérience acquise au laboratoire avec cette cellule montre que les comparaisons entre catalyseurs sont valables.

b - Catalyseurs supportés sur SiO₂

La Figure 35 représente l'évolution de la vitesse sur les trois solides en fonction du temps de travail. La silice seule présente une activité nulle. Les deux catalyseurs sulfures sont actifs pour cette réaction. Ceci indique que l'activité de ces deux catalyseurs est due uniquement à la phase

sulfure. Comme précédemment, les seuls produits de réaction détectés sont le 2,3-DMB1 et le 2,3-DMB2.

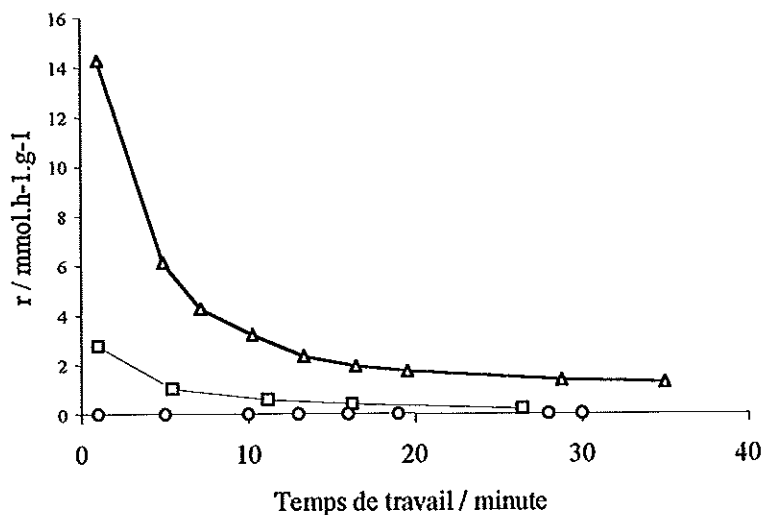
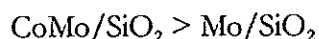


Figure 35 : Vitesses à 250°C en fonction du temps de travail en l'absence de H₂S. (O) SiO₂; (□) Mo/SiO₂; (Δ) CoMo/SiO₂.

Les activités initiales, mesurées après une minute de réaction varient selon l'ordre :



Ce classement est identique à ce qui est obtenu dans le cas des deux catalyseurs sulfures supportés sur Al₂O₃.

De même que sur alumine, les deux catalyseurs supportés sur silice se désactivent très rapidement. La vitesse de désactivation est la même pour les deux catalyseurs. Ceci est bien montré sur la Figure 36 qui rapporte l'évolution des vitesses de réaction sur les deux catalyseurs sulfures ramenées à la vitesse mesurée à 1 minute de réaction. Ces évolutions impliquent que le mécanisme de désactivation des phases sulfures Mo et CoMo vis-à-vis de l'isomérisation du 3,3-DMB1 est le même pour les deux catalyseurs. Après 20 minutes de réaction, la vitesse mesurée sur les deux catalyseurs représente environ 10% de la vitesse mesurée à une minute.

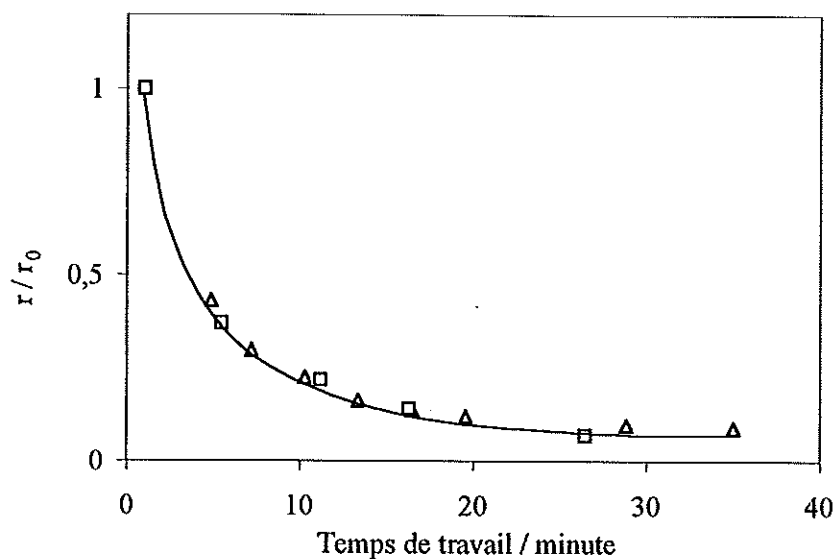


Figure 36 : Désactivation des catalyseurs Mo/SiO₂ et CoMo/SiO₂ avec le temps de travail. (□) Mo/SiO₂ ; (Δ) CoMo/SiO₂. (r/r_0) : rapport des vitesses au temps t aux vitesses à une minute de réaction.

2 - Réaction en présence de H₂S sous flux d'hélium sec.

a) Catalyseurs supportés sur Al₂O₃

Les trois graphiques de la Figure 37 représentent les vitesses de réaction mesurées sur Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ en présence et en l'absence de H₂S dans le flux (2,5%).

Sur Al₂O₃, l'ajout de H₂S augmente très nettement la vitesse en isomérisation quel que soit le temps de travail du catalyseur.

Sur Mo/Al₂O₃, on observe également une augmentation de vitesse nette et significative lors des premières minutes de réaction. Très rapidement, cependant, le gain d'activité devient nul puis négatif. Ceci indique que ce catalyseur, initialement plus actif en présence de H₂S, se désactive plus rapidement qu'en l'absence de H₂S.

Un phénomène similaire est observé sur le catalyseur CoMo/Al₂O₃. Dans ce cas, cependant, le gain d'activité n'est observé que pour la première analyse chromatographique, après une minute de réaction. Toutefois, cette différence est significative et reproductible.

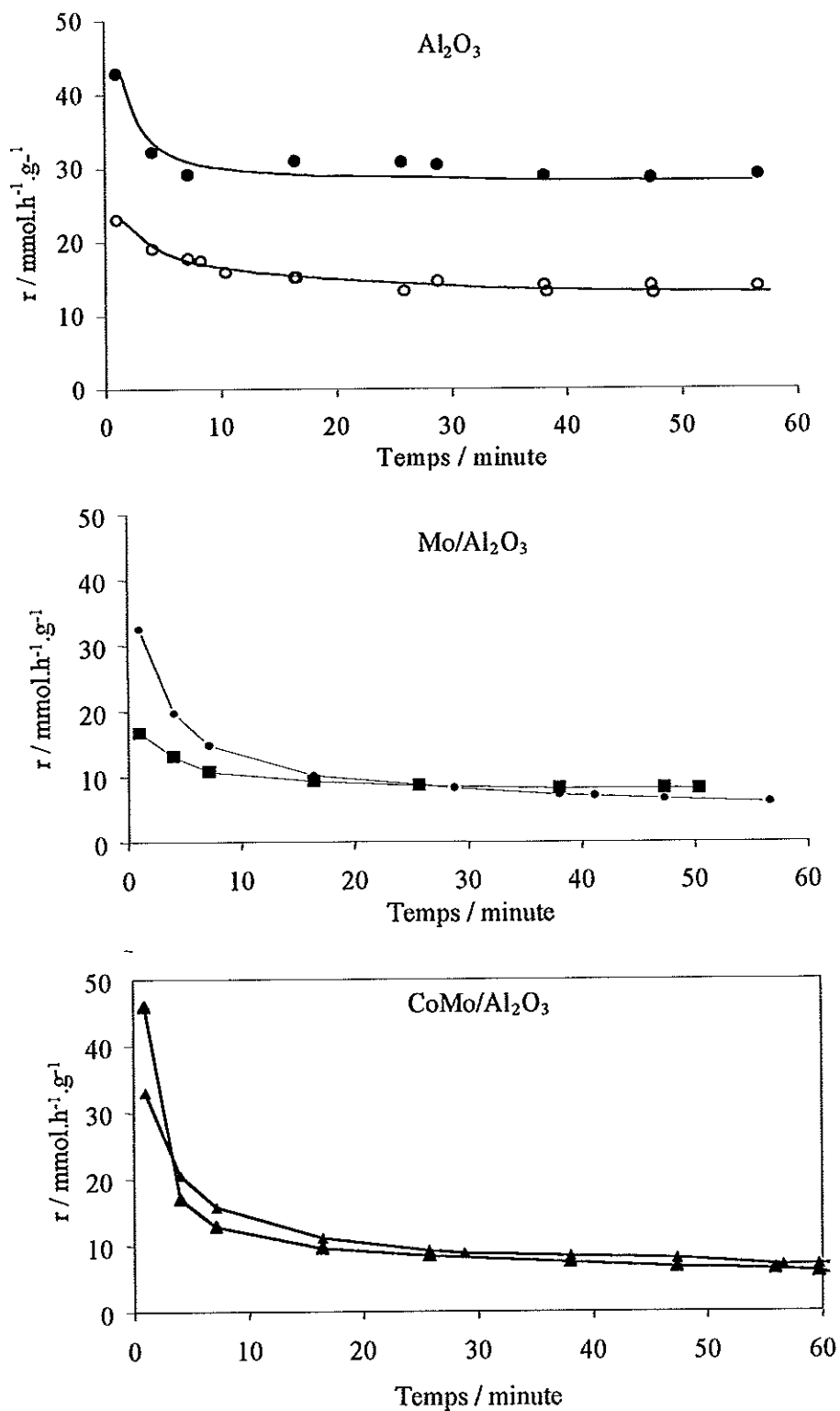


Figure 37 : Vitesses à 250°C en fonction du temps de travail en l'absence de H_2S (symboles ouverts) ou en présence de H_2S (symboles pleins).

b) Catalyseurs supportés sur silice.

De même qu'en l'absence de H_2S , l'activité de la silice est nulle en présence de H_2S .

Nous avons rapporté sur la figure suivante la vitesse mesurée sur les deux catalyseurs sulfures supportés sur silice en fonction du temps de travail, en l'absence ou en présence de H_2S ajouté dans le flux.

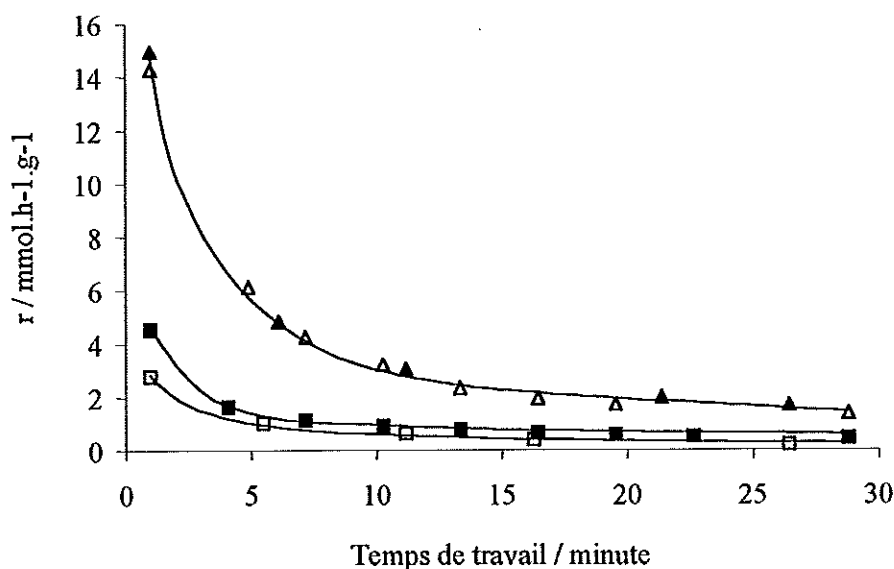


Figure 38 : Vitesses à $250^\circ C$ en fonction du temps de travail en l'absence de H_2S (symboles ouverts) ou en présence de H_2S (symboles pleins). (\square, \blacksquare) Mo/SiO_2 ; (Δ, \blacktriangle) $CoMo/SiO_2$.

Sur le catalyseur Mo/SiO_2 , on observe une légère augmentation d'activité lors des premières minutes de réaction.

En revanche, aucune augmentation significative d'activité n'est observée pour le catalyseur $CoMo/SiO_2$.

La figure 39 ci-après rapporte l'évolution de la vitesse en isomérisation mesurée sur ce catalyseur lorsque de l' H_2S est ajouté au flux en cours de réaction, après 40 minutes de travail en l'absence de H_2S : une augmentation d'activité est très clairement observée dès que H_2S est ajouté au flux.

On peut donc penser que ce catalyseur se désactive trop rapidement pour qu'une augmentation significative de l'activité initiale en présence de H_2S soit mesurable dans nos conditions.

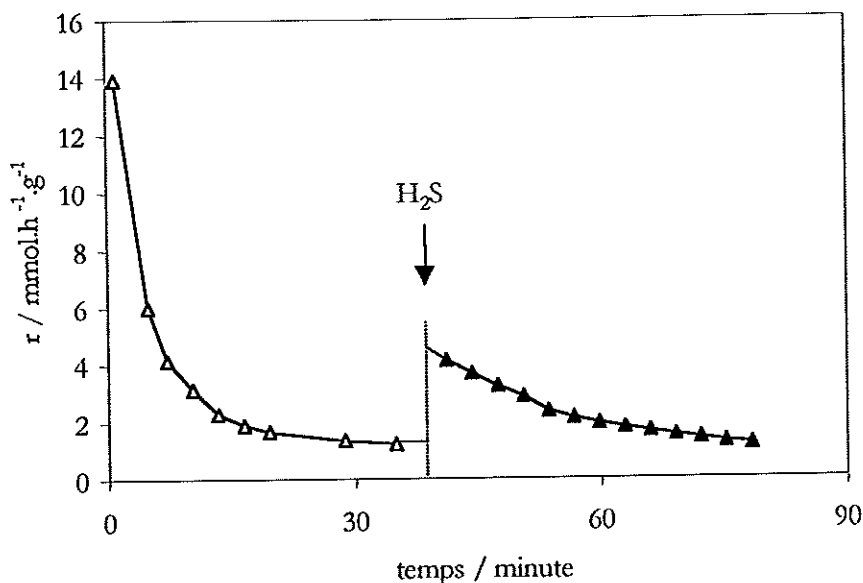


Figure 39 : Vitesse en isomérisation du catalyseur CoMo/SiO₂ à 250°C en fonction du temps de travail. (Δ) 0 à 40 minutes : absence de H₂S. (▲) à partir de 40 minutes : ajout de H₂S dans le flux (8 vol.%).

3- Discussion

Activité de la phase sulfure

En l'absence de H₂S, les vitesses initiales mesurées sur les catalyseurs sulfures supportés sur alumine sont supérieures à celles mesurées sur le support seul. Ce résultat suggère que la phase sulfure contribue à l'activité en isomérisation. Ce résultat est confirmé par l'activité isomérisante des catalyseurs sulfures supportés sur silice puisque la silice seule présente une activité nulle. Ceci est également en accord avec l'étude de Karmal *et al.* [31] qui ont réalisé cette réaction à 200°C sous pression atmosphérique en présence de H₂ et de DMDS (1000 ppm) sur des catalyseurs sulfures (Co)Mo/Al₂O₃. Dans ces conditions, ces catalyseurs sulfures présentent une activité – initiale ou stationnaire - sensiblement plus élevée que le support seul. Dans cette étude, néanmoins, l'activité du catalyseur Mo/Al₂O₃ est initialement sensiblement plus importante que celle des catalyseurs promus CoMo/Al₂O₃. On peut penser que les différences de prétraitement des catalyseurs et de conditions de réaction sont à l'origine de ces différences avec nos résultats.

Désactivation

L'alumine, après une heure de réaction, présente une activité stable dans nos conditions. Ce résultat diffère également de l'étude citée précédemment [31] dans la mesure où le support Al₂O₃ utilisé dans cette étude ne présente pas une activité stable en isomérisation. Les différences de conditions de réaction (e.g. présence de DMDS) pourraient également être à l'origine de ces écarts.

De même, dans nos conditions, tant en l'absence qu'en présence de H₂S, les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ se désactivent extrêmement rapidement au cours de la réaction. Les catalyseurs sulfures supportés sur silice sont également très rapidement désactivés : après quelques minutes de réaction, leurs activités ne représentent qu'une petite fraction des activités initiales. Nous montrerons plus loin que l'hydrogène permet de maintenir une activité stable des catalyseurs sulfures.

Si l'on suppose que dans nos conditions (absence d'hydrogène), les phases sulfures Mo et CoMo se désactivent de manière similaire sur silice et sur alumine, l'activité en isomérisation des catalyseurs supportés sur Al₂O₃ après quelques minutes de réaction provient essentiellement, voire même totalement, de la contribution du support (figure 32).

Ainsi, la phase sulfure de ces catalyseurs, qui est initialement active en isomérisation du 3,3-DMB1, se désactive presque totalement dès les premières minutes de la réaction.

Cette désactivation très importante des catalyseurs sulfures est problématique dans la mesure où même les activités mesurées après une minute de réaction ne sont pas nécessairement représentatives de l'acidité initiale de ces catalyseurs. De plus, la vitesse de désactivation est beaucoup trop importante pour pouvoir extrapoler ces activités à t=0. Il n'est pas non plus possible de mesurer l'activité des catalyseurs avant une minute de réaction parce qu'avant ce temps, le flux de réactif n'est pas encore stabilisé.

A titre de comparaison, les activités mesurées après une minute de réaction en l'absence ou en présence de H₂S sont rapportées dans le tableau suivant.

Tableau 12 : Vitesses initiales (mesurées à une minute) en isomérisation du 3,3-DMB1 (en mmol.h⁻¹.g⁻¹)

	Al ₂ O ₃	Mo	CoMo
0% H ₂ S	17	22	32
2.5% H ₂ S	42	38	44
Différence	25	16	12

La dernière ligne du tableau rapporte la différence entre les activités mesurées en présence de H₂S avec les activités mesurées en l'absence de H₂S. Ces différences varient dans l'ordre :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo} > \text{CoMo}$$

Ce classement est l'inverse de celui obtenu par adsorption de DMP. On peut également remarquer que ce classement suit l'inverse de la vitesse de désactivation des trois catalyseurs étudiés : plus le catalyseur se désactive rapidement et moins l'effet de H₂S sur l'activité est

mesurable. En particulier, l'effet de H₂S sur l'activité en isomérisation est sensiblement plus faible sur les deux catalyseurs sulfures que sur Al₂O₃. Dans ces conditions, on ne peut bien évidemment pas mettre en évidence la formation de sites acides de Brønsted sur la phase sulfure de ces deux catalyseurs par adsorption de H₂S.

Notons ici que l'expérience réalisée sur le catalyseur CoMo/SiO₂ précédemment décrite montre bien que la mesure des vitesses initiales ne permet pas nécessairement de mettre en évidence cette création de sites acides de Brønsted par adsorption de H₂S.

4 - Activités en présence d'eau

Les résultats obtenus précédemment sur les catalyseurs supportés sur Al₂O₃ ne permettent pas de conclure sur l'effet de H₂S sur l'activité de la phase sulfure. L'objectif principal de cette étude étant de confronter les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge aux résultats issus de la réactivité, nous avons suivi une démarche similaire à celle utilisée pour évaluer la contribution de la phase sulfure à la protonation de la DMP en présence de H₂S. Les catalyseurs ont été testés en présence d'eau ajoutée dans le flux. Nous espérons ainsi, comme précédemment, empoisonner 'sélectivement' les paires acide-base de Lewis du support impliquées dans la formation de sites acides de Brønsted par adsorption de H₂S.

Dans cette partie, les mesures de vitesse ont été réalisées dans le cellule IR réacteur. Afin de comparer les vitesses mesurées aux valeurs rapportées précédemment, ces vitesses de réaction mesurées dans la cellule IR réacteur ont été extrapolées au microréacteur en tenant compte du facteur correctif déterminé précédemment.

La Figure 40 ci-après représente les activités de Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ en présence et en l'absence de H₂S dans le flux H₂O/He (20 ppm d'H₂O).

Les vitesses initiales, mesurées après une minute de réaction en présence d'eau sont rapportées dans le tableau suivant.

Tableau 13 : Activités initiales en présence d'eau (mesurées à une minute) en isomérisation du 3,3-DMB1 (en mmol.h⁻¹.g⁻¹).

	Al ₂ O ₃	Mo	CoMo
0%H ₂ S	19.3	24.3	24.0
2.5%H ₂ S	19.7	33.9	34.2
Différence	-	9.6	10.2

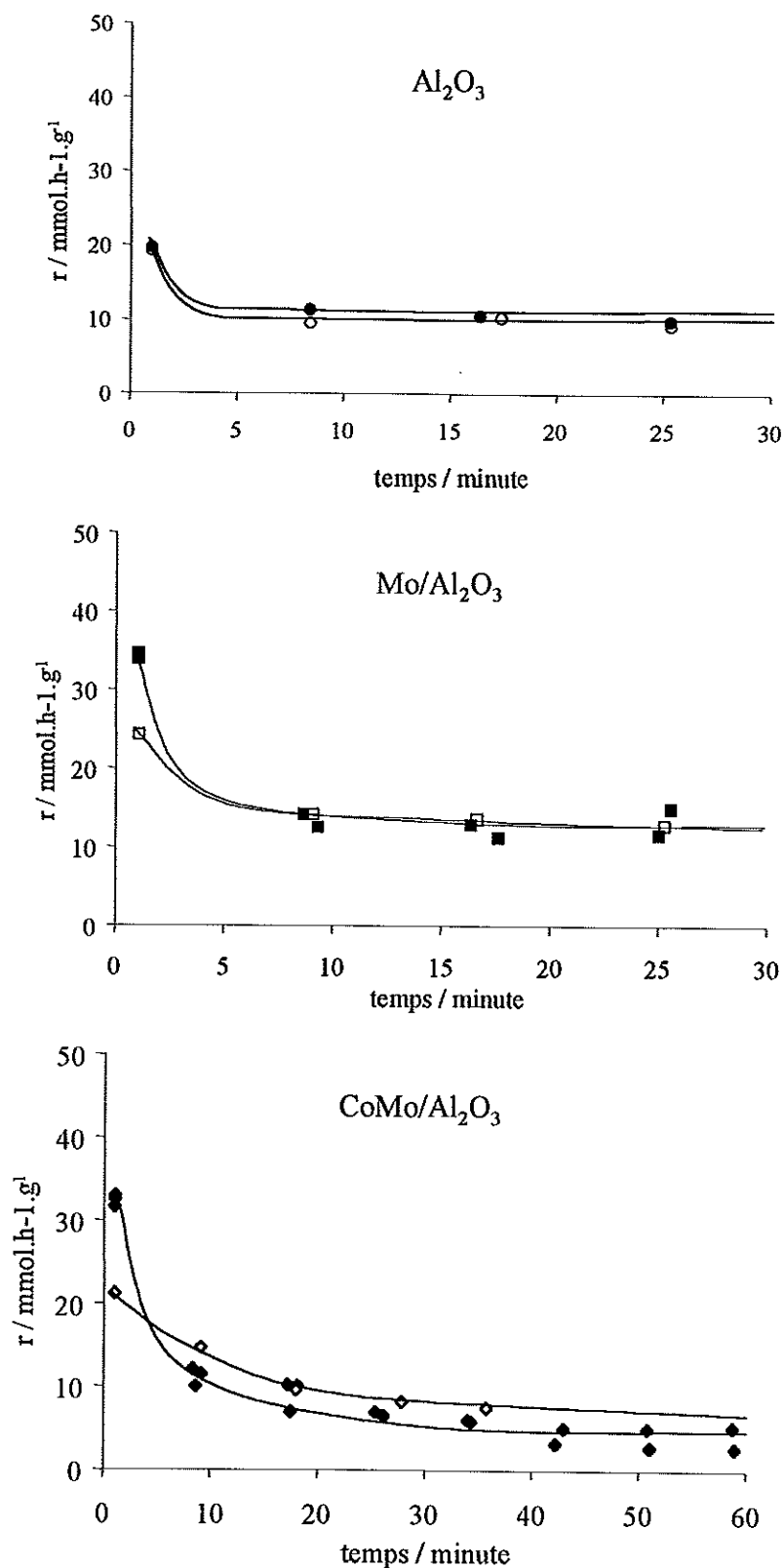


Figure 40 : Vitesses en isomérisation à 250°C en fonction du temps de travail en présence d'eau et en l'absence de H_2S (symboles ouverts) ou en présence d'eau et de H_2S (symboles pleins).

En présence d'eau, les activités de l'alumine et du catalyseur Mo/Al₂O₃ mesurées dans le cellule IR-réacteur et extrapolées au microréacteur (Tableau 13) sont similaires à celles qui étaient observées sous flux d'hélium sec dans le microréacteur (Tableau 12). L'activité du catalyseur CoMo/Al₂O₃, en revanche, est légèrement plus faible que sous flux sec.

Lorsque de l'H₂S est ajouté au flux, on ne constate aucune augmentation significative de l'activité de Al₂O₃. Ce résultat est en très bon accord avec ce qui était observé avec la DMP à 100°C. Ainsi, sur Al₂O₃ en présence d'eau, l'introduction de H₂S ne conduit pas à la création de sites acides de Brønsted. On en conclut là encore que la présence d'eau dans le flux réactionnel passive complètement le support vis-à-vis de l'adsorption de H₂S. Dans le cas des catalyseurs sulfures, en revanche, on constate une augmentation significative des activités initiales, en bon accord avec ce qui était observé précédemment par adsorption de DMP.

Ainsi, ces résultats sont en accord avec la création de sites acides de Brønsted en présence de H₂S sur la phase sulfure.

5 - Suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge.

a) Empoisonnement par la DMP

Nous avons cherché à préciser si les sites acides de Brønsted détectés par la DMP sont actifs dans la réaction d'isomérisation du 3,3-DMB1. Pour cela, une petite quantité de DMP (0,5 µl) a été injectée dans la cellule IR réacteur au cours de la réaction d'isomérisation du 3,3-DMB1 après une heure de réaction à 250°C. L'activité et le spectre IR du catalyseur ont été enregistrés simultanément.

Après injection de la DMP, l'activité de chacun des catalyseurs étudiés devient nulle, indiquant que la DMP empoisonne complètement les sites acides de Brønsted actifs pour cette réaction. En outre, on n'observe aucune augmentation d'activité après ces injections, indiquant que ces sites sont irréversiblement empoisonnés à 250°C.

Les spectres obtenus lors de ces pulses de DMP sont représentés sur les Figures 41 et 42 dans le cas Al₂O₃ et de CoMo/Al₂O₃.

Sur Al₂O₃ (Figure 41 et 42), l'adsorption de la DMP donne lieu aux bandes à 1644, 1625 et 1270 cm⁻¹ traduisant la protonation de la DMP. On note également la présence des bandes à 1613 et 1578 cm⁻¹ correspondant à la DMP coordonnée sur les sites de Lewis de l'alumine. L'intensité de ces bandes décroît avec le temps puis se stabilise quelques minutes après l'injection.

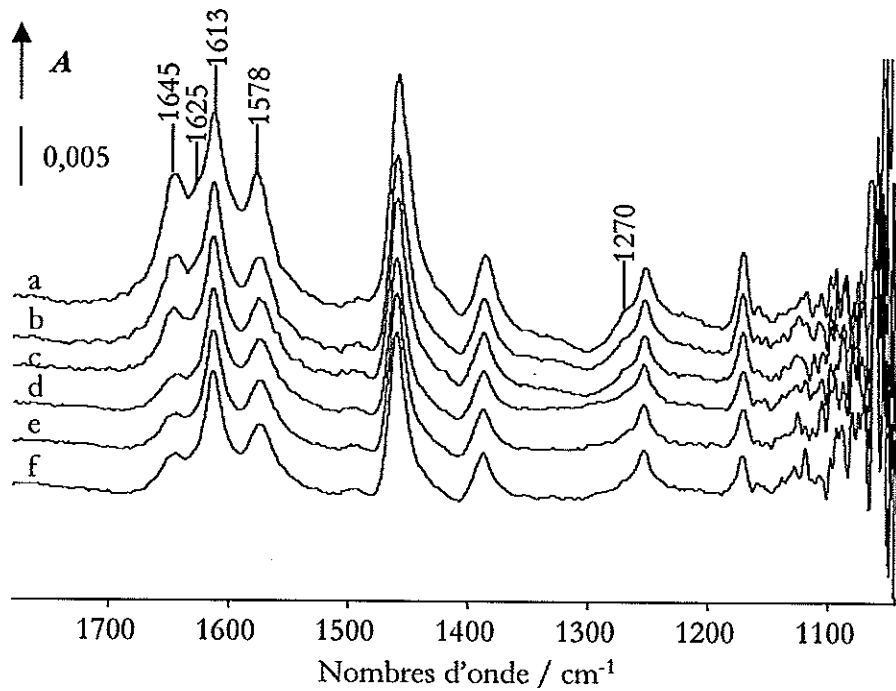


Figure 41 : Spectres obtenus après injection de DMP sur Al_2O_3 à 250°C après une heure de réaction. (a) 0-1 minute après l'injection ; (b) 2 minutes ; (c) 3 minutes ; (d) 4 minutes ; (e) 5 minutes ; (f) 15 minutes.

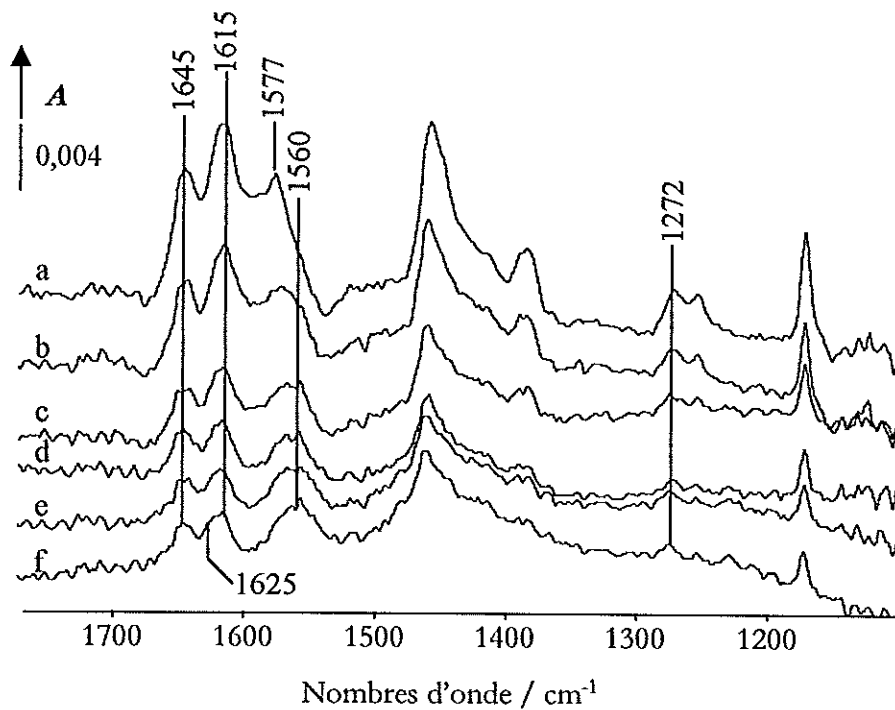


Figure 42 : Spectres obtenus après injection de DMP sur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 250°C après une heure de réaction. (a) 0-1 minute après l'injection ; (b) 2 minutes ; (c) 3 minutes ; (d) 4 minutes ; (e) 5 minutes ; (f) 15 minutes.

Sur le catalyseur CoMo, lors des premières minutes du pulse, l'adsorption de la DMP donne également lieu à l'apparition des bandes correspondant à la DMP protonée. Comme précédemment, cependant, on note la transformation progressive de la DMP sur la phase sulfure donnant lieu à une bande à ca. 1560 cm^{-1} (cf. p.140). Des phénomènes similaires sont observés sur le catalyseur Mo/ Al_2O_3 .

Ainsi, ces mesures simultanées de vitesse en isomérisation et d'adsorption de la DMP suivie par spectroscopie IR montrent que sur Al_2O_3 , les sites acides de Brønsted détectés par la DMP sont également actifs dans la réaction d'isomérisation. Néanmoins, on note que la diminution avec le temps de la quantité de DMPH^+ à la surface du catalyseur ne conduit pas à une réapparition de l'activité catalytique. Ce résultat indique que la quantité de sites acides détectés par la molécule sonde est supérieure à la quantité de sites actifs dans la réaction d'isomérisation.

Ces remarques valent également dans le cas du catalyseur CoMo, bien que dans ce cas, une transformation de la molécule sonde ait lieu.

Finalement, il apparaît que tous les sites acides de Brønsted détectés par la DMP ne sont pas nécessairement tous actifs en isomérisation. Il n'est donc pas possible de comparer directement la quantité de sites acides de Brønsted détectés par la DMP aux vitesses en isomérisation des catalyseurs étudiés ici. Néanmoins, les résultats obtenus dans ce chapitre montrent qu'il est possible d'établir des parallèles qualitatifs entre les résultats issus de l'adsorption de la DMP et les activités des catalyseurs en isomérisation du 3,3-DMB1.

b) Espèces superficielles.

Le suivi de la réaction dans la cellule IR nous a permis de caractériser la nature des espèces présentes en surface du catalyseur durant la réaction d'isomérisation. Ces espèces ont été suivies en fonction du temps de travail du catalyseur.

α) Al_2O_3

Les spectres enregistrés au cours des quinze premières minutes de réaction sur Al_2O_3 sont représentés sur les deux figures suivantes (Figures 43 et 44).

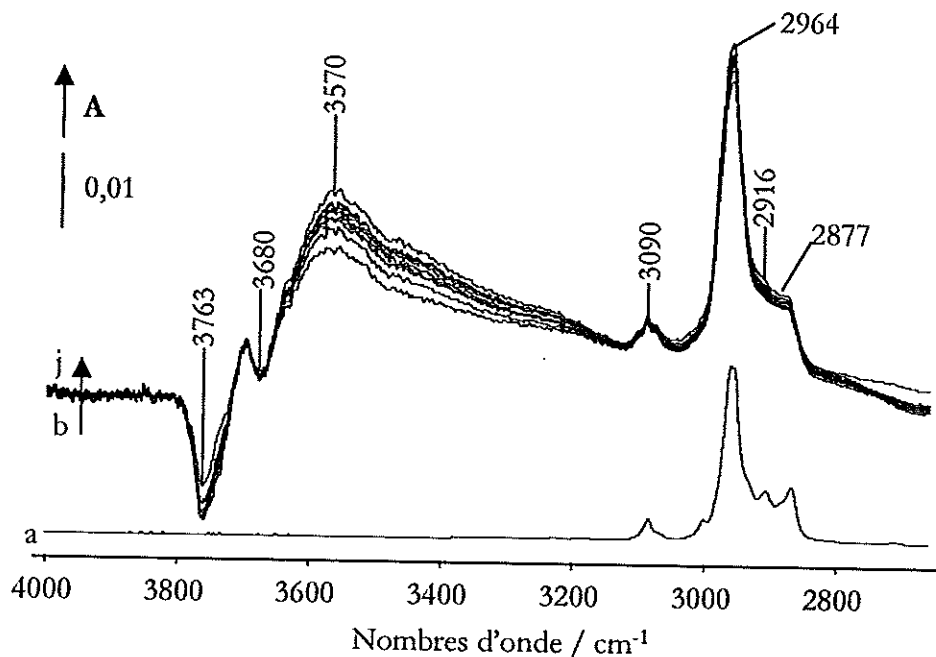


Figure 43 : Spectres de différence enregistrés dans la région 4000 – 2600 cm^{-1} durant les premières minutes de réaction sur Al_2O_3 en présence de H_2S . (a) spectre du 3,3-DMB1 en phase liquide ; (b) – (j) : Spectres enregistrés à 250°C durant les 15 premières minutes de réaction.

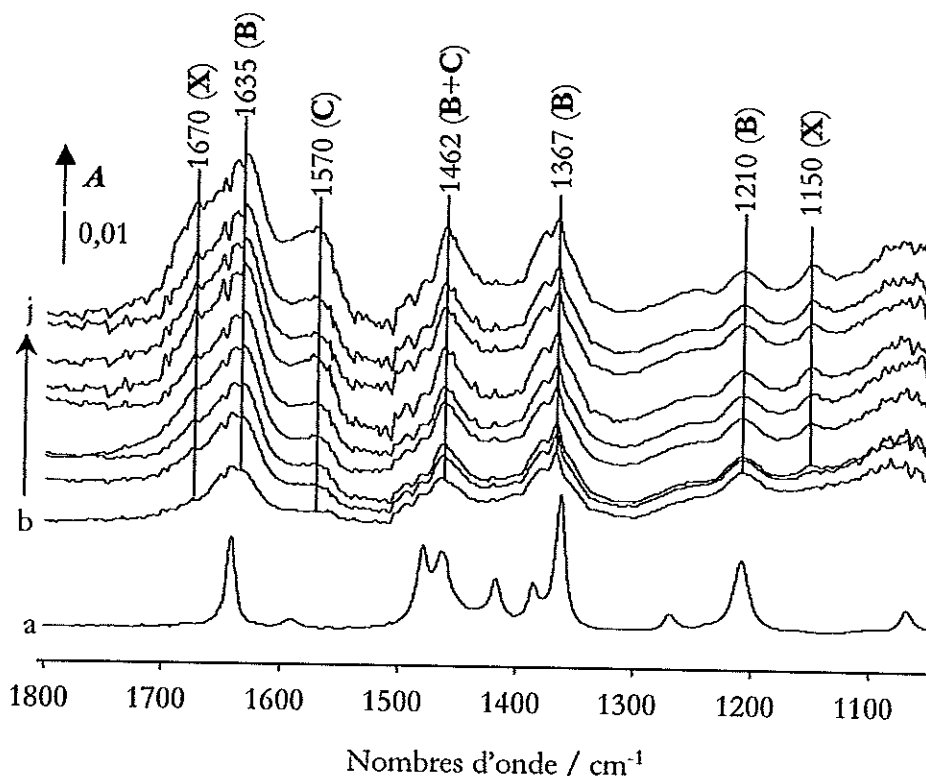


Figure 44 : Spectres enregistrés dans la région 1800 – 1000 cm^{-1} durant les premières minutes de réaction sur Al_2O_3 en présence de H_2S . (a) spectre du 3,3-DMB1 en phase liquide ; (b) – (j) : Spectres enregistrés à 250°C durant les 15 premières minutes de réaction.

Dans la région des hydroxyles, la mise en contact du flux réactionnel avec l'alumine donne lieu à une diminution très rapide de deux bandes à 3763 et 3680 cm^{-1} . En parallèle, une bande large à ca.3570 cm^{-1} augmente d'intensité.

Les bandes apparaissant dans la zone 3100 – 2800 cm^{-1} , peuvent être a priori attribuées au 3,3-DMB1 dont le spectre en phase liquide est également rapporté sur cette figure.

En examinant attentivement ces spectres, il apparaît que la bande à 3680 cm^{-1} (caractéristique des groupements hydroxyles acides de Al_2O_3) et le massif à ca.3090 cm^{-1} n'évoluent plus après une minute de réaction alors que toutes les autres bandes mises en évidence par ces spectres différences continuent d'évoluer.

Le massif à ca.3090 cm^{-1} est caractéristique de vibrations d'élongation C-H vinylique ($\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$). Dans une certaine mesure, ce massif est caractéristique du 3,3-DMB1. Son évolution avec le temps indique que l'équilibre d'adsorption du 3,3-DMB1 est très rapidement atteint dans nos conditions (en moins d'une minute). Cette évolution traduit également une interaction préférentielle du 3,3-DMB1 avec les hydroxyles acides de l'alumine.

Les bandes apparaissant dans la zone 2980 – 2850 cm^{-1} correspondent quant à elles à des vibrations d'élongation de groupes $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2$. Ces bandes augmentent au cours du temps. Ceci indique que d'autres espèces, issues d'une transformation du 3,3-DMB1, s'accumulent à la surface au cours de ces premières minutes de réaction. Ces espèces perturbent plus particulièrement les hydroxyles donnant lieu à la bande à 3763 cm^{-1} .

Un examen attentif des spectres enregistrés dans la région 1800 – 1000 cm^{-1} (Figure) montrent que trois grands types d'espèces apparaissent à la surface de l'alumine au cours de ces premières minutes de réaction. Nous avons pointé les bandes les plus caractéristiques de ces espèces sur les spectres de la Figure 44.

On peut distinguer schématiquement :

(i) le 3,3-DMB1 adsorbé, caractérisé par des bandes d'absorption dont les positions sont proches de celles qui sont observées en phase liquide. Ces bandes sont notées **B** sur les spectres.

(ii) des espèces caractérisées par des bandes à ca.1670 et 1150 cm^{-1} notées **X** sur les spectres. Ces deux bandes augmentent d'intensité au cours des premières minutes de réaction puis se stabilisent après environ 10 minutes. La bande à ca.1150 cm^{-1} peut être attribuée à un mode de déformation $\delta(\text{CH})$. La bande à ca.1670 cm^{-1} quant à elle pourrait correspondre à une vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ ou $\nu(\text{C}=\text{C})$. Notons que dans ce dernier cas, cette fréquence relativement élevée pourrait caractériser une double liaison $\text{C}=\text{C}$ contrainte. Par exemple, les espèces donnant lieu à ces bandes de vibration pourraient correspondre à une structure du type 1-alkylcyclo-ène ou 1,2-dialkylcyclo-ène. A titre indicatif, le Tableau 14 rapporte les gammes de fréquences caractéristiques $\nu(\text{C}=\text{C})$ de cycles oléfiniques.

Tableau 14 : Fréquences $\nu(\text{C}=\text{C})$ d'oléfines cycliques.

	Cyclo-ène	1-alkyl cyclo-ène	1,2-alkyl-cyclo-ène
Cycle à 6	1646	1682-1668	1685-1677
Cycle à 5	1611	1657-1650	1686-1671
Cycle à 4	1566	~ 1640	~ 1685

Ainsi, les espèces **X** pourraient résulter d'une oligomérisation du 3,3-DMB1. Notons cependant que nous ne disposons que de très peu d'éléments pour proposer de manière sûre une structure pour ces espèces. Des expériences complémentaires (e.g. échange isotopique) seraient nécessaires pour attribuer ces bandes à une espèce ou à un type d'espèces particulier.

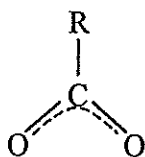
(iii) des espèces caractérisées notamment par deux bandes à ca. 1570 et 1460 cm^{-1} , notées **C** sur les spectres. Les bandes caractérisant ces espèces augmentent de manière continue avec le temps de travail du catalyseur.

Le spectre infrarouge de ces espèces **C** est bien mis en évidence après quinze minutes de réaction, lorsque seules ces espèces s'accumulent à la surface du catalyseur.

La Figure 45 rapporte les spectres différence (spectre pendant la réaction moins spectre avant la réaction) obtenus entre 15 et 60 minutes de réaction sur alumine. La figure 46 représente les spectres de différence (spectre pendant la réaction moins spectre après quinze minutes de réaction). Ces spectres caractérisent les espèces **C** et leur interaction avec Al_2O_3 .

Ces espèces sont caractérisées par une bande à ca. 3025 cm^{-1} ainsi qu'un massif à 2960 – 2875 cm^{-1} , deux bandes très intenses à 1570 et 1460 cm^{-1} ainsi que des bandes à ca. 1388, 1318, 1270, 1200, 1160 cm^{-1} . L'interaction de ces espèces avec l'alumine donne lieu à la perturbation des groupement hydroxyles situés vers les hauts nombres d'onde (ca. 3730 et 3766 cm^{-1}).

Ces observations sont similaires à celles qui sont rapportées par Datka et al. [32] dans le cas de l'adsorption de l'éthylène sur Al_2O_3 et $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 250°C. Ces bandes sont attribuées à la formation de carboxylates sur Al_2O_3 :



Selon cette attribution, les deux bandes intenses que nous observons à 1570 et 1460 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OCO})$ antisymétrique et symétrique respectivement.

Le massif situé à 2970 cm^{-1} est caractéristique des vibrations $\nu(\text{C-H})$ de groupements $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2$. La bande à ca. 3025 pourrait correspondre à la combinaison $\nu_s(\text{OCO}) + \nu_a(\text{OCO})$ ou à une vibration $\nu(\text{=C-H})$, la bande à 1390 cm^{-1} à une déformation symétrique $\delta_a(\text{CH}_3)$, les bandes situées vers les plus bas nombres d'onde ($1320 - 1150\text{ cm}^{-1}$) pourraient être attribuées à des vibration d'élongation $\nu(\text{C-C})$ et des vibration de déformation $\delta(\text{C-H})$.

Le mécanisme menant à la formation de ces espèces superficielles n'est pas connu. Il est cependant possible que leur formation implique la participation des hydroxyles basiques de l'alumine puisque ces espèces perturbent préférentiellement les hydroxyles donnant lieu aux bandes $\nu(\text{OH})$ situées vers les hauts nombres d'ondes [32]. Notons en outre que ces espèces s'accumulent à la surface alors même que l'activité de Al_2O_3 est stable (cf. Figure 37). Il semble donc qu'elles interagissent préférentiellement avec les hydroxyles basiques de l'alumine et n'empoisonnent pas les hydroxyles acides de l'alumine actifs pour l'isomérisation du 3,3-DMB1 : les carboxylates formés sur Al_2O_3 sont spectateurs de la réaction.

Soulignons ici que le fait que les deux bandes à 1570 et 1460 cm^{-1} soient très intenses ne signifie absolument pas que le nombre d'espèces carboxylates formées soit très important : le coefficient d'extinction moléculaire des bandes $\nu(\text{C=O})$ est toujours extrêmement élevé.

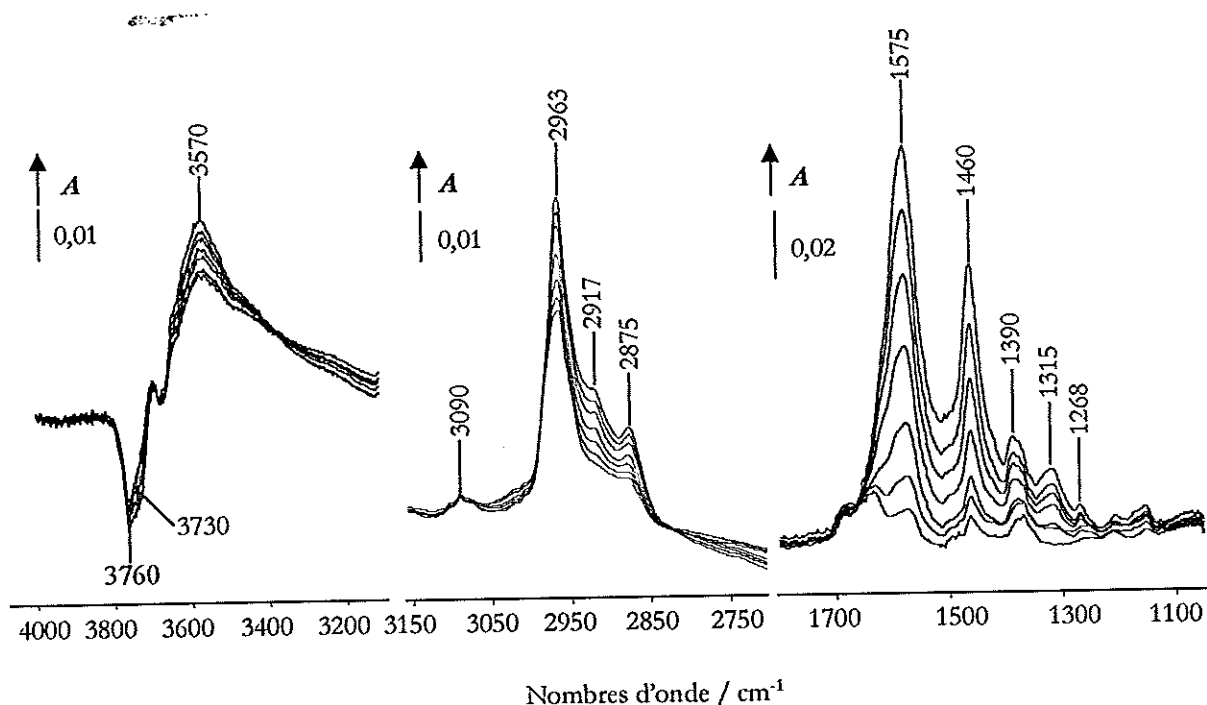


Figure 45 : Spectres différence (spectres pendant la réaction moins spectre avant la réaction) enregistrés entre 15 et 60 minutes de réaction sur Al_2O_3 .

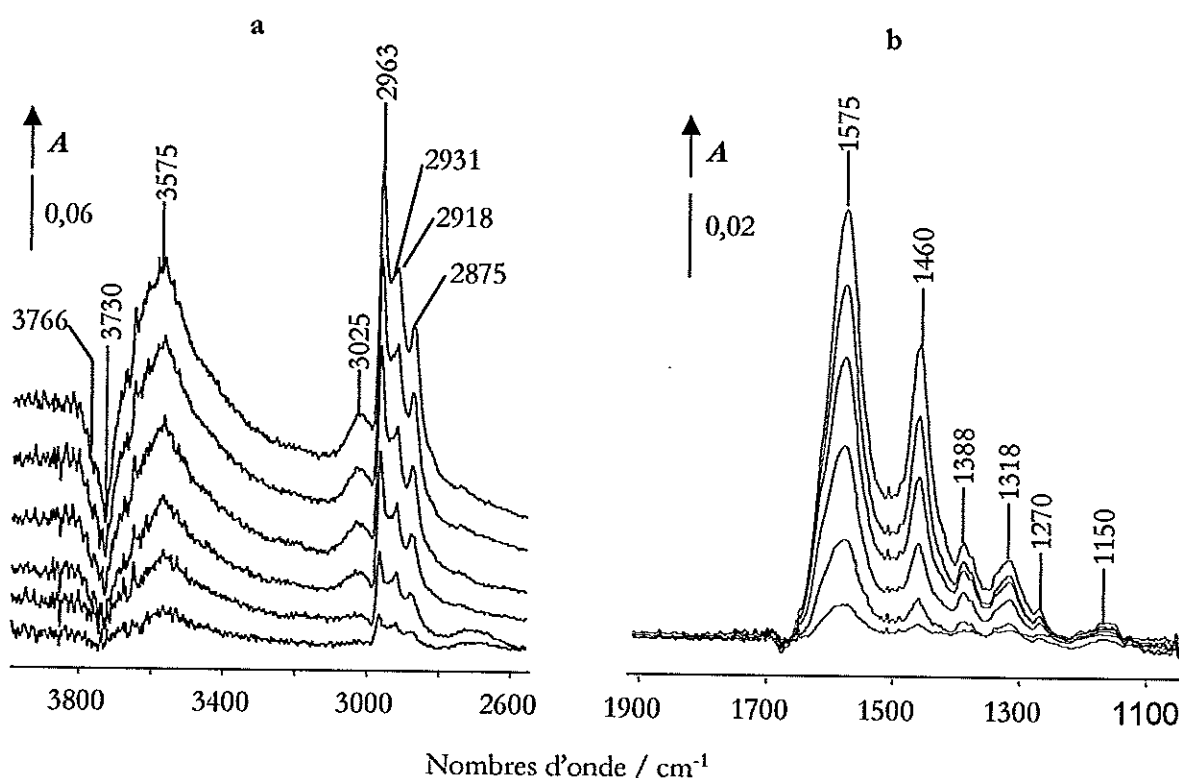


Figure 46 : Spectres différence (spectres pendant la réaction moins spectre après quinze minutes de réaction) enregistrés entre 20 et 60 minutes de réaction sur Al_2O_3 .

Balayage de Al_2O_3 après réaction

La Figure 40 ci-après présente les spectres obtenus lorsque Al_2O_3 est placée sous un flux d'hélium après une heure de réaction. Le spectre en pointillés (a) correspond aux espèces présentes à la surface avant balayage, le spectre (b) correspond aux espèces présentes après quelques minutes de flux et le spectre (c) correspond à la différence de spectres (b)-(a).

Ces spectres font apparaître que dans ces conditions seules les bandes attribuées au 3,3-DMB1 adsorbé et aux espèces X (1675 et 1150 cm^{-1}) diminuent d'intensité. La désorption de ces espèces mène à la réapparition des hydroxyles donnant lieu aux bandes à 3750 et 3680 cm^{-1} . L'intensité des bandes attribuées aux carboxylates, en revanche, n'est pas modifiée.

Ces résultats indiquent que dans ces conditions le 3,3-DMB1 et les espèces X désorbent du catalyseur alors que les carboxylates restent adsorbés à la surface.

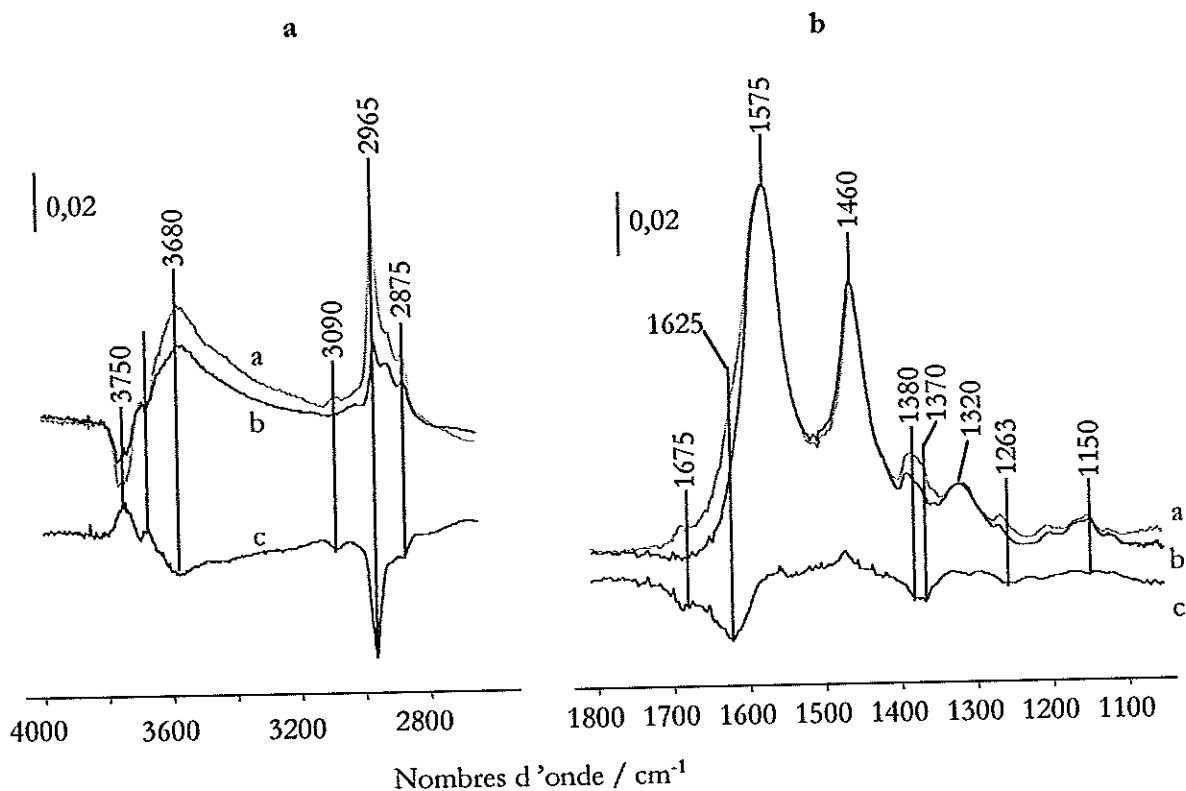


Figure 407 : Balayage de Al_2O_3 par un flux d'hélium à 250°C après une heure de réaction. (a) spectre avant balayage ; (b) spectre après 15 minutes de balayage ; (c) spectre différence (b)-(a)

β) Catalyseurs sulfures.

Les spectres obtenus sur les catalyseurs sulfures sont relativement proches de ce qui est obtenu sur Al_2O_3 . Cependant, le faible rapport signal sur bruit des spectres obtenus rend pratiquement inexploitable la zone de hauts nombres d'onde ($4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$). Nous présentons ci-après (Figure 41) les spectres obtenus sur le catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la région $1800 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ lors de la première heure de réaction.

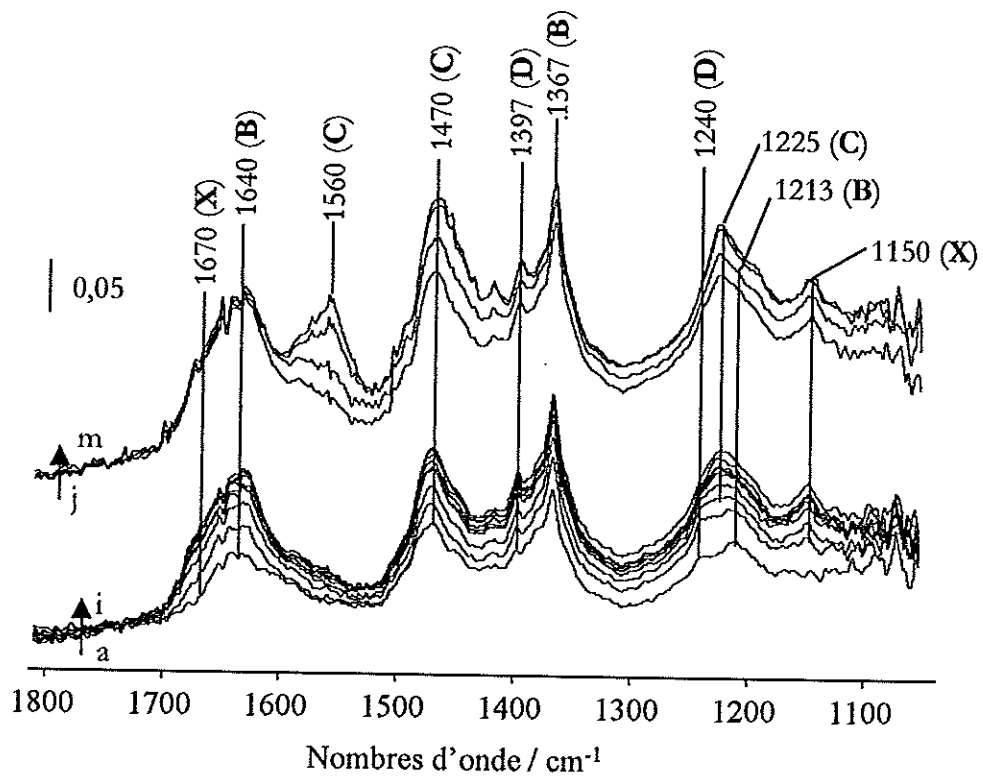


Figure 418 : Spectres différence (spectres pendant la réaction moins spectre avant la réaction) enregistrés lors de la première heure de réaction sur CoMo/Al₂O₃. (a-i) 0-15 minutes ; (j-m) 15 -60 minutes.

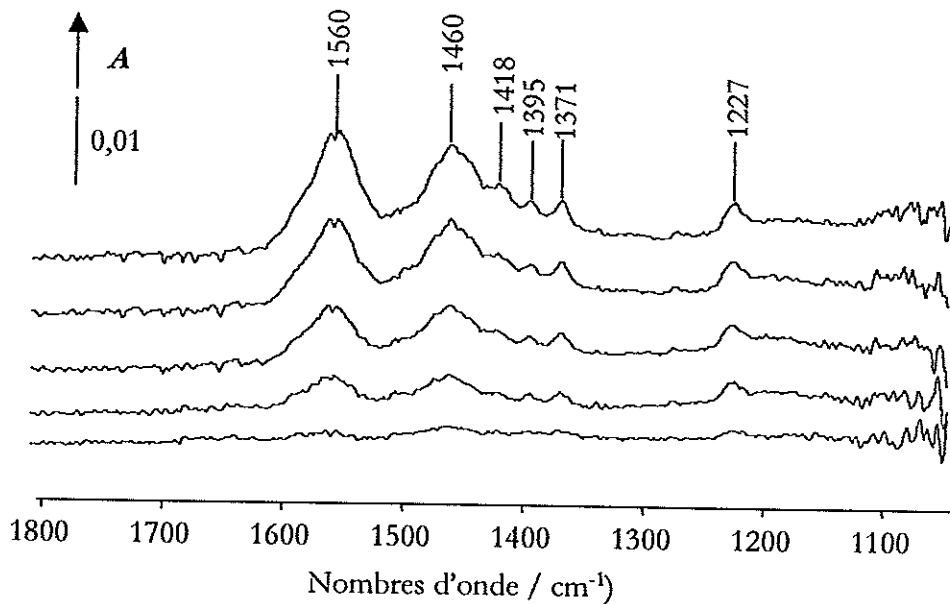


Figure 429 : Spectres différence (spectres pendant la réaction moins spectre après 15 minutes de réaction) enregistrés entre 15 et 60 minutes de réaction sur CoMo/Al₂O₃.

Comme sur Al_2O_3 , ces spectres permettent de distinguer :

- le 3,3-DMB1 adsorbé (**B**)
- les espèces **X** caractérisées par des bandes à 1670 et 1150 cm^{-1}
- des espèces carboxylates (**C**), caractérisées notamment par deux bandes intenses à 1560 et 1470 cm^{-1} . Ces espèces sont formées en quantité plus faible sur les catalyseurs sulfures que sur Al_2O_3 .

On note en outre, dès la première minute de réaction, la présence de bandes à ca. 1472 , 1397 et 1240 cm^{-1} (notées **D**) qui ne sont pas observées lorsque la réaction est menée sur Al_2O_3 .

Ce dernier point est bien montré sur la Figure 430 ci-après qui compare les spectres obtenus lors des premières minutes de réaction sur Al_2O_3 et $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces deux bandes, également présentes dans le cas du catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pourraient caractériser l'adsorption ou une transformation du 3,3-DMB1 sur la phase sulfure.

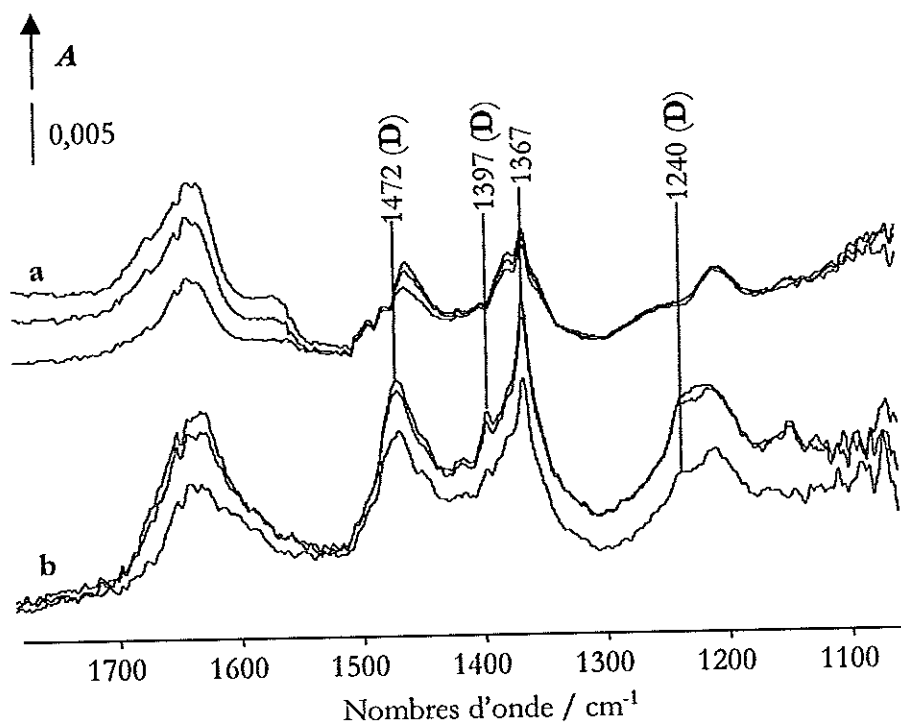


Figure 430 : Spectres différence (spectres pendant la réaction moins spectre avant la réaction) enregistrés lors des trois premières minutes de réaction sur (a) Al_2O_3 et (b) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

comparaison avec la réaction en présence d'hydrogène.

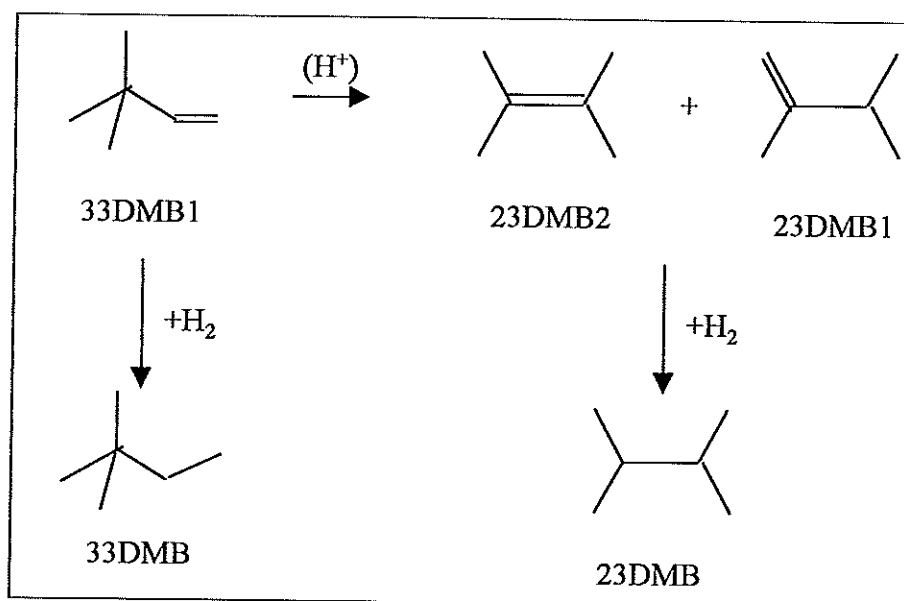
Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'objectif de ces mesures d'activités catalytiques était de compléter les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge. Dans cette optique, nous avons délibérément travaillé en l'absence d'hydrogène, réactif principal des réactions d'hydrotraitement. Nous avons vu que dans ces conditions, les catalyseurs sulfures se désactivent extrêmement rapidement.

Nous avons entamé une étude de la réaction du 3,3-DMB1 sur les catalyseurs sulfures en présence d'hydrogène. Les expériences réalisées sont trop peu nombreuses pour être présentées en l'état dans ce mémoire. Néanmoins, nous avons également réalisé cette réaction en cellule-réacteur en présence d'hydrogène. Aussi, présenterons nous ci-après les spectres obtenus à 250°C sur le catalyseur CoMo/Al₂O₃ en présence d'hydrogène afin de les comparer aux spectres obtenus en l'absence d'hydrogène.

α) activité en présence d'hydrogène.

La réaction est réalisée à 250°C, sous pression atmosphérique avec des débits de 3,3-DMB1 et de H₂S identiques à ceux qui ont été employés précédemment. La pression d'hydrogène est de 550 Torr.

Outre les deux isomères du 3,3-DMB1, on détecte dans ces conditions les deux produits d'hydrogénation des trois isomères, le 3,3-diméthyl butane (3,3-DMB) et le 2,3-diméthyl butane (2,3-DMB). La réaction peut être décrite formellement par le schéma :



Nous pouvons calculer une vitesse d'isomérisation et une vitesse d'hydrogénation à partir des conversions du 3,3-DMB1 en ses isomères et en alcanes respectivement.

L'évolution de ces vitesses en fonction du temps de travail est rapportée sur la Figure 4451.

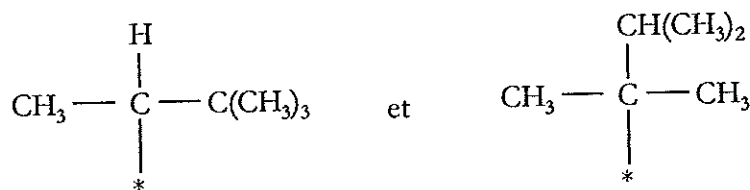
Cette figure fait apparaître qu'en présence d'hydrogène, l'activité isomérisante de ce catalyseur est stable. En outre, elle est sensiblement supérieure aux activités initiales présentées précédemment et obtenues en l'absence d'hydrogène (cf. Figure 37). Ce dernier résultat pourrait être lié à l'empoisonnement du catalyseur à une minute de réaction en l'absence d'hydrogène. Il est également possible que l'hydrogène donne lieu à une création de sites acides de Brönsted sur la phase sulfure de ces catalyseurs. La création de sites acides de Brönsted par un traitement sous hydrogène à haute température a pu être mise en évidence sur des catalyseurs sulfures supportés sur SiO₂ [5].

Le rapport (2,3-DMB1/2,3-DMB2) est similaire à ce qui était obtenu en l'absence d'hydrogène.

L'activité en hydrogénation est sensiblement plus faible que l'activité isomérisante. Le rapport $\frac{2,3 - \text{DMB}}{2,3 - \text{DMB1} + 2,3 - \text{DMB2}}$ est de $4,8 \cdot 10^{-3}$. Il est 10 fois plus faible que le rapport

$\frac{3,3 - \text{DMB}}{3,3 - \text{DMB1}}$. Compte tenu du schéma précédent, ceci indique que le 3,3-DMB1 est hydrogéné

beaucoup plus facilement que ses deux isomères. Ce dernier résultat est en très bon accord avec les travaux de Uchytíl *et al.* [33]. Selon ces auteurs, ces différences de vitesse seraient dues aux différences d'encombrement stérique des intermédiaires semi-hydrogénés :



formés à partir du 3,3-DMB1 et de ses deux isomères respectivement.

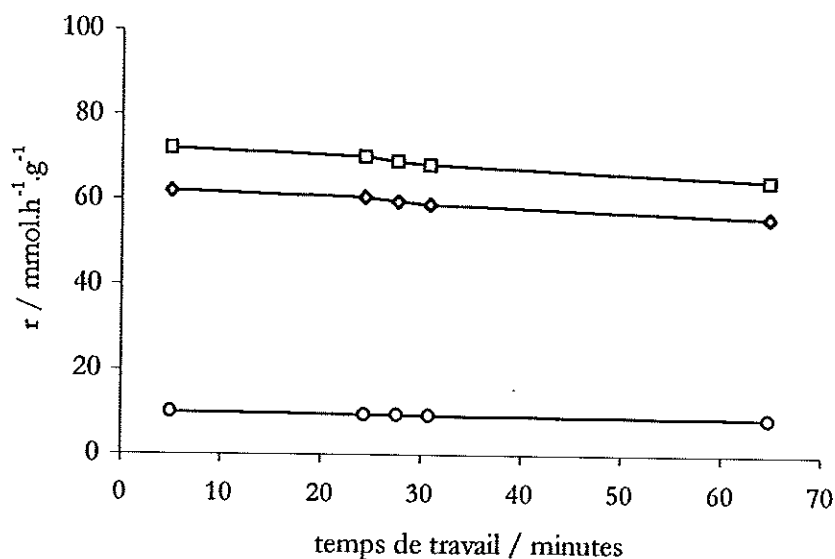


Figure 441 : Evolution des vitesses à 250°C en (◇) isomérisation et (○) en hydrogénation du 3,3-DMB1 sur CoMo/Al₂O₃. (□) vitesse totale de transformation.

β) Suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge

La figure 52 ci-après présente les spectres obtenus au cours de la réaction sur le catalyseur CoMo en l'absence d'hydrogène (spectres a) ou en présence d'hydrogène (spectres b).

Ces spectres montrent tout d'abord que la présence d'hydrogène empêche la formation des espèces carboxylates et des espèces X.

L'absence d'apparition de carboxylates dans ces conditions pourrait s'expliquer par l'action de la phase sulfure qui, en présence d'hydrogène, réduirait ces espèces au fur et à mesure de leur formation. L'absence des espèces X est bien évidemment difficile à interpréter dans la mesure où la structure de ces espèces n'est pas clairement établie.

Ces deux séries de spectres présentent un certain nombre de similitudes. En particulier, les bandes D que nous avons mises en évidence lors de la réaction en l'absence d'hydrogène sont également présentes lorsque la réaction est menée sous flux d'hydrogène. Notons que ces bandes présentent des intensités relatives différentes en l'absence ou en présence d'hydrogène, elles pourraient donc caractériser des espèces différentes. Le fait que ces bandes soient présentes uniquement dans le cas des catalyseurs sulfures (elles sont également observées dans le cas de Mo/Al₂O₃) montre que les espèces donnant lieu à ces bandes de vibration sont formées ou adsorbées sur la phase sulfure. Ces bandes sont présentes aussi bien lorsque le catalyseur sulfure est actif (en l'absence d'hydrogène) que lorsqu'il est fortement désactivé (e.g. après une heure de

réaction en l'absence d'hydrogène). Aussi, il est difficile de préciser si ces espèces jouent un rôle ou pas dans l'isomérisation du 3,3-DMB1.

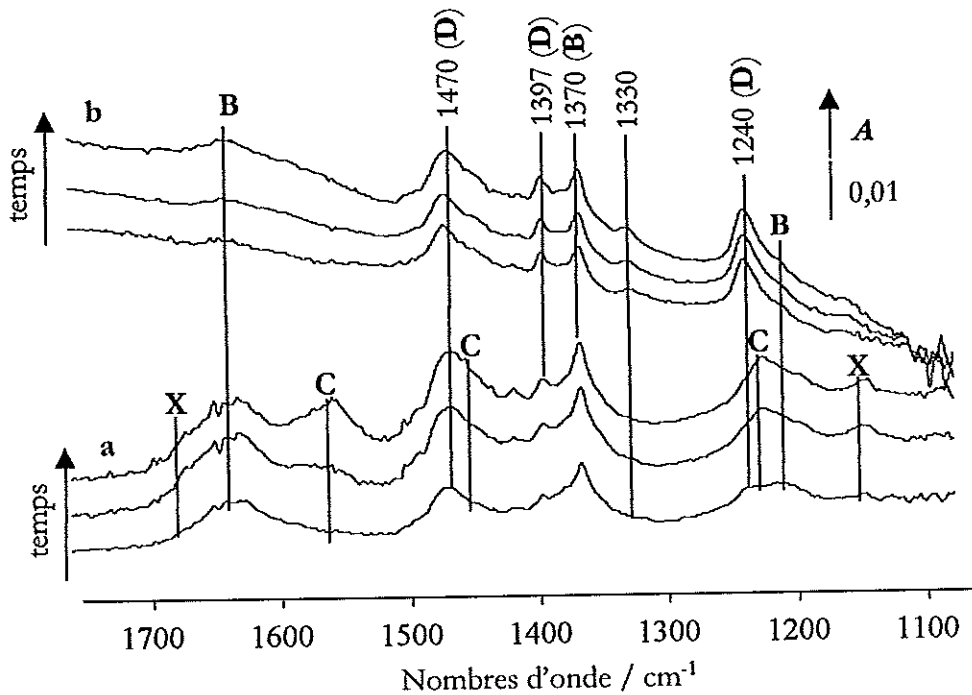


Figure 452 : Comparaison des spectres obtenus lors de la première heure de réaction sur CoMo/Al₂O₃ à 250°C (a) en l'absence d'hydrogène et (b) en présence d'hydrogène. (Spectres différences à 10 minutes, 30 minutes et une heure de réaction).

E - Conclusion.

Les phases sulfures étudiées sont actives en isomérisation du 3,3-DMB1 mais se désactivent très rapidement en l'absence d'hydrogène. Cependant, nous avons pu montrer que les catalyseurs sulfures supportés sur Al₂O₃ présentent une activité initiale sensiblement plus importante que le support seul. Dans nos conditions opératoires, l'ordre d'activité est :



Cet ordre est cohérent avec les activités initiales de catalyseurs supportés sur SiO₂. Il diffère cependant du classement que nous avons obtenu par adsorption de DMP en mode dynamique à 100°C. En particulier, l'ordre d'activité des deux catalyseurs sulfures diffère de la quantité de sites acides de Brønsted détectés par la DMP. Néanmoins, nous avons pu montrer

que les sites acides de Brønsted caractérisés par ces deux méthodes ne sont pas nécessairement les mêmes : tous les sites acides de Brønsted ne seraient pas actifs en isomérisation du 3,3-DMB1

La présence de H_2S dans le flux de réaction donne lieu à une augmentation d'activité de tous les catalyseurs étudiés. Du fait de la très forte désactivation initiale des catalyseurs sulfures, la mesure du gain en activité isomérisante apporté par H_2S n'est pas possible dans les conditions opératoires utilisées. Cependant, nous avons pu mettre en évidence un accroissement de la vitesse de réaction sur sulfures étudiées en présence de H_2S (i) en utilisant une série de catalyseurs supportés sur SiO_2 et (ii) en passivant « spécifiquement » le support vis à vis de H_2S par ajout d'eau dans le flux réactionnel. Ces résultats nous permettent de confirmer que l'adsorption de H_2S sur une phase sulfure donne lieu à la création de sites acides de Brønsted.

Enfin, nous avons, par spectroscopie infrarouge, mis en évidence la formation de plusieurs types d'espèces à la surface du catalyseur au cours de la réaction. En l'absence d'hydrogène, l'hydrocarbure réagit avec le support pour donner lieu à la formation de carboxylates irréversiblement adsorbés. Ces espèces, cependant, n'interagissent pas avec les sites acides de Brønsted responsables de l'activité du support. Nous avons également mis en évidence la formation d'un composé éthylénique (**X**), présent à la surface du catalyseur et susceptible d'en désorber mais non détecté par l'analyse chromatographique. Enfin, nous avons pu distinguer des espèces adsorbées spécifiques de la phase sulfure. Cependant, le mécanisme de formation de ces espèces, leur structure ainsi que leur rôle éventuel dans la réaction étudiée ne nous sont pratiquement pas connus. Finalement, ceci souligne toute la difficulté de la caractérisation de catalyseurs en fonctionnement par spectroscopie IR dans la mesure où il n'existe pas *a priori* de liens entre quantité d'espèces adsorbées, intensité de leur spectre et... rôle catalytique.

IV CONCLUSIONS.

L'objectif de ce chapitre était de caractériser les modifications de la surface par adsorption de H_2S sur des catalyseurs sulfure supportés sur Al_2O_3 .

Dans une première étape, en réalisant des expériences de coadsorption H_2S/CO , nous avons pu suivre l'empoisonnement par H_2S des sites cationiques coordinativement insaturés (CUS) de ces catalyseurs. H_2S s'adsorbe à la fois sur le support et sur la phase sulfure. L'adsorption de H_2S sur les sites CUS du support donne lieu aux mêmes phénomènes en l'absence ou en présence de phase sulfure.

Sur les phases sulfures de ces catalyseurs, la présence de H_2S conduit également à un empoisonnement partiel de tous les sites CUS présents. Néanmoins, dans le cas de catalyseurs promus par du cobalt, les premières molécules de H_2S s'adsorbent préférentiellement sur les sites de promotion de la phase sulfure.

Dans une seconde étape, la présence de sites acides de Brönsted sur ces catalyseurs a été mise en évidence par adsorption de 2,6-diméthylpyridine soit dans des conditions statiques à température ambiante, soit en conditions dynamiques, sous flux à $100^\circ C$. L'utilisation de cette molécule sonde nous a en outre permis de mettre en évidence la création de sites acides de Brönsted par adsorption de H_2S tant sur Al_2O_3 que sur les catalyseurs sulfure supportés.

En passant le support vis à vis de l'adsorption de H_2S , nous avons mis en évidence la création de sites acides de Brönsted liée à la présence de la phase sulfure. Il est proposé que ces sites acides sont des groupement sulfhydriles $-SH$ résultant de la dissociation hétérolytique de H_2S sur la phase sulfure de ces catalyseurs.

Les expériences avec ou sans passivation du support par H_2O , en mode statique à température ambiante ou en mode dynamique à $100^\circ C$ montrent que la présence du promoteur Co favorise la création de sites acides de Brönsted par H_2S . Cet effet du promoteur est à relier aux modifications de l'acido-basicité de Lewis de la phase sulfure induite par la présence du cobalt.

Dans une troisième partie, les modifications de l'acidité de ces catalyseurs dues la présence de H_2S ont également été suivies dans la réaction d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène. En l'absence d'hydrogène, les catalyseurs sulfures se désactivent très rapidement. Cependant,

les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus à partir de l'adsorption de 2,6-diméthylpyridine : l'activité initiale des catalyseurs contenant une phase sulfure supportée sur alumine ou sur silice confirme la présence de sites acides de Brönsted sur la phase sulfure et la création de sites acides de Brönsted en présence de H_2S .

Au cours de la réaction, la spectroscopie IR met en évidence la formation de plusieurs espèces superficielles. Cependant, aucune relation directe entre la présence de ces espèces et la vitesse de désactivation n'a pu être établie.

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

Références

- 1 C. Thomas, Thèse, Poitiers, 1997.
- 2 N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **139**, 641 (1993)
- 3 J. Bachelier, M.J. Tilliette, M. Cornac, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, D. Cornet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 743 (1984)
- 4 L. Finot, Thèse, Caen, 1999.
- 5 G. Berhault, M. Lacroix, M. Breyse, F. Maugé, J.C. Lavalley, H. Nie, Q. Lianglong, *J. Catal.*, **178**, 555 (1998)
- 6 N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, F.E. Massoth, *J. Catal.*, **1**, nnn (1989)
- 7 C. Petit, F. Maugé, J.C. Lavalley, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 157 (1997)
- 8 P.A. Jacobs, C.F. Heylen, *J. Catal.*, **34**, 267 (1974)
- 9 E. Cadot, M. Lacroix, M. Breyse, E. Arretz, *J. Catal.*, **164**, 490 (1996)
- 10 A. Burneau, O. Barrès, A. Vidal, H. Balard, G. Ligner, E. Papirer, *Langmuir*, **6**, 1389 (1990).
- 11 A. Travert, A. Vallet, F. Maugé, J.C. Lavalley, résultats non publiés.
- 12 M. Ziolk, J. Kujawa, O. Saur, J.C. Lavalley, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9761 (1993)
- 13 J. Maternová, *Applied Catal.*, **3**, 3 (1982)
- 14 J. Maternová, *Applied Catal.*, **6**, 61 (1983)
- 15 R.G. Leviveld, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, **171**, 115 (1997)
- 16 J.M. Stencel, L.E. Makovsky, T.A. Sarkus, J. de Vries, R. Thomas, J.A. Moulijn; *J. Catal.*, **90**, 314 (1984)
- 17 N.A. Sekushin, A.A. Tsyganenko, *Russ. J. Phys. Chem.*, **61**, 159 (1987)
- 18 F. Maugé, J.C. Lavalley, *J. Catal.*, **69**, 137 (1992)
- 19 W. Zmierczak, G. Murajlidhar, F.E. Massoth, *J. Catal.*, **77**, 432 (1982)
- 20 F. Frechard, P. Sautet, *Surf. Sci.*, **389**, 131 (1997)
- 21 M. Neurock, R.A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4427 (1994)
- 22 H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **17**, 31 (1978)
- 23 J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Catal. Lett.*, **13**, 1 (1992)
- 24 C. Kemball, H.F. Leach, B. Skundric, K.C. Taylor, *J. Catal.*, **27**, 416 (1972)
- 25 C.S. John, C. Kemball, R.A. Rajadhyaksha, *J. Catal.*, **57**, 264 (1972)
- 26 E.A. Irvine, C.S. John, C. Kemball, A.J. Pearman, M.A. Day, R.J. Thomson, *J. Catal.*, **61**, 326, (1980)
- 27 G. Bourdillon, C. Gueguen, M. Guisnet, *Appl. Catal.*, **61**, 69 (1990)

-
- 28 M. Guisnet, *Acc. Chem. Res.*, **23**, 392 (1990)
- 29 G. Berhault, Thèse, Lyon, 1997
- 30 H. Pines, *J. Catal.*, **78**, 1 (1982)
- 31 S. Karmal, G. Pérot, D. Duprez, *J. Catal.*, **130**, 212 (1991)
- 32 J. Datka, Z. Sarbak, R.P. Eischens, *J. Catal.*, **145**, 544 (1994)
- 33 J. Uchytíl, E. Jakubíčková, M. Kraus, *J. Catal.*, **64**, 143 (1980)

CHAPITRE 5

**Contribution du Support de Catalyseurs Sulfures Supportés
sur Alumine à l'Echange Isotopique H-D**

I - Introduction

L'étude présentée dans ce dernier chapitre a été réalisée en collaboration avec l'équipe du professeur Guy Pérot. Elle a été initiée dans le cadre de la thèse de Cyril Thomas [1, 2, 3, 4]. Cette thèse porte sur l'étude de la dissociation du dihydrogène et du sulfure d'hydrogène au moyen d'échanges isotopiques H-D sur des catalyseurs d'hydrotraitement à base de molybdène supportés sur alumine. C. Thomas a montré que la présence d'une phase sulfure est nécessaire pour obtenir une réaction d'échange H_2-D_2 et qu'une partie importante de l'hydrogène échangé provient du support de ces catalyseurs. En parallèle au travail réalisé à Poitiers, nous avons caractérisé l'échange H-D des hydroxyles du support en suivant par spectroscopie infrarouge l'adsorption de D_2 sur les mêmes catalyseurs. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [4] commune qui est jointe *in extenso* à ce chapitre.

Par spectroscopie infrarouge, nous avons pu montrer que la présence d'une phase sulfure est nécessaire à l'échange H-D des hydroxyles du support. En effet, alors que sur alumine le contact avec D_2 à $80^\circ C$ conduit à l'apparition d'un nombre très faible d'espèces -OD, sur $NiMo/Al_2O_3$, des bandes $\nu(OD)$ intenses apparaissent rapidement. Cette étude infrarouge nous a également permis de montrer que l'eau conduit à une augmentation importante du nombre d'hydroxyles échangés sur le support des catalyseurs sulfures. En revanche, sur alumine seule, l'échange reste négligeable même en présence d'eau. L'augmentation de la vitesse d'échange et la mesure du nombre d'hydroxyles présents sur le support avant et après échange nous ont permis de proposer que la présence de traces d'eau pourrait avoir un rôle double. L'eau augmenterait le taux d'hydroxylation du support et par ce biais la mobilité des espèces H(D) sur le support. L'eau pourrait également servir de « molécule navette », facilitant le transfert des atomes de deutérium entre la phase sulfure et le support.

Cette grande influence de l'eau sur l'échange H-D des hydroxyles du support met en évidence que pour comparer une série de catalyseurs sulfures, il faut soit contrôler la quantité d'eau présente durant l'échange, soit travailler dans des conditions anhydres. Ces premières expériences étant réalisées dans une cellule statique, un contrôle précis de la quantité d'eau résiduelle était difficilement réalisable. Nous avons donc poursuivi l'étude de l'échange dans la cellule IR/réacteur sous flux de D_2 . Les résultats issus de ces expériences complémentaires seront présentés à la suite de la publication.

Deuterium Tracer Studies on Hydrotreating Catalysts. 2. Contribution of the Hydrogen of the Alumina Support to H-D Exchange

C. Thomas,* L. Vivier,* A. Travert,† F. Maugé,† S. Kasztelan,‡ and G. Pérot*,¹

*Catalyse en Chimie Organique, UMR 6503, Laboratoire de Chimie 7B, Faculté des Sciences-CNRS, Université de Poitiers, 40 Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France; †Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie UMR 6506, ISMRA-Université de Caen, 6 Boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen, France; and ‡Institut Français du Pétrole, 1 et 4 Avenue de Bois-Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex, France

Received March 18, 1998; revised June 12, 1998; accepted June 12, 1998

H-D isotopic exchange between H_2 and D_2 was carried out at 80°C in a recycling reactor under a pressure of 2 bar over unsupported MoS_2 as well as on alumina supported Mo or NiMo sulfide catalysts. H_2 - D_2 experiments carried out over a commercial NiMo/ Al_2O_3 catalyst, to which were mixed different amounts of the alumina support, and over a series of Mo/ Al_2O_3 catalysts containing different amounts of Mo (4.4 to 14.8 wt%) showed that part of the exchangeable hydrogen detected by isotopic dilution came from the added alumina or from the support. This amount of hydrogen on the alumina was estimated for each series, to be respectively 22.1×10^{-4} and 17.8×10^{-4} mol H \cdot g⁻¹. Since under the same conditions H-D exchange between H_2 and D_2 did not occur at an appreciable rate on the alumina alone, it is concluded that hydrogen atoms from structural hydroxyl groups of the alumina or from hydroxyl groups resulting from the dissociation of H_2S were able to migrate from grain to grain and to exchange with H_2 (D_2) dissociated on the sulfide active phase. The hydrogen atoms supposedly migrate as protons by jumping from oxygen to oxygen atoms on the alumina surface or are conveyed through the gas phase by H_2S (the "shuttle molecule") which can adsorb dissociatively both on the alumina support and on the active phase. D_2 adsorption followed by FTIR under similar conditions confirmed that the presence of the sulfide phase was necessary, under the conditions of the experiments, to make the isotopic exchange between H_2 (D_2) in the gas phase and the hydroxyls of the alumina possible. OD bands were difficult to detect on sulfided alumina alone, even after 5 h of exposure to D_2 , whereas a strong OD band appeared very rapidly on sulfided NiMo/ Al_2O_3 . These results are considered as being in favour of a heterolytic splitting of H_2 on sulfide catalysts. © 1998 Academic Press

INTRODUCTION

It has been known for a long time that the isotopic exchange between H_2 and D_2 (or the isotopic dilution in

D_2) makes it possible to measure the amount of hydrogen present on oxides (1) or metals (2, 3). The method was also applied to sulfides (4–6) and supported sulfides (7–9). However, in the case of supported sulfides the amount of hydrogen of the solid measured by this method was much greater than on bulk sulfides, this being in accordance with the results obtained by other methods (5, 8, 10–12). In our previous work, for instance, we found H/Mo atomic ratios as high as 3 (9) for NiMo/ Al_2O_3 , a value in fact within the range of those reported by Sundberg *et al.* (1.6 to 3.8) (8). This was attributed to a contribution of hydrogen of the support, despite the fact that under the same conditions of pretreatment and reaction (9) the isotopic exchange between H_2 and D_2 was much slower on the alumina support alone than on the supported sulfide catalyst. Therefore, it can be supposed that the hydrogen of the gas phase can exchange atoms with the support through a process similar to the spillover described for instance for Pt/zeolite catalysts (13) or for Rh/ Al_2O_3 (14).

The aim of this work was to demonstrate the contribution of the support to the amount of catalyst hydrogen which can be exchanged with gas phase hydrogen and to determine quantitatively this contribution. For this purpose, the amount of exchangeable hydrogen was measured using H_2 - D_2 equilibration on various catalysts:

- a MoS_2 unsupported catalyst;
- physical mixtures of alumina and of a NiMo/ Al_2O_3 commercial catalyst;
- a series of MoS_2 supported catalysts with different Mo loadings and containing MoS_2 slabs with lengths in the range 20 to 30 Å (15).

On the other hand, the dissociation of D_2 on sulfided alumina alone and on an alumina-supported sulfide catalyst was followed by FTIR spectroscopy.

¹ To whom correspondence should be addressed. E-mail: Guy.Perot@cri.univ-poitiers.fr.

EXPERIMENTAL

Catalysts

The NiMo/Al₂O₃ commercial catalyst contained 2.9 wt% NiO and 12.5 wt% MoO₃ deposited on alumina (230 m² · g⁻¹).

The NiMo/Al₂O₃ + Al₂O₃ physical mixtures were obtained by mixing Al₂O₃ (γ -Al₂O₃, Rhône-Poulenc, 230 m² · g⁻¹, 0.25–0.315 mm) with the commercial catalyst (particles with the same size).

The Mo/Al₂O₃ catalysts (Table 1) were obtained by impregnation (pore-filling method) with a solution of ammonium heptamolybdate ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, Merck) of a γ -Al₂O₃ support (Rhône-Poulenc; 1.2 mm extrudates; BET surface area; 230 m² · g⁻¹; pore volume: 0.75 cm³ · g⁻¹). The samples were dried overnight at 120°C and calcined at 500°C for 2 h in air.

The MoS₂ unsupported catalyst was obtained by decomposition of ammonium tetrathiomolybdate, (NH₄)₂MoS₄ (15). (NH₄)₂MoS₄ was prepared by addition of H₂S to a solution of ammonium heptamolybdate (50 g) in ammonium hydroxide (500 cm³, 33 wt% NH₃) and water (150 cm³) (16, 17). The colorless solution became red after the addition of H₂S. After cooling at 0°C, the (NH₄)₂MoS₄ crystals were separated by filtration, dried at room temperature for 8 h under vacuum and stored under argon. The decomposition of (NH₄)₂MoS₄ into bulk molybdenum sulfide was carried out according to a procedure adapted from the literature (18, 19). (NH₄)₂MoS₄ was heated for 1 h at 350°C (heating rate 15°C · min⁻¹) in flowing hydrogen (4 liters · h⁻¹). After the hydrogen treatment, the sample was cooled down to room temperature, flushed with argon for 10 min, evacuated at 2 × 10⁻⁴ mbar and sealed in a glass tube. Its BET surface area was 55 m² · g⁻¹.

Chemicals

H₂ (Air Liquide) and D₂ (Eurisotop) were respectively of 99.95 and 99.8% purity.

Apparatus and Procedure

Isotopic exchange between H₂ and D₂. The reaction was carried out at 80°C in a 72 cm³ recycling reactor. The cata-

lyst was presulfided *in situ* with a flow of H₂ (90%) and H₂S (10%) at 400°C for 15 h. The procedure was the same for all the samples including bulk MoS₂. After sulfidation, the catalyst was cooled down to the reaction temperature (80°C) and treated under a helium flow (1 bar), the diluting gas. The reactant (H₂ plus D₂; 0.5 bar of each) was introduced into the reactor and the recycling pump was started.

The H₂/HD/D₂ reaction mixture was analyzed by gas chromatography (20, 21) using a column of alumina impregnated with MnCl₂ and maintained at -196°C. The amount of exchangeable hydrogen on the catalyst was calculated by assuming that the H-D scrambling equilibrium was obtained at the end of the experiments and that H and D atoms were equally distributed in the gas phase and on the catalyst. All the details concerning the apparatus and procedure as well as the calculations have been published elsewhere (9).

Dissociation of D₂ followed by FTIR spectroscopy. Two activation procedures (1 and 2) were used to evaluate the effect of traces of water (which could be adsorbed on the sample during the prolonged contact with D₂) in the IR cell. In procedure 1, a disc of catalyst (5 × 10⁻³ g · cm⁻²) was evacuated by heating at the rate of 10°C · min⁻¹, up to 400°C. Sulfidation was carried out under static conditions by three treatments with 80 torr H₂-H₂S (15 vol%) at 400°C, the first for 1 h, the second for 15 h, and the third for 2 h. Each treatment was followed by an evacuation for 20 min at 400°C. In procedure 2, a disc of alumina was introduced into the cell. This second disc was located outside the IR beam but activated under the same conditions as the sample which was analyzed. Sulfidation procedure 1 was employed, except that after the final evacuation, 10 torr of argon was introduced and evacuated after 10 min with the discs at 400°C. The introduction of argon, which was repeated twice, made it possible to improve on the removal of the water formed during the sulfidation step and which could be adsorbed on the walls of the cell. The second disc of alumina was used to trap the remaining traces of water. In the two cases, after the last evacuation (P < 5 × 10⁻⁶ torr), the temperature was lowered under vacuum. When it reached 80°C, D₂ (100 torr) was introduced in the cell after a cryogenic purification and the sample maintained at this temperature. The possible dissociation of D₂ was followed by IR spectroscopy for 5 h. The spectra were recorded at room temperature with a Fourier Transform Magna IR spectrometer from Nicolet with a resolution of 4 cm⁻¹.

TABLE 1

Characteristics of the Mo/Al₂O₃ Catalysts (15)

Mo (wt%)	BET surface area (m ² · g ⁻¹)	L (Å, ±2)	N (±0.2)	M
4.4	225	21	1.1	43
9.8	208	25	1.2	58
14.8	185	27	1.1	67

Note. L is mean length from TEM pictures; N is mean number of layers in MoS₂ slabs; M is mean number of Mo ions in MoS₂ slabs.

RESULTS

H₂-D₂ Experiments

NiMo/Al₂O₃ + Al₂O₃ physically mixed catalysts. The reaction between H₂ and D₂ was carried out on sulfided mixtures of a NiMo/Al₂O₃ commercial catalyst and alumina. The amount of the NiMo/Al₂O₃ component in the

TABLE 2

Isotopic Exchange between H₂ and D₂ (Equimolar Mixture) over Presulfided NiMo/Al₂O₃ + Al₂O₃ Physical Mixtures

NiMo/ Al ₂ O ₃ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	rate of HD formation (10 ⁻⁷ mol · s ⁻¹ · g ⁻¹) ^a	nH adsorbed 10 ⁻⁴ mol	nH adsorbed 10 ⁻⁴ mol · g ⁻¹ ^a	H/Mo
0.375	0	19.0	9.2	24.5	2.8
0.375	0.125	17.3	9.6	25.6	2.9
0.375	0.250	16.5	13.7	36.5	4.2
0.375	0.500	15.8	19.6	52.3	6.0

Note. Recycling reactor, 80°C.

^a Per gram of NiMo/Al₂O₃.

mixtures was kept constant and the amount of alumina was increased. The H-D scrambling equilibrium was obtained in about 3 h. The rate of formation of HD could be deduced from the slope of the curve representing the formation of this species at reaction time zero and the amount of exchangeable hydrogen present on the catalyst could be calculated from the isotope distribution (9). Table 2 gives the results obtained when the amount of alumina added to 0.375 g of NiMo/Al₂O₃ was increased from zero to 0.5 g. It can be seen that the rate of formation of HD decreased slightly as the amount of alumina added increased. Conversely, the amount of exchangeable hydrogen, hence the H/Mo atomic ratio, increased significantly.

Mo/Al₂O₃ catalysts. In order to determine the contribution of the alumina support to the amount of exchangeable hydrogen, a series of Mo/Al₂O₃ catalysts with different Mo contents were studied. These samples were shown to contain MoS₂ slabs with a mean length determined by TEM varying between 20 and 30 Å (Table 1). The size of the samples was chosen so as to keep the same amount of molybdenum for all the H₂-D₂ exchange experiments. As shown in Table 3, the turnover frequency, calculated on the basis of the total number of Mo atoms in the sample, was practically the same for all the samples while the amount of exchangeable hydrogen per gram of catalyst; hence, the

TABLE 3

Isotopic Exchange between H₂ and D₂ (Equimolar Mixture) over Presulfided Mo/Al₂O₃

Sample (g)	Mo (wt%)	Rate of HD formation (10 ⁻⁴ mol · s ⁻¹ · (Mo-Atom) ⁻¹)	nH adsorbed (10 ⁻⁴ mol · g ⁻¹)	H/Mo
0.9	4.4	31.0	17.1	3.7
0.4	9.8	30.9	16.7	1.6
0.27	14.8	32.1	15.3	1.0

Note. Recycling reactor, 80°C.

H/Mo atomic ratio decreased when the Mo concentration increased.

Bulk MoS₂ catalyst. The reaction of an equimolar mixture of H₂ and D₂ was carried out on 250 mg of unsupported MoS₂. The isotope distribution equilibrium was obtained in about 1 h. The initial rate of reaction was 47.8 × 10⁻⁷ mol HD · s⁻¹ · g⁻¹, which means 7.7 × 10⁻⁴ mol HD · s⁻¹ · (Mo Atom)⁻¹. The amount of exchangeable hydrogen which could be deduced from the isotope distribution at equilibrium was of 14.8 × 10⁻⁴ mol · g⁻¹. This corresponded to a H/Mo atomic ratio of 0.24 if we consider the total amount of Mo present in the sample.

Dissociation of D₂ Followed by FTIR

With the alumina activated according to procedure 1 (Fig. 1), the D₂ introduction led to the disappearance of part of the ν(OH) bands and to a concomitant appearance of disturbed hydroxyl group vibrations. In the lower wavenumber range, a broad band at 1625 cm⁻¹ (characteristic of the presence of H₂O), the intensity of which increased with time was observed. A disturbance of bands due to some residual surface carbonate species (1564 and 1480 cm⁻¹) also occurred.

As could be expected from the more severe conditions used for activation 2, no bands corresponding to water were detected. The disturbance of the alumina surface was much reduced even after 5 h. Only a small decrease of the hydroxyl group bands and the appearance of two weak ν(OD) bands at 2780 and 2725 cm⁻¹ were noted. The band at 2780 cm⁻¹ indicated the presence of isolated OD species. OD species were also formed on alumina

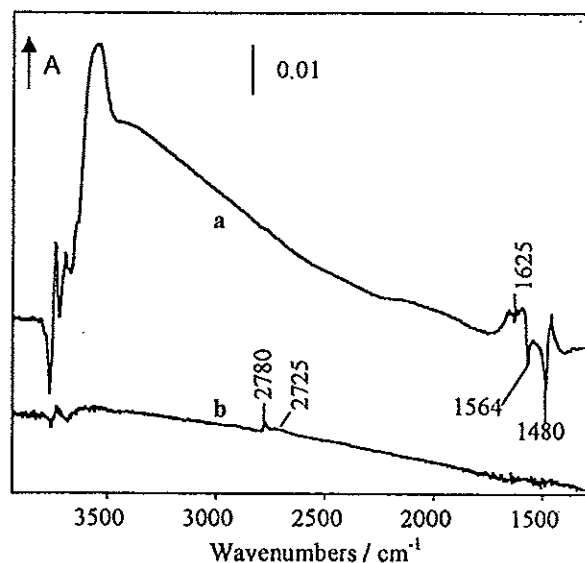


FIG. 1. Effect of D₂ on alumina activated according to procedure 1 (a) or to procedure 2 (b). Difference of spectra recorded between 0 and 5 h of contact.

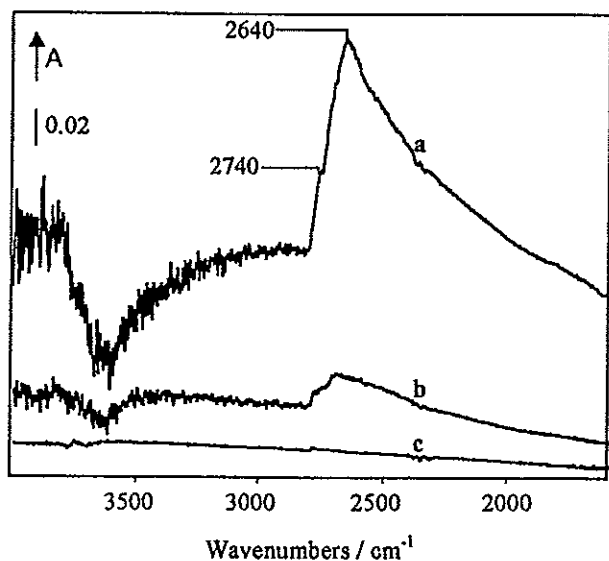


FIG. 2. Difference of spectra between 0 and 5 h of contact with D_2 : a) $NiMo/Al_2O_3$, activation procedure 1; (b) $NiMo/Al_2O_3$, activation procedure 2; (c) Al_2O_3 , activation procedure 2.

activated according to procedure 1 but as for OH groups, these species were disturbed by adsorbed water and the corresponding bands became very broad.

On $NiMo/Al_2O_3$ (Fig. 2), despite the weak ratio signal-to-noise in the range of the vibrations of the hydroxyl groups, consumption of these groups could be detected. Moreover, in the region of the lower wavenumbers, we noted a disappearance of water initially present on the surface and the appearance of D_2O (1210 cm^{-1}) for the catalyst activated by procedure 1. But the most striking difference with the alumina spectra was the formation of a broad $\nu(OD)$ band at $\sim 2640\text{ cm}^{-1}$ whose intensity after 5 h of contact with D_2 was greater after activation procedure 1 (Fig. 2a) than after procedure 2 (Fig. 2b). As shown above, very weak bands were detected in this region with the alumina (Fig. 2c). When activation procedure 2 was used for $NiMo/Al_2O_3$, neither bands relative to H_2O or D_2O were present, whereas there was a lower decrease in intensity of the bands corresponding to the alumina hydroxyl groups. The comparison between the results obtained with the two activation procedures (Fig. 3) shows that when traces of H_2O were present the number of OD species was greater and their formation was faster. In another experiment, we also characterized the effect of the presence of H_2S traces. The number of OD species as well as the consumption of OH groups suddenly increased, when H_2S was introduced after 100 min of D_2 contact with the $NiMo/Al_2O_3$ activated under the conditions of procedure 2.

DISCUSSION

In our previous work on the isotopic exchange between H_2 and D_2 and between H_2S (D_2S) and D_2S (H_2S) over a sulfided $NiMo/Al_2O_3$ catalyst we showed that the reaction was

much faster on the supported $NiMo$ catalyst than on its support, both of which had been presulfided under the same conditions (9). Compared to the amount that was reported for unsupported sulfides (4, 6, 10, 11, 16, 22–29) the large unexpected amount of exchangeable hydrogen found on the $NiMo/Al_2O_3$ catalyst (corresponding to a H/Mo atomic ratio around 3) was suspected of being due, at least in part, to an involvement of the hydrogen present on the support. Considering that the exchange with the support alone was very slow, we conclude that the hydrogen of the support can be exchanged at an appreciable rate through a process similar to the hydrogen spillover proposed for supported transition metals (13, 14) only if the active phase is present. The other possible reason for the differences in the amounts of exchangeable hydrogen could obviously be the difference in the pretreatment procedures.

We can notice indeed that the value of the H/Mo atomic ratio found with the unsupported MoS_2 catalyst lies within the range of the values found by other methods, although it is rather close to the highest values reported (16, 22, 23, 26). The reason for this high value is probably that our sample was not evacuated after sulfidation but simply treated under flowing helium at the reaction temperature.

The FTIR results obtained with alumina show that the disturbance of the surface in the hydroxyl region observed after the activation procedure 1 was not related to the presence of D_2 but to the adsorption of water present in the cell since there was almost no disturbance after the activation procedure 2. The formation of a small number of OD species indicates that the dissociation of D_2 at 80°C on the sites of alumina was very slow.

On the other hand, the FTIR experiments confirm the contribution of the hydrogen of the support (in the case

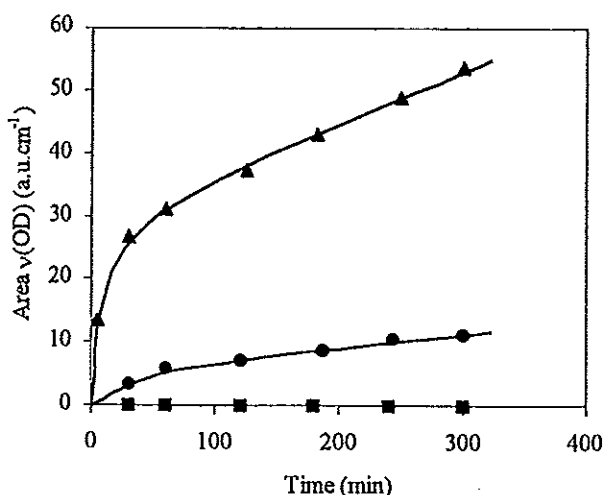


FIG. 3. Effect of the activation conditions on the interaction with D_2 . Variation versus time of the area of the $\nu(OD)$ band (2640 cm^{-1}): (▲) $NiMo/Al_2O_3$, activation procedure 1; (●) $NiMo/Al_2O_3$, activation procedure 2; (■) Al_2O_3 , activation procedure 2.

of NiMo/Al₂O₃ catalysts) to the exchange with the deuterium in the gas phase. They prove also that the presence of the active phase is necessary for this exchange to occur. While OD bands were difficult to detect on pure sulfided alumina even after 5 h contact with D₂ at 80°C, such bands were easy to detect on sulfided NiMo/Al₂O₃ after a few minutes of exposure to D₂. Moreover, the FTIR results show that the disappearance of OH groups accompanied the formation of OD species. This indicates that deuterium species resulting from the dissociation of D₂ on the active phase can easily migrate (spill over) to alumina to form OD groups while H species, initially present on the support as OH groups, can follow the reverse route and desorb from the active phase as HD. This is in accordance with the picture given by Stumbo *et al.* for the creation of acid sites on hydrocracking catalysts (30, 31) and is (together with the H-D exchange between H₂ and D₂S (9)) another indication in favour of a heterolytic dissociation of H₂ on sulfide catalysts. The exchange of D₂ with the "hydrogen" of alumina can therefore be explained by supposing that a deuteron issuing from the dissociation of D₂ on the active phase is transferred to the alumina support where it substitutes for the hydrogen of a hydroxyl group which is, in turn, transferred to the active phase, where it combines with a D atom having a hydride character (adsorbed on a coordinatively unsaturated Mo atom) and desorbs as HD.

It should be mentioned, however (see Fig. 2 and 3), that the number of deuterated species transferred to the support depends on the presence of traces of water. Figure 4

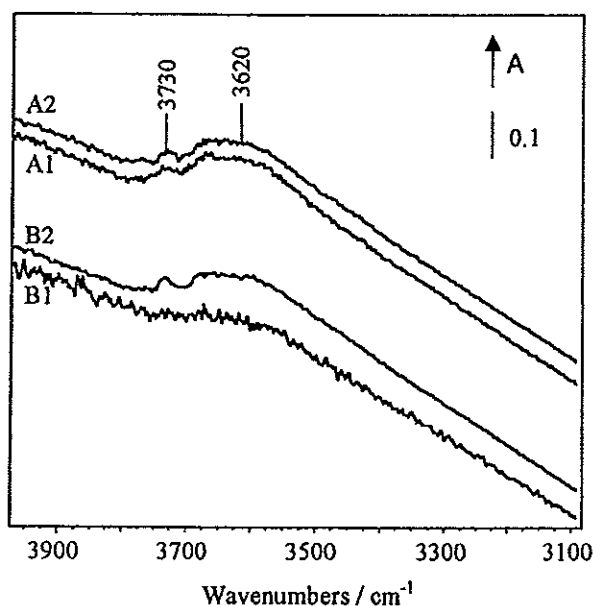
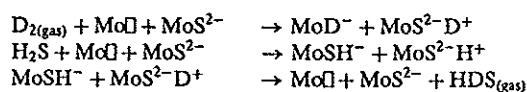


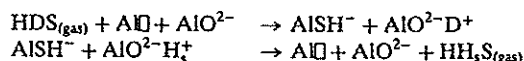
FIG. 4. Comparison between the IR spectra (direct) in the hydroxyl range for the NiMo/Al₂O₃ catalyst activated under procedure 1 and procedure 2, before (A) and after 5 h (B) of contact with D₂.

shows the effect of the activation conditions on the bands in the hydroxyl region, before and after 5 h of contact with D₂. Although the amounts of OH groups initially present on the two samples were similar, the intensity of the $\nu(\text{OH})$ bands decreased significantly after exposure to D₂ with the activation procedure 1 (see the direct spectra in Fig. 4, B1 compared to A1 and the difference spectrum in Fig. 2a), whereas no noticeable change in the intensity was perceived with the activation procedure 2 (see the direct spectra in Fig. 4, B2 compared to A2 and the difference spectrum in Fig. 2b). Consequently, H₂O does not act only as a provider of OH groups but also as a co-catalyst for the exchange of the H atoms of OH groups with D₂. This acceleration effect can be related to several factors. The higher hydroxylation degree of alumina could increase proton mobility, as well as proton transfer from the support to the sulfided phase. Another possibility for the exchange of H(D) atoms between OH groups of alumina and dissociated D₂ is that H₂O could serve as a "shuttle molecule" to convey H(D) atoms between the support and the active phase. H₂-D₂ exchange measurements were carried out in a reactor in which, if there was no water, there were certainly traces of H₂S. Hence, H₂S could play the same role as water. According to this picture, H₂S could exchange H atoms with hydroxyl groups of the support (either structural OH groups or OH groups resulting from the adsorption of H₂S during the sulfiding procedure (32)), then adsorb on the active phase and exchange H atoms with those of dissociated D₂(H₂) and vice versa (Scheme 1). A similar process involving H₂O, instead of H₂S, was considered to give a possible explanation for the deuteration of hydroxyl groups of silica in the presence of Pt/Al₂O₃ (33). Hence H₂S can help the exchange of H(D) atoms between D₂ and the hydroxyl groups of the support despite the fact that it can also (especially if in large amounts) inhibit the dissociation of D₂ (H₂) on the active phase (9).

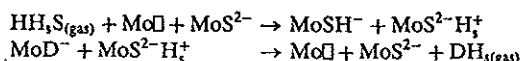
(a) On the active phase:



(b) On the support:



(c) On the active phase:



SCHEME 1. H transfer between the support and the active phase using H₂S as "shuttle molecule." For brevity the scheme shows only the steps leading to the exchange of H₂(D₂) from the gas phase and the hydroxyls of the support. H₃ is the hydrogen atom of the support.

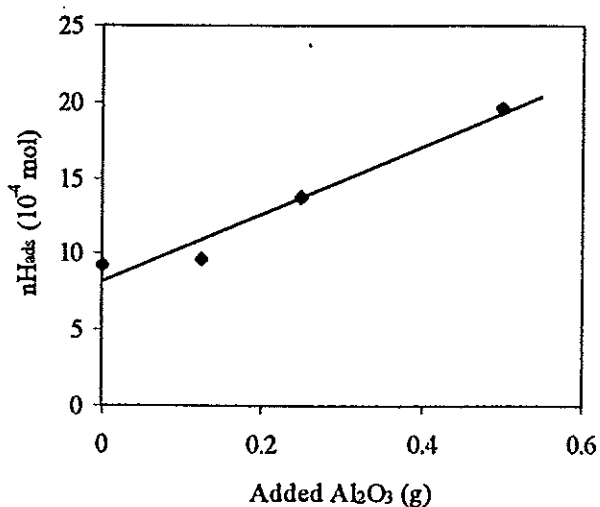


FIG. 5. H-D isotopic exchange between H₂ and D₂ (equimolar mixtures) on physically mixed sulfided NiMo/Al₂O₃ (0.375 g) and Al₂O₃. Effect of added Al₂O₃ on the amount of exchangeable hydrogen (nH_{ads}).

The quantification of the amount of hydrogen issuing from the added alumina or from the support can be obtained respectively from the experiments carried out with physical mixtures of alumina plus NiMo/Al₂O₃ (Table 2) and from the experiments with the series of Mo/Al₂O₃ catalysts (Table 3). By representing the amount of exchangeable hydrogen present on the physical mixtures (nH adsorbed, Table 2) as a function of added alumina (Fig. 5) we obtain a straight line, the slope of which gives the amount of exchangeable hydrogen per gram of added alumina ($22.1 \times 10^{-4} \text{ mol H} \cdot \text{g}^{-1}$) which, compared to the amount of exchangeable hydrogen on the supported NiMo/Al₂O₃ catalyst ($24.5 \times 10^{-4} \text{ mol H} \cdot \text{g}^{-1}$), shows that the amount of exchangeable hydrogen present on the active phase was around $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol H} \cdot \text{g}^{-1}$ (about 10% of the total amount present on the supported catalyst). Hence, we can conclude that a large fraction of the hydrogen which was incorporated into the gas phase H₂-D₂ mixture came from the alumina added to the samples. As indicated in the preceding discussion, the isotopic exchange between H₂ and D₂ on pure alumina being very slow means that in the case of supported and mixed catalysts the exchange of hydrogen atoms of the support with the D₂ of the gas phase occurs via the active phase with migration of the atomic species (protons and deuterons) either directly or through the process described in Scheme 1. The present experiments with physically mixed catalysts (particles of 0.25 to 0.315 mm) indicate that if the process occurs by migration of dissociated species, these species (protons and deuterons) can even migrate from grain to grain. It can be noticed that as shown in Scheme 1 this migration is quite feasible with H₂S as the "shuttle molecule" for the transportation of the H or D species.

As can be seen in Table 3, the amount of exchangeable H per gram of supported Mo/Al₂O₃ decreases slightly when

the concentration of molybdenum increases. This could be due to a certain coverage of the alumina by the active phase even in the sulfided state. If we plot the amount of exchangeable H obtained with the various samples versus the weight of alumina in each sample (Fig. 6) we obtain also a straight line. The amount of molybdenum per sample was kept constant in these experiments; hence, if we assume that the degree of sulfidation of the active phase was the same for all the samples and that the slight difference in size of the MoS₂ slabs did not affect significantly the amount of exchangeable hydrogen on the sulfide particle, the slope and the ordinate of the straight line at the origin would give respectively the number of H atoms per gram of the alumina support and the number of H atoms on the active phase. The slope gives a value ($17.8 \times 10^{-4} \text{ mol H} \cdot (\text{g-Al}_2\text{O}_3)^{-1}$) which is significantly lower than in the previous case. Unfortunately the amount of molybdenum present in the samples ($4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$) was too small to ensure an accurate determination of the amount of exchangeable hydrogen on the active phase. If this amount were the same as on unsupported MoS₂, it should be around $1 \times 10^{-4} \text{ mol H}$.

As for the alumina support, the value which was found with the series of physically mixed samples ($22.1 \times 10^{-4} \text{ mol H} \cdot \text{g}^{-1}$) corresponds to about $5.8 \times 10^{14} \text{ H} \cdot \text{cm}^{-2}$. This value is around twice those reported by Hall and Lutinski (2), $2.8 \times 10^{14} \text{ OH} \cdot \text{cm}^{-2}$, or by Peri (34), $3.5 \times 10^{14} \text{ OH} \cdot \text{cm}^{-2}$. This can be attributed to the sulfiding treatment and we can assume that about 10^{-3} mol H per gram of alumina corresponds to adsorbed H₂S. This is not surprising, considering the fact that, as shown by various authors (35, 36), H₂S is strongly adsorbed on alumina. Valyon and Hall have indeed reported that upon sulfiding extra OH groups were formed on the alumina support (32). Actually, the amount of H on the alumina which they deduced from the data published

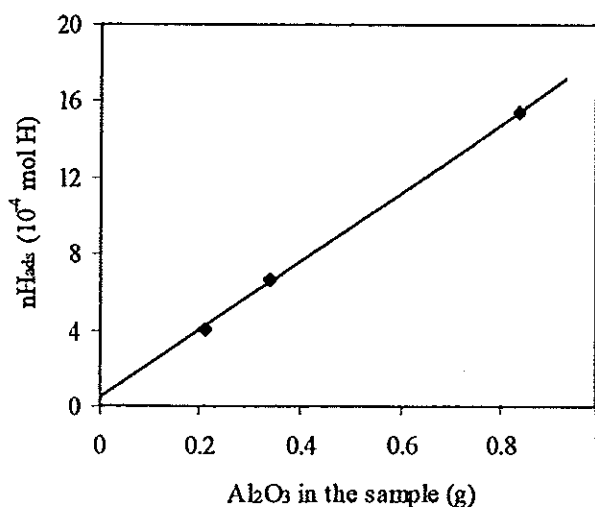


FIG. 6. H-D isotopic exchange between H₂ and D₂ (equimolar mixtures) on Mo/Al₂O₃ catalysts. Effect of Al₂O₃ content of the samples on the amount of exchangeable hydrogen (nH_{ads}).

by Massoth (7) ($17.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$) is very close to the one we find for the series of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts ($17.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$).

The rate of HD formation per Mo-atom is lower with the unsupported catalyst, probably because the proportion of exposed molybdenum atoms is smaller than with the supported catalysts. Concerning the supported catalysts, the rate of HD formation decreases slightly when the amount of alumina added to $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ increases (Table 2). As we have seen, alumina seems to adsorb a significant amount of H_2S which as we know inhibits the H-D exchange between H_2 and D_2 on $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9). Added alumina could therefore lead to a decrease in the rate of HD formation by contributing to increasing the concentration of H_2S in the catalyst. However, such a phenomenon did not occur with the series of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts (Table 3). The turnover number for HD formation was approximately the same with the three catalysts. Therefore, another explanation could be that the necessary migration from grain to grain would contribute to reduce the overall rate of isotopic exchange between H_2 and D_2 , this effect being all the more pronounced than the amount of alumina in the mixed catalyst is greater.

On the other hand, if we compare the results obtained with the commercial $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with those obtained with the $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst which contains approximately the same amount of molybdenum (9.8 instead of 8.3 wt%) we can notice that there is little influence (if any) of nickel on the rate of HD formation (as well as on the amount of exchangeable H). Actually, the rate of HD formation per Mo-atom is even lower with the commercial catalyst ($22 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$) than with the $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst (Table 3) while the amount of exchangeable H is slightly higher. This, of course, needs to be verified with catalysts containing various amounts of promoter, obtained by the same procedure of preparation, which is currently being carried out with a series of NiMo and CoMo catalysts pretreated under various conditions. However, our result is not surprising if we consider that the promoting effect observed in hydrotreating reactions like hydrodesulfurization, is related to the activation of the organic molecule (37) rather than to the dissociation of H_2 or to the amount of available hydrogen on the catalyst.

CONCLUSION

As we suspected from previous experiments (9), FTIR experiments confirmed that hydrogen from the gas phase can exchange atoms with hydroxyl groups of the support and that under our reaction conditions this exchange is possible at an appreciable rate only via the sulfide phase. This exchange (as well as the hydrogen isotopic exchange between H_2 and H_2S (9 and references therein)) is in favour of the heterolytic dissociation of H_2 on sulfide catalysts.

Two different sets of experiments on $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixed with alumina and on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ made it possible to evaluate the contribution of the support to the amount of exchangeable hydrogen measured through isotopic dilution. Under our mild experimental conditions (2 bar, 80°C), the amount of exchangeable hydrogen found on the support was very significant, compared to the amount on the active phase, which represents less than about 10% of the total amount. The alumina support (more than the bulk of MoS_2) constitutes an actual reservoir for hydrogen (presumably as adsorbed H_2S) which is mobile under the mild conditions employed in this work, hence, under hydrotreating conditions.

The hydrogen atoms of the support are supposed to migrate as protons, jumping from oxygen atom to oxygen atom or to be conveyed between the support and the active phase by H_2S , the "shuttle molecule."

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank Dr. P. Da Silva for the preparation of the set of $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ samples.

REFERENCES

- Hall, W. K., Leftin, H. P., Cheselske, F. J., and O'Reilly, D. E., *J. Catal.* **2**, 506 (1963).
- Hall, W. K., and Lutinski, F. E., *J. Catal.* **2**, 518 (1963).
- Barbier, J., and Rivière, J., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 409 (1978).
- Wright, C. J., Sampson, C., Fraser, D., Moyes, R. B., Wells, P. B., and Riekel, C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **76**, 1585 (1980).
- Komatsu, T., and Hall, W. K., *J. Phys. Chem.* **95**, 9966 (1991).
- Komatsu, T., and Hall, W. K., *J. Phys. Chem.* **96**, 8131 (1992).
- Massoth, F. E., *J. Catal.* **36**, 164 (1975).
- Sundberg, P., Moyes, R. B., and Tomkinson, J., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **100**, 967 (1991).
- Thomas, C., Vivier, L., Lemberton, J. L., Kasztelan, S., and Pérot, G., *J. Catal.* **167**, 1 (1997).
- Polz, J., Zeilinger, H., Müller, B., and Knözinger, H., *J. Catal.* **120**, 22 (1989).
- Jalowiecki, L., Grimblot, J., and Bonnelle, J. P., *J. Catal.* **126**, 101 (1990).
- Kasztelan, S., and Mc Garvey, G. B., *J. Catal.* **147**, 476 (1994).
- Dmitriev, R. V., Steinberg, K. H., Detjuk, A. N., Hofmann, F., Bremer, H., and Minachev, Kh. M., *J. Catal.* **65**, 105 (1980).
- Cavanagh, R. R., and Yates Jr, J. T., *J. Catal.* **68**, 22 (1981).
- Da Silva, P., Ph. thesis, Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, 1998.
- Vasudevan, P. T., and Weller, S. W., *J. Catal.* **99**, 235 (1986).
- Eltzner, W., Breyse, M., Lacroix, M., Leclercq, C., Vrinat, M., Müller, A., and Diemann, E., *Polyhedron* **7**, 2405 (1988).
- Kalthod, D. G., and Weller, S. W., *J. Catal.* **95**, 455 (1985).
- Ramirez, J., Castillo, P., Benitez, A., Vazquez, A., Acosta, D., and Lopez-Agudo, A., *J. Catal.* **158**, 181 (1996).
- Yasumori, I., and Ohno, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 1302 (1966).
- Collman, J. P., Wagenknecht, P. S., and Lewis, N. S., *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 5665 (1992).
- Badger, E. H. M., Griffith, R. H., and Newling, W. B. S., *Proc. Roy. Soc. London A* **197**, 184 (1949).
- Sampson, C., Thomas, J. M., Vasudevan, S., and Wright, C. J., *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**, 1215 (1981).

24. Hou, P., and Wise, H., *J. Catal.* **78**, 469 (1982).
25. Maternova, J., *Appl. Catal.* **3**, 3 (1982).
26. Blackburn, A., and Sermon, P. A., *J. Chem. Technol. Biotechnol. A* **33**, 120 (1983).
27. Wise, H., *Polyhedron* **5**, 145 (1986).
28. Diannis, W. P., *Appl. Catal.* **30**, 99 (1987).
29. Li, X. S., Xin, Q., Guo, X. X., Grange, P., and Delmon, B., *J. Catal.* **137**, 385 (1992).
30. Stumbo, A. M., Grange, P., and Delmon, B., in "11th International Congress on Catalysis—40th Anniversary" (J. W. Hightower, W. N. Delgass, E. Iglesias, and A. T. Bell, Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 101A, p. 97. Elsevier, Amsterdam, 1996.
31. Stumbo, A. M., Grange, P., and Delmon, B., in "Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions" (G. F. Froment, B. Delmon, and P. Grange, Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 106, p. 225. Elsevier, Amsterdam, 1997.
32. Vajyon, J., and Hall, W. K., *J. Catal.* **92**, 155 (1985).
33. Bianchi, D., Maret, D., Pajonk, G. M., and Teichner, S. J., in "Spillover of adsorbed species" (G. M. Pajonk, S. J. Teichner, and J. E. Germain, Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 17, p. 45. Elsevier, Amsterdam, 1983.
34. Peri, J. B., *J. Phys. Chem.* **69**, 211 (1965).
35. Arnoldy, P., Van Den Heijkant, J. A. M., De Bok, G. D., and Mouljn, J. A., *J. Catal.* **92**, 35 (1985).
36. Barbier, J., Marécot, P., Tifouti, L., Guenin, M., and Frety, R., *Appl. Catal.* **19**, 375 (1985).
37. Chianelli, R. R., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26**, 361 (1984).

Nous présentons ci-après les premiers résultats obtenus en cellule IR-réacteur, sous flux de D_2 à $80^\circ C$.

II - Procédure expérimentale

Catalyseurs – Les catalyseurs utilisés ici sont les mêmes que ceux qui sont décrits dans le chapitre précédent : Al_2O_3 , Mo/Al_2O_3 , $NiMo/Al_2O_3$ et $CoMo/Al_2O_3$ sulfurés.

Sulfuration – Les expériences présentées ci-après ont été réalisées en mode dynamique. La procédure de sulfuration est identique à celle du chapitre précédent. Les catalyseurs sont sulfurés sous un mélange H_2/H_2S (15 vol.%) durant deux heures à $400^\circ C$.

Echange H-D – La réaction d'échange est réalisée à $80^\circ C$ sous flux d'un mélange He/D_2 (50 vol.% ; $10 mL \cdot min^{-1}$) sous pression atmosphérique pendant deux heures.

III - Résultats

A - Al_2O_3

Les spectres obtenus lors du contact de Al_2O_3 avec le flux He/D_2 à $80^\circ C$ sont représentés sur la figure suivante.

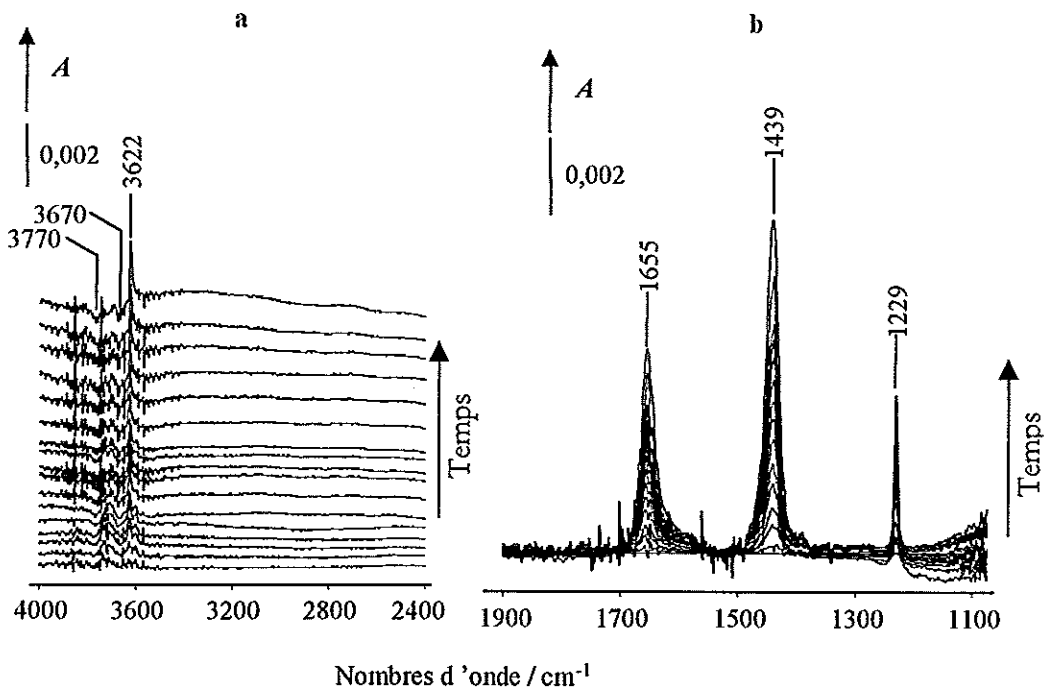
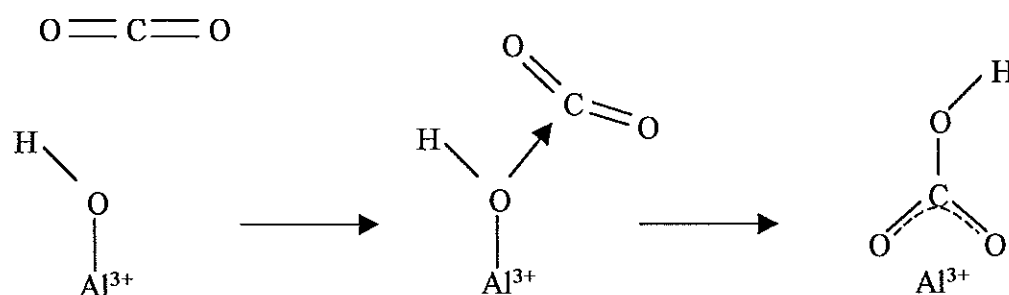


Figure 1 : Spectres différences (spectres pendant l'échange moins spectre avant échange) obtenus durant deux heures « d'échange » sur Al_2O_3 . ($80^\circ C$, 0,5 Atm. de D_2).

Dans la région des vibrations $\nu(\text{OH})$ (Figure 1a), on observe une légère diminution des bandes à 3770 et 3670 cm^{-1} de l'alumine ainsi que l'apparition d'une bande fine à 3622 cm^{-1} . Aucune bande n'apparaît vers 2700 cm^{-1} , indiquant l'absence de création d'espèces OD. Dans la zone de bas nombres d'ondes (Figure 1b), on note l'apparition continue de trois bandes à 1655, 1439 et 1229 cm^{-1} .

Les bandes 3622, 1655, 1439 et 1229 cm^{-1} sont caractéristiques des espèces hydrogénocarbonates généralement observées lors de l'adsorption de CO_2 sur Al_2O_3 . Ces quatre bandes correspondent respectivement aux vibrations $\nu(\text{OH})$, $\nu_a(\text{OCO})$, $\nu_s(\text{OCO})$ et $\delta(\text{OH})$ de ces espèces.

Tsyganenko et Trusov [5] ont proposé un mécanisme impliquant une attaque nucléophile des hydroxyyles qui a pu être confirmé par des calculs de chimie quantique [6].



Il rend bien compte de la diminution de la bande $\nu(\text{OH})$ à 3770 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation d'hydroxyyles de type I sur Al_2O_3 .

Il est bien évidemment surprenant que ce type d'espèces soit formé dans nos conditions. Le CO_2 , nécessaire à la formation de ces hydrogénocarbonates, est *a priori* présent à l'état d'impureté dans la bouteille de D_2 utilisée (qualité N27). Nous n'avons cependant pas pu obtenir la teneur en CO_2 de ce gaz. Notons que bien que ces bandes soient très visibles, leurs intensités sont extrêmement faibles, ce qui indique que les hydrogénocarbonates sont formés en très faible quantité.

La conclusion essentielle de cette expérience est qu'aucune espèce deutériée n'est formée à la surface du catalyseur dans ces conditions (0,5 atm. de D_2 , 80°C). En particulier, aucune bande $\nu(\text{OD})$ n'est visible, même après deux heures sous flux de He/D_2 .

B - Catalyseurs sulfures.

1 - CoMo/Al₂O₃

Les spectres obtenus dans les mêmes conditions, i.e. sous flux de He/D₂ à 80°C, dans le cas du catalyseur CoMo sont représentés sur la Figure 2. Les spectres de différence correspondants aux spectres pendant l'échange moins le spectre avant l'échange sont reportés sur la Figure 3. Ils mettent clairement en évidence la formation d'espèces OD au cours du temps (bandes vers 2700 cm⁻¹).

Une analyse plus fine des spectres (Figure 3) montre que deux types de bandes de vibration peuvent être distinguées sur ces spectres de différence :

(i) des bandes de déformation (δ) de l'eau moléculaire adsorbée apparaissant dans la région 1650 – 1200 cm⁻¹

(ii) des bandes de vibration d'élongation (ν) de groupements hydroxyles et hydroxyles deutériés. Ces bandes sont dues à la fois aux groupements hydroxyles de surface Al-OH et Al-OD du support du catalyseur et aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques de l'eau adsorbée.

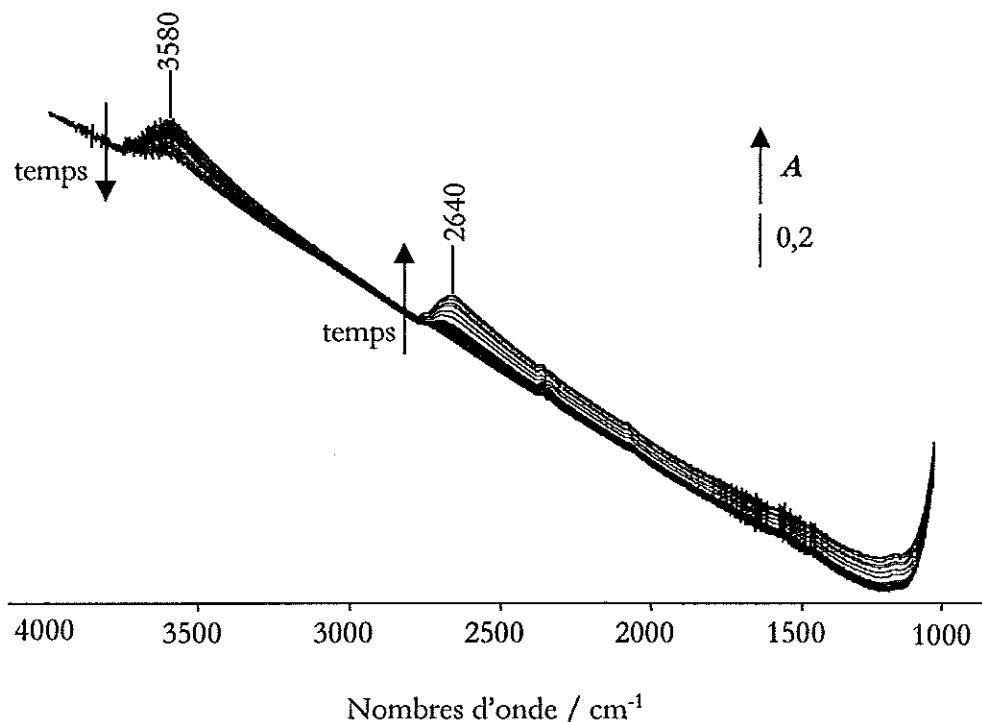


Figure 2 : Spectres sur catalyseurs CoMo/Al₂O₃ au cours de l'échange H-D.

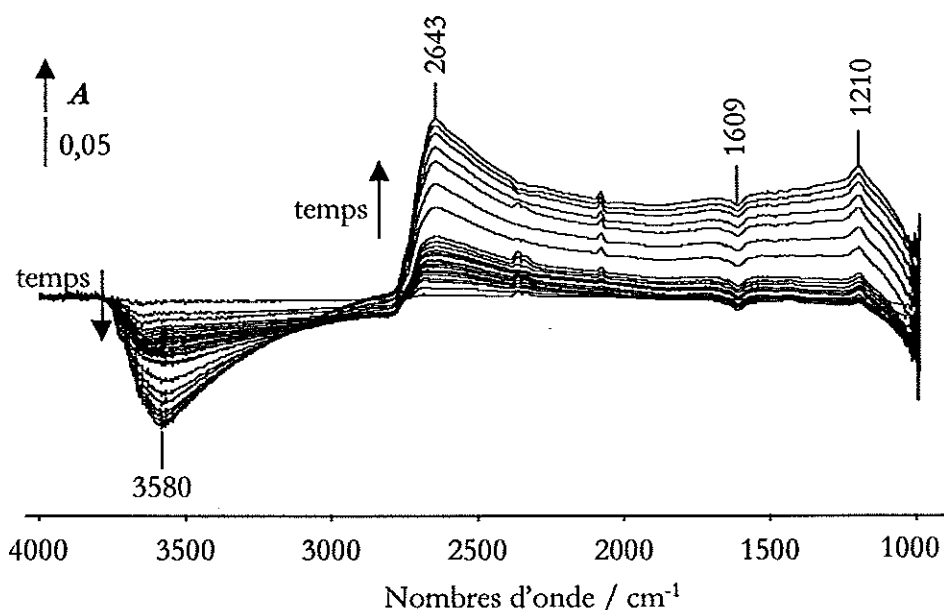


Figure 3 : Spectres différence (spectres pendant l'échange moins spectre avant échange) obtenus sur CoMo/Al₂O₃.

a) Échange de l'eau moléculaire adsorbée sur le support

Les bandes disparaissant ou apparaissant dans la région 1650 – 1200 cm⁻¹ peuvent être attribuées sans ambiguïté à de l'eau moléculaire (H₂O) adsorbée à la surface du support et à ses variétés isotopiques, HOD et D₂O.

La Figure 4 présente un élargissement des spectres de différence présentés sur la Figure 3 dans la zone 1600 – 1100 cm⁻¹.

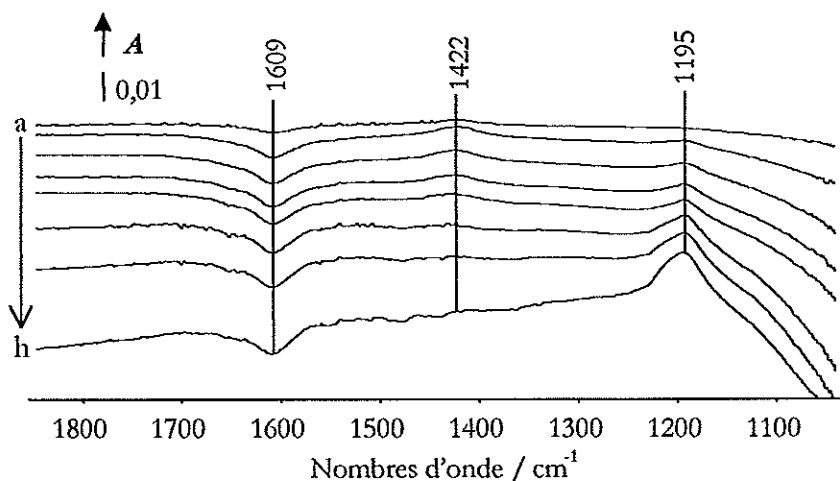


Figure 4 : Evolution des bandes caractéristiques de l'eau adsorbée sur le catalyseur CoMo/Al₂O₃ au cours de l'échange H-D. (a) 1 minute ; (b) 2 minutes ; (c) 3 minutes ; (d) 4 minutes ; (e) 5 minutes ; (f) 15 minutes ; (g) 60 minutes ; (h) 120 minutes.

Dès les premières minutes de l'échange, une bande à 1609 cm^{-1} diminue d'intensité, cette bande est attribuée au mode de vibration $\delta(\text{HOH})$. En parallèle, une bande à 1422 cm^{-1} , présente dès la première minute de l'échange, augmente d'intensité, passe par un maximum après environ 5 minutes d'échange puis décroît. Cette bande correspond à la vibration $\delta(\text{HOD})$. Enfin, une bande à 1195 cm^{-1} absente après une minute d'échange, augmente d'intensité puis se stabilise. Cette bande est due à la vibration $\nu(\text{D}_2\text{O})$.

La Figure 5 représente l'évolution de l'intensité de ces trois bandes au cours du temps. Elle montre que l'eau moléculaire H_2O initialement adsorbée à la surface du catalyseur est progressivement échangée :



Cet échange est rapide dans la mesure où la plupart des espèces H_2O sont échangées après ca.10 minutes de contact avec le flux He/D_2 . Il s'agit *a priori* d'eau très fortement retenue à la surface du catalyseur, non désorbée par un traitement sous flux de gaz sec à 400°C . Il est à noter que cette eau moléculaire, qui n'était pas clairement détectable sur le spectre IR du catalyseur avant échange (Figure 2) correspond à une quantité d'eau relativement faible que l'on peut estimer à $0,05 - 0,10\text{ molécule.nm}^{-2}$.

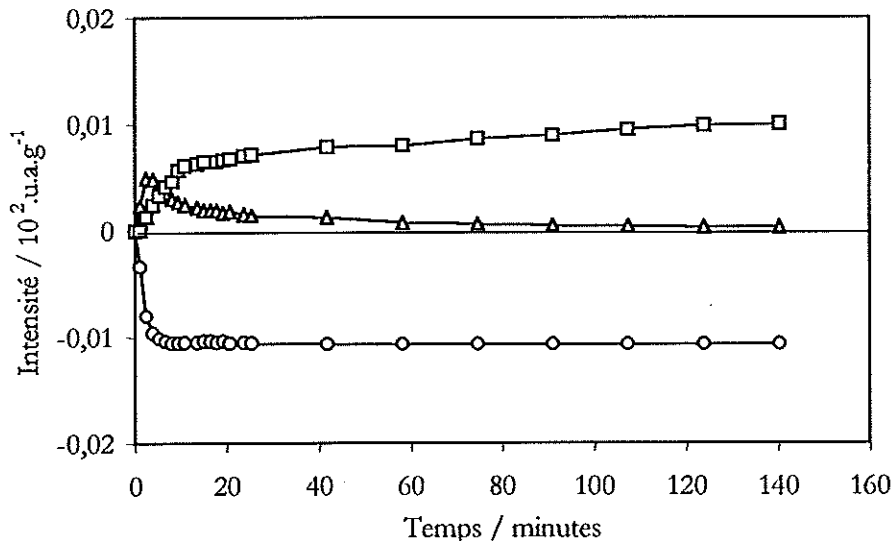


Figure 5: Evolution des bandes caractéristiques de l'eau adsorbée sur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de l'échange. (O) $\delta(\text{HOH})$; (Δ) $\delta(\text{HOD})$; (\square) $\delta(\text{DOD})$

b) Echange H-D des hydroxyles du support.

Les bandes très larges à ca. 3700 et 2600 cm^{-1} correspondent aux vibrations $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{OD})$ des hydroxyles du support et de l'eau moléculairement adsorbée sur le catalyseur. Du fait de la

largeur de ces bandes, il n'est pas possible de distinguer les bandes caractéristiques de ces deux espèces.

Dès les premières minutes de l'échange, on constate une forte diminution des intensités des bandes correspondant aux espèces OH (3724 et 3580 cm^{-1}). En parallèle à cette diminution, deux bandes apparaissent à 2750 et 2641 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations d'élongation des espèces -OD.

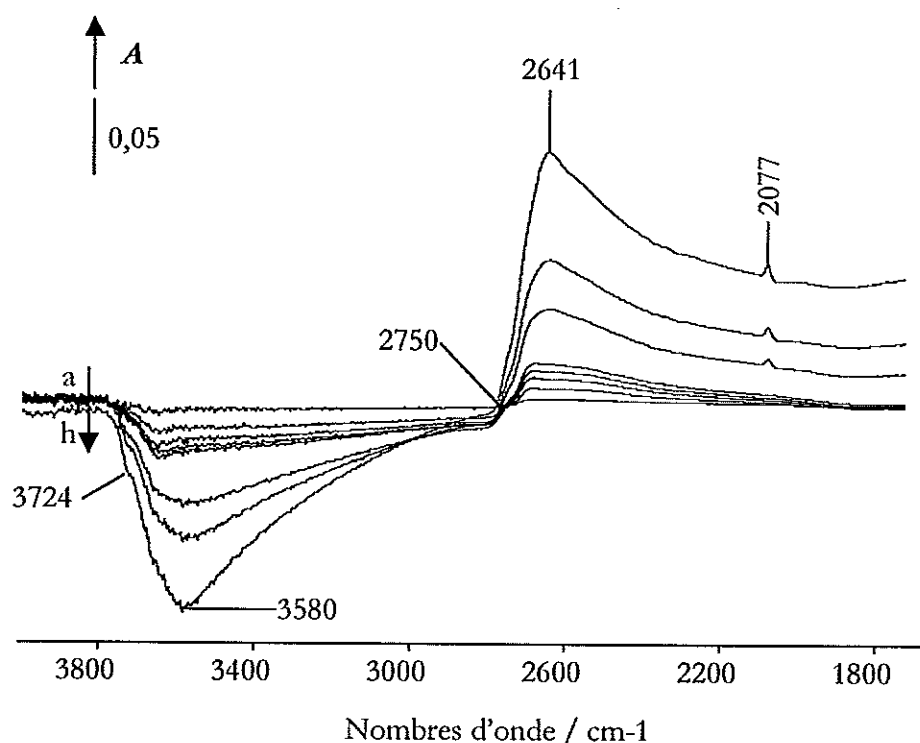


Figure 6 : (a) 0-1 minute ; (b) 2 minutes ; (c) 3 minutes ; (d) 5 minutes ; (e) 5 minutes ; (f) 15 minutes ; (g) 60 minutes ; (h) 120 minutes.

Nous avons représenté sur la figure suivante les variations des intensités des bandes $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{OD})$ en fonction du temps d'échange. Cette figure fait apparaître que la vitesse d'échange des espèces -OH est initialement relativement élevée. Après environ une heure d'échange, cette vitesse est beaucoup plus faible. Après deux heures d'échange, l'intensité du massif $\nu(\text{OH})$ du catalyseur représente environ le tiers de l'intensité initiale : le tiers des hydroxyles du support du catalyseur a été échangé au cours de ces deux heures.

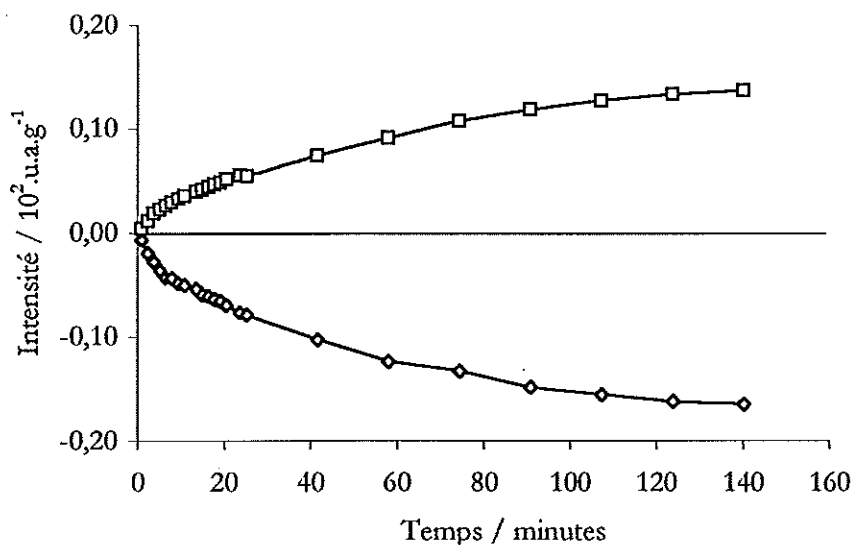


Figure 7 : Variations des intensités au maximum des bandes (◇) $\nu(\text{OH})$ et (□) $\nu(\text{OD})$ en fonction du temps d'échange H-D du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La Figure 8 représente la variation de l'intensité au maximum de la bande $\nu(\text{OH})$ en fonction de la variation de l'intensité au maximum de la bande $\nu(\text{OD})$ au cours de l'échange. On observe une relation linéaire entre ces deux bandes, ceci indique *a priori* que la quantité d'hydroxyles deutériés formés est proportionnelle à la quantité d'hydroxyles $-\text{OH}$ disparus. Le rapport d'intensité entre ces deux bandes est de ca.1,3. Le rapport théorique, $\epsilon(\nu(\text{OH}))/\epsilon(\nu(\text{OD}))$, calculé pour des vibrateurs diatomiques harmoniques en phase gaz est de 1,8. Compte tenu (i) de l'imprécision sur les mesures des intensités des bandes $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{OD})$ ainsi que (ii) de la largeur importante de ces bandes qui traduit une très forte anharmonicité, il nous est difficile d'établir un bilan précis des espèces $-\text{OH}$ et $-\text{OD}$ disparaissant ou apparaissant à la surface du catalyseur. Néanmoins, compte tenu du rapport d'intensité observé, nous pouvons considérer que la quantité de deutéroxyles ($-\text{OD}$) formés n'est pas sensiblement supérieure à la quantité d'hydroxyles ($-\text{OH}$) échangés. Ceci indiquerait que la mise en contact du catalyseur avec le mélange He/D_2 ne donne pas lieu à la création significative de nouveaux hydroxyles en quantités importantes.

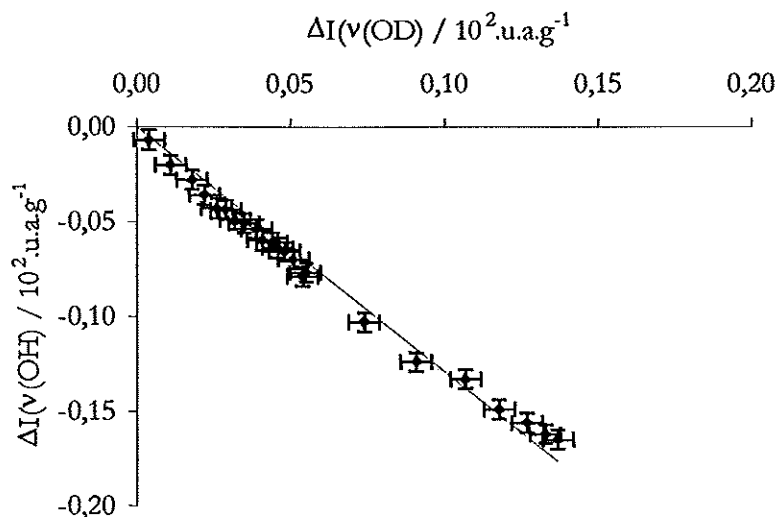


Figure 8 : Relation entre les variations d'intensités des bandes $\nu(\text{OD})$ et $\nu(\text{OH})$ du catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ au cours de l'échange.

2 - Influence de la nature de la phase sulfure sur l'échange des H-D des hydroxyles.

Les spectres différence obtenus après deux heures d'échange sont représentés sur la Figure 9. La Figure 10 reporte l'évolution de l'intensité des bandes $\nu(\text{OD})$ en fonction du temps d'échange pour les trois catalyseurs sulfures étudiés

Au cours des deux heures de contact avec le flux He/D_2 , la quantité d'hydroxyles échangés est voisine sur les deux catalyseurs promus et sensiblement plus faible sur le catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La quantité d'eau échangée, en revanche, est proche pour les trois catalyseurs.

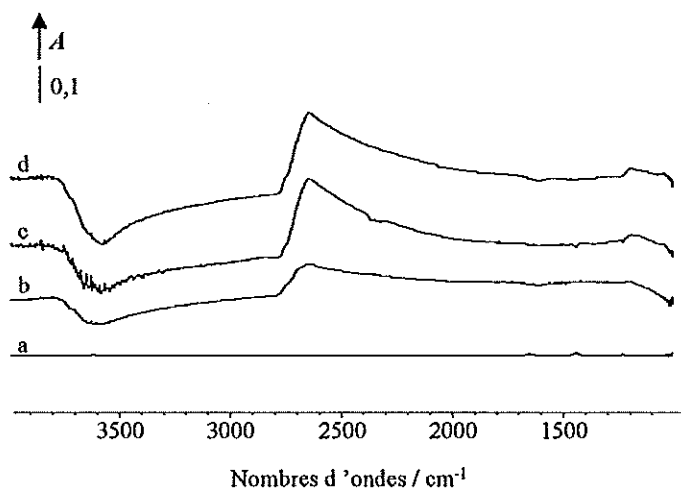


Figure 9 : Spectres différence (spectre pendant l'échange moins spectre avant échange) obtenus après deux heures d'échange à 80°C . (a) Al_2O_3 ; (b) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (d) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

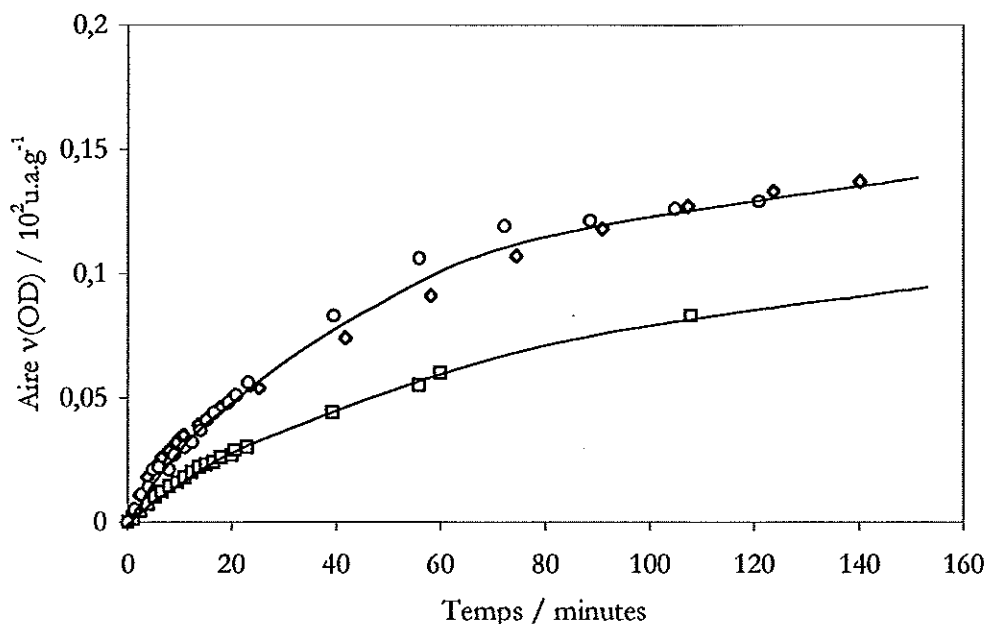


Figure 10 : Variations des intensités au maximum des bandes $\nu(\text{OD})$ en fonction du temps d'échange sur les catalyseurs (□) Mo/Al₂O₃ ; (◇) CoMo/Al₂O₃ et (○) NiMo/Al₂O₃.

Ces résultats indiquent que la présence de promoteur Ni ou Co augmente la vitesse initiale d'échange des hydroxyles du support avec le deutérium de la phase gazeuse *via* la phase sulfure.

L'étape limitante de l'échange H-D des hydroxyles du support n'est pas connue *a priori*. Nous discutons ci-après plusieurs possibilités :

- (i) la dissociation de D₂ sur la phase sulfure.
- (ii) le transfert des espèces dissociées entre la phase sulfure et le support à l'interface support-phase sulfure.
- (ii) la mobilité des espèces H(D) sur le support

Dissociation de D₂ sur la phase sulfure

Si cette étape détermine la vitesse d'échange H-D des hydroxyles du support, alors l'ordre que nous obtenons (CoMo ~ NiMo > Mo) devrait *a priori* être le même que celui qui est obtenu en échange H₂ - D₂ sur ces catalyseurs.

Des réactions d'échange H₂-D₂ ont été réalisées à Poitiers sur les trois catalyseurs étudiés ici, prétraités dans des conditions proches des conditions utilisées ici en IR.

Après sulfuration à 400°C, le catalyseur est refroidi à 350°C sous le mélange de sulfuration H₂/H₂S puis est balayé une heure à cette température par un flux d'hélium. La température est finalement abaissée à la température d'échange H₂-D₂ (80°C ou 35°C).

Les résultats obtenus dans ces conditions montrent bien un effet promoteur très important du cobalt sur l'activité des catalyseurs sulfures en échange H₂ – D₂ [7]. En revanche, aucun effet de synergie entre le nickel et le molybdène n'est observé : la vitesse initiale en échange H₂-D₂ est proche sur les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et NiMo/Al₂O₃ [3]. Finalement, l'activité en échange H₂-D₂ à 80°C des trois catalyseurs étudiés ici varie dans l'ordre :



Compte tenu du classement obtenu par spectroscopie IR, nous concluons que la dissociation de H₂(D₂) sur la phase sulfure ne limite pas la vitesse d'échange des hydroxyles du support. Un résultat similaire a été récemment rapporté dans le cas de catalyseurs (Co)Mo supportés sur charbon [8].

Mobilité des espèces H(D) à l'interface support – phase sulfure.

L'interface support-phase sulfure est peu connue. Néanmoins, plusieurs manifestations spectroscopiques de cette interface sont rapportées dans la littérature.

Par EXAFS, Leviveld *et al.* [9] ont pu observer des liaisons Mo-O-Al sur des catalyseurs sulfures (Co)Mo/Al₂O₃. Le nombre moyen de coordination Mo-O rapporté par ces auteurs ne diffère pas sensiblement entre des catalyseurs Mo/Al₂O₃ et CoMo/Al₂O₃ sulfurés dans les mêmes conditions.

Les spectres infrarouge de catalyseurs sulfures supportés sur Al₂O₃ présentent généralement une bande large vers 3600 cm⁻¹ correspondant à des hydroxyles perturbés. Topsøe et Topsøe [10] attribuent cette bande à une interaction entre des groupements hydroxyles de l'alumine et des groupements –SH acides localisés sur les bords des feuillets de la phase sulfure. Nous avons également observé cette bande sur les catalyseurs sulfures étudiés ici. Pour notre part, nous attribuons également cette bande à une interaction des hydroxyles du support avec la phase sulfure sans préciser toutefois l'espèce ou les espèces superficielles de la phase sulfure donnant lieu à cette perturbation dans la mesure où d'autres espèces que des groupements –SH sont susceptibles de perturber les hydroxyles du support (e.g. anions S²⁻).

Quoiqu'il en soit, cette bande large met en évidence que des hydroxyles du support sont en interaction directe avec la phase sulfure. Il est possible que le transfert des espèces dissociées de

la phase sulfure vers le support (ou inversement, du support vers la phase sulfure) s'effectue *via* ces groupements hydroxyles.

L'effet de la présence d'un promoteur (Co ou Ni) sur l'intensité de la bande large à 3600 cm^{-1} n'est pas clairement établi. Topsøe et Topsøe [10] rapportent que cette bande est moins intense sur un catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que sur un catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dans le Chapitre 4, nous avons présenté les spectres de ces catalyseurs activés en mode statique à 400°C (Chap. 4, Fig. 1) et nous n'avons pas constaté de différences notables entre les spectres des catalyseurs CoMo ou NiMo et le spectre du catalyseur Mo .

La Figure 11 ci-après présente les spectres de ces catalyseurs sulfurés sous flux de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ à 400°C . Dans ces conditions, on ne constate pas non plus de différence notable entre l'intensité des bandes $\nu(\text{OH})$ du catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (spectre b) et l'intensité des bandes $\nu(\text{OH})$ des catalyseurs CoMo et NiMo (spectres c et d respectivement). En particulier, la bande large vers 3580 cm^{-1} ne présente pas une intensité particulièrement plus importante sur le spectre du catalyseur non promu que sur les spectres des catalyseurs promus.

Il semble donc que les variations d'intensité rapportées par Topsøe et Topsøe [10] ne soient pas généralisables à tous les catalyseurs $(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces différences sont probablement dues à nature du support ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou au mode de sulfuration ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 1,7 vol% à 450°C) utilisés dans [10].

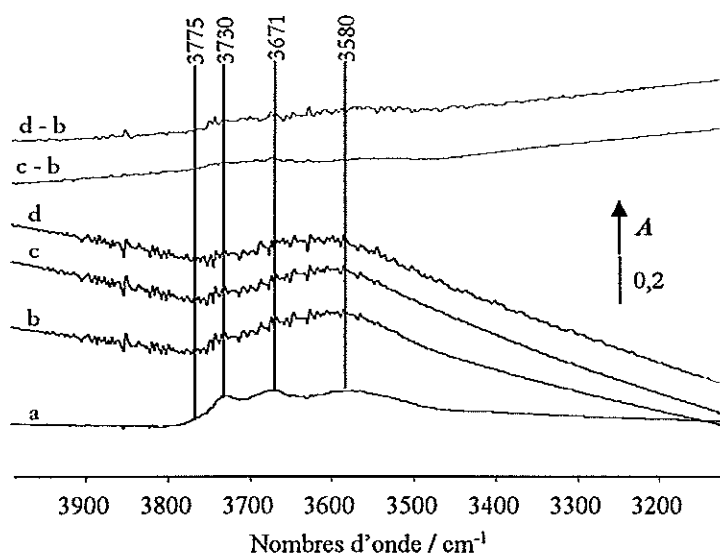


Figure 11 : Spectres des catalyseurs sulfurés à 400°C sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (15%) (1 atm) puis balayés une heure sous He à 400°C . a – Al_2O_3 ; b – $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; c – $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; d – $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c – d) et (d – e) : spectres de différence. (Spectres enregistrés à 80°C , intensités correspondant à 10 mg d'échantillon).

Finalement, aucune donnée expérimentale portée à notre connaissance ne nous permet de conclure à une influence du promoteur sur le transfert des espèces H(D) à l'interface support-phase sulfure. Nous pouvons néanmoins proposer quelques conjectures. On peut supposer que les anions S^{2-} situés dans la première sphère de coordination de l'atome promoteur pourraient faciliter le « saut » de l'hydrogène entre la phase sulfure et le support, soit du fait d'une localisation particulière de ces anions (e.g. soufre terminal) soit du fait d'une réactivité particulière vis-à-vis des espèces H(D) dissociées.

Mobilité des espèces H(D) sur le support

Le nickel et le cobalt sont susceptibles d'être incorporés dans le réseau de l'alumine. Le nickel forme un spinelle superficiel en s'insérant dans les sites octaédriques et tétraédriques de Al_2O_3 , alors que le cobalt s'insère préférentiellement dans les sites tétraédriques [11]. L'incorporation de ces éléments dans le réseau de l'alumine pourrait favoriser la mobilité de l'hydrogène à la surface du support. Nous n'avons pas exploré cette hypothèse. Nous avons néanmoins montré que l'incorporation de Co ou de Ni ne modifie pas sensiblement l'intensité ou la position des bandes $\nu(OH)$ des hydroxyles du support des sulfures étudiés ici.

IV - Conclusion

Nous avons pu suivre par spectroscopie infrarouge l'échange H-D des hydroxyles du support de catalyseurs sulfures supportés sur Al_2O_3 . Les résultats obtenus montrent qu'une dissociation hétérolytique de $H_2(D_2)$ a lieu sur la phase sulfure. Cette dissociation conduit à un échange H-D des hydroxyles du support. Ils confirment tout à fait les résultats issus de réactions d'échanges H_2-D_2 réalisées sur ces mêmes catalyseurs.

Les résultats obtenus en mode statique montrent que l'eau accélère sensiblement l'échange H-D des hydroxyles du support. Cette accélération pourrait résulter d'une réhydroxylation du support qui favoriserait la mobilité de l'hydrogène à la surface du support ou d'un échange H-D *via* l'eau moléculaire en phase gaz. De la même manière, H_2S pourrait accélérer l'échange H-D des hydroxyles du support *via* la phase gaz ou par réhydroxylation du support (cf. Chap.2). L'échange des hydroxyles du support par l'intermédiaire de H_2S ou de H_2O en phase gaz permet d'expliquer la contribution importante de l'alumine à l'échange H-D réalisé sur des mélanges mécaniques $Al_2O_3 - NiMo/Al_2O_3$.

Références

- 1 C. Thomas, Thèse, Université de Poitiers, 1997.
- 2 C. Thomas, L. Vivier, J.L. Lemberon, S. Kasztelan, G. Pérot, *J. Catal.*, **167**, 1 (1997)
- 3 C. Thomas, L. Vivier, M. Lescanne, S. Kasztelan, G. Pérot, *Catal. Letters*, **58**, 33 (1999)
- 4 C. Thomas, L. Vivier, A. Travert, F. Maugé, S. Kasztelan, G. Pérot, *J. Catal.*, **179**, 495 (1998)
- 5 A.A. Tsyganenko, E.A. Trusov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **59**, 2606 (1985).
- 6 P.E. Hoggan, M. Bensitel, J.C. Lavalley, *J. Mol. Struct.*, **320**, 49 (1994)
- 7 L. Vivier, G. Pérot, Communication personnelle.
- 8 E.J.M. Hensen, G.M.H. Lardinois, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *J. Catal.*, **187** 95, 1999
- 9 R.G. Leviveld, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *J. Catal.*, **165**, 184 (1997)
- 10 N.Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* **139**, 641 (1993)
- 11 A. Navrotsky, O.J. Keppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701 (1967)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

En réalisant l'échange dans des conditions dynamiques, nous avons pu en outre montrer un effet accélérateur des promoteurs Ni ou Co sur l'échange H-D des hydroxyles du support de ces catalyseurs sulfures. Cet effet accélérateur ne serait pas du à une augmentation de la vitesse de dissociation de D_2 sur la phase sulfure mais serait plutôt lié à une augmentation de la vitesse de transfert des espèces dissociées entre la phase sulfure et le support, ou à une mobilité plus importante des espèces (H)D sur le support.

CONCLUSION GENERALE

Les propriétés superficielles de catalyseurs sulfures ont été caractérisées après sulfuration (surface « nue ») et en présence de H_2S ou de H_2 (D_2) qui sont des produits ou des réactifs de réactions d'hydrotraitement.

L'adsorption de la sonde CO à basse température est un outil particulièrement bien adapté à la caractérisation des sites coordinativement insaturés des catalyseurs d'hydrotraitement. Sur une série de catalyseurs Mo/Al_2O_3 à teneur en molybdène comprise entre 1 et 12%, une bonne corrélation est obtenue entre le nombre de sites Mo de bord déterminé à partir de l'aire de la bande caractéristique du CO adsorbé sur ces sites et le nombre de sites déterminés à partir d'un modèle géométrique et de la taille des feuillets mesurée par microscopie électronique. La sonde CO interagit également avec le support des catalyseurs sulfures. L'aire des bandes du CO en interaction avec les sites cationiques coordinativement insaturés (CUS) et les groupements hydroxyles du support permet d'établir un classement relatif des catalyseurs selon leur taux de recouvrement. Néanmoins, les taux de recouvrement du support par la phase sulfure déterminés à partir de l'adsorption de la sonde CO semblent très surestimés par rapport aux taux d'occupation calculés à partir d'un modèle géométrique. Ce phénomène pourrait traduire une modification des propriétés chimisorptives du support liée aux interactions phase sulfure-support.

La présence de H_2S conduit à des modifications importantes dans la nature et le nombre de sites présents sur le support ou sur la phase sulfure.

Sur des oxydes métalliques tels que l'alumine, la zircone et l'oxyde de titane, nous avons pu montrer que H_2S s'adsorbe de manière dissociative et par coordination. Son adsorption dissociative conduit à un empoisonnement des sites cationiques coordinativement insaturés (CUS) et à la création de groupements hydroxyles. Les espèces ainsi créées correspondent aux groupements hydroxyles les plus acides de l'oxyde considéré. Une relation est proposée entre le nombre de sites acides de Brønsted créé par adsorption dissociative de H_2S et le nombre de paires acide-base de l'oxyde ainsi que la basicité des atomes d'oxygène superficiels.

Dans le cas des catalyseurs sulfures, la présence de H_2S conduit à un empoisonnement partiel de tous les types sites cationiques coordinativement insaturés de la phase sulfure. Néanmoins, les

premières molécules de H_2S s'adsorbent préférentiellement sur les sites de promotion de la phase sulfure. La présence de sites acides de Brönsted sur ces catalyseurs a été mise en évidence par adsorption de 2,6-diméthylpyridine, soit en conditions statiques à température ambiante, soit en conditions dynamiques, sous flux et à $100^\circ C$. L'utilisation de cette molécule sonde nous a permis de mettre en évidence la présence de sites acides de Brönsted sur les catalyseurs sulfures étudiés, tant en l'absence qu'en présence de H_2S . La création de sites acides de Brönsted supplémentaires par adsorption de H_2S a également été mise en évidence.

La détermination de la localisation de ces sites acides de Brönsted n'est pas immédiate : les nombres d'onde des bandes caractéristiques de la 2,6-diméthylpyridine protonnée sont pratiquement inchangés que la protonation ait lieu sur le support ou sur la phase sulfure. De plus, le fait que le nombre de sites acides de Brönsted créés soit plus élevé sur des catalyseurs sulfures que sur le support seul n'est pas nécessairement une preuve de la présence de sites acides de Brönsted sur la phase sulfure dans la mesure où les propriétés acido-basiques du support des catalyseurs sulfures pourraient être différentes de celles du support en l'absence de phase sulfure.

Cependant, nous avons pu montrer que la pré-adsorption de petites quantités d'eau permet de passiver totalement le support vis à vis de l'adsorption de H_2S . Dans ces conditions, la création de sites acides de Brönsted par adsorption de H_2S provient uniquement de la phase supportée. Les expériences avec ou sans passivation du support par H_2O montrent que la présence du promoteur Co favorise la création de sites acides de Brönsted par adsorption de H_2S .

L'ensemble de ces expériences de co-adsorption H_2S/CO et H_2S/DMP constitue une preuve spectroscopique de la transformation sites CUS – sites acides de Brönsted par adsorption de H_2S , évoquée par ailleurs pour interpréter l'effet accélérateur de H_2S dans certaines réactions d'hydrotraitement (HDN, HDS du thiophène).

Les modifications des propriétés superficielles des catalyseurs par la présence de H_2S ont été suivies dans la réaction d'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène, spécifique des sites acides de Brönsted faibles. En l'absence d'hydrogène, les catalyseurs sulfures se désactivent très rapidement. Néanmoins, les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus à partir de l'adsorption de 2,6-diméthylpyridine. En effet, la mesure de l'activité initiale de catalyseurs sulfures supportés sur alumine ou sur silice confirme la présence de sites acides de Brönsted sur la phase sulfure et la création de sites supplémentaires en présence de H_2S . Au cours de la réaction, la spectroscopie IR met en évidence l'interaction du réactif avec la surface du catalyseur ainsi que la formation de

plusieurs espèces (composés éthyléniques, espèces carboxylates ...) qui apparaissent au cours de la désactivation. Cependant, aucune relation directe entre la présence de ces espèces et la vitesse de désactivation n'a pu être clairement mise en évidence.

Enfin, nous avons pu montrer la mobilité de certaines espèces de surface. Sur les catalyseurs sulfures, la dissociation de l'hydrogène sur la phase sulfure est suivie d'une migration des espèces dissociées vers le support. Ce phénomène d'épandage semble accéléré par la présence de H_2O ou de H_2S .

Finalement, cette étude a permis de montrer la versatilité de la nature et du nombre de sites superficiels ainsi que la mobilité de certaines espèces de surface. Bien que ce travail ait pu mettre en évidence certaines difficultés d'extrapolation des données spectroscopiques aux données catalytiques, il confirme l'importance de caractériser les espèces de surface dans des conditions plus proches des conditions de fonctionnement.

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

ANNEXE I

METHODES EXPERIMENTALES

Catalyseurs

L'origine des différents catalyseurs étudiés (oxydes métalliques, sulfures et zéolithes), leurs caractéristiques ainsi que les modes de traitements utilisés sont présentés dans le texte des chapitres correspondants.

Produits

N₂, He, H₂, CO et D₂ sont des gaz fournis par Air Liquide. Ils sont séchés par passage dans un piège rempli de tamis moléculaire (3A) refroidi à la température de l'azote liquide (77 K).

H₂S, également fourni par Air Liquide, est séché par passage dans un piège rempli de tamis moléculaire 3A. Dans le cas des expériences de spectroscopie IR en mode statique, ce gaz est en outre purifié par distillation à basse température (77–160 K).

Les produits liquides utilisés, 2,6-diméthylpyridine et 3,3-diméthylbut-1-ène sont des produits commerciaux purs séchés sur tamis moléculaire 3A avant utilisation.

Spectroscopie infrarouge en mode statique.

Le système utilisé est composé de trois parties principales décrites ci-dessous :

- une cellule infrarouge
- un bâti à vide permettant l'introduction des gaz ou la mise sous vide du catalyseur
- un spectromètre infrarouge.

Cellules infrarouges

La cellule infrarouge utilisée pour les études d'adsorption à température ambiante est présentée sur la figure 1a. Elle est constituée de deux parties assemblées par un raccord muni d'un joint torique « Viton ».

La partie inférieure en quartz comporte un four permettant le traitement de l'échantillon à haute température. Les deux fenêtres de KBr sont collées au quartz par de l'Araldite et permettent le passage du faisceau IR pour l'acquisition du spectre.

La partie supérieure en Pyrex comporte un petit volume étalonné V_E (ca. 1,5 cm³) permettant l'introduction de quantités connues de gaz ainsi qu'une vanne connectée au bâti permettant l'introduction d'une pression à l'équilibre d'un gaz ou l'évacuation de la cellule sous

vide primaire (10^{-2} - 10^{-3} Torr) ou secondaire (10^{-3} à 10^{-6} Torr). La pression régnant à l'intérieur de la cellule est contrôlée à l'aide d'une jauge « Membranovac » connectée à la cellule.

Le porte-pastille en quartz permet de placer la pastille soit en position haute dans le four pour les traitements à haute température (le porte pastille est maintenu dans cette position par un barreau aimanté), soit en position basse pour l'enregistrement des spectres.

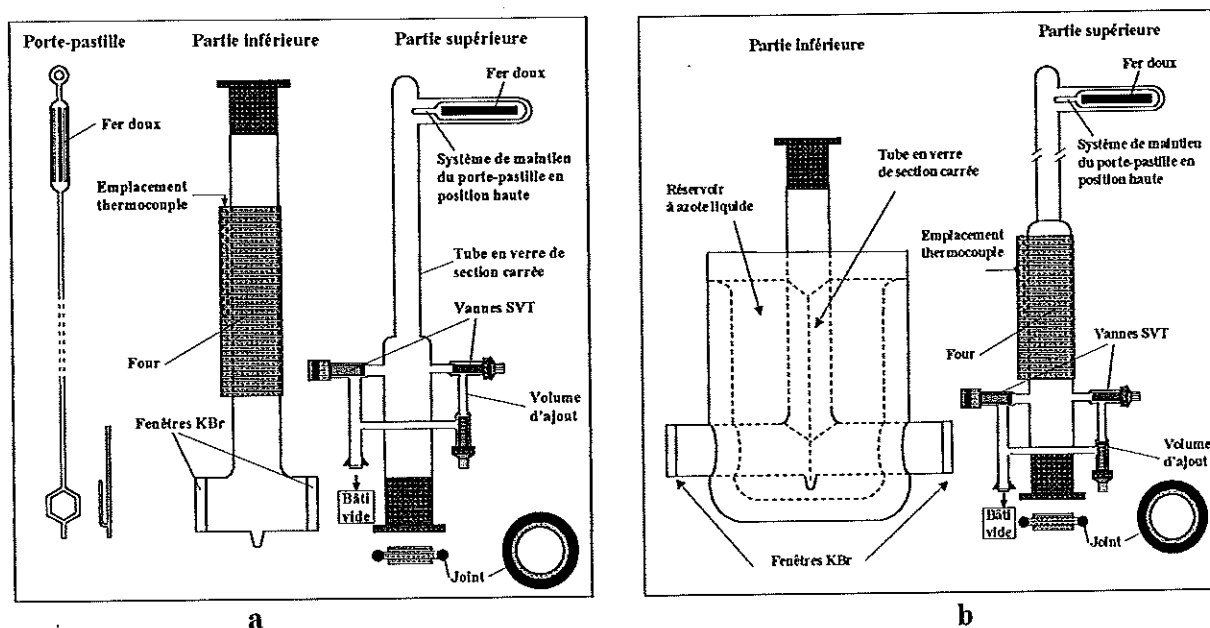


Figure 1 : Cellules Infrarouge. a Cellule statique ; b Cellule statique « Basses Températures ».

La cellule utilisée pour les mesures à basse température est représentée sur la figure 1b. Elle est construite sur le même principe. Elle comporte dans sa partie inférieure un vase de type Dewar permettant d'abaisser la température de l'échantillon en position basse à ca.100K.

Une cellule de conception différente à été utilisée dans le cadre de l'étude présentée dans le chapitre 2. On trouvera une description détaillée de cette cellule dans [M.A.Babaeva, D.S.Bystrov, A.Yu.Kovalgin, A.A.Tsyganenko, *J.Catal.*, **123**, 396 (1990)]. Cette cellule permet d'atteindre des températures sensiblement plus basses que la cellule décrite précédemment.

Le bâti à vide présenté sur la Figure 2 est constitué d'une pompe à palettes (vide primaire) et d'une pompe à diffusion d'huile (vide secondaire). Il est équipé de jauges de pression « Membranovac », permettant de mesurer la pression des gaz introduits et « Ionivac » permettant de mesurer le pression résiduelle sous vide secondaire.

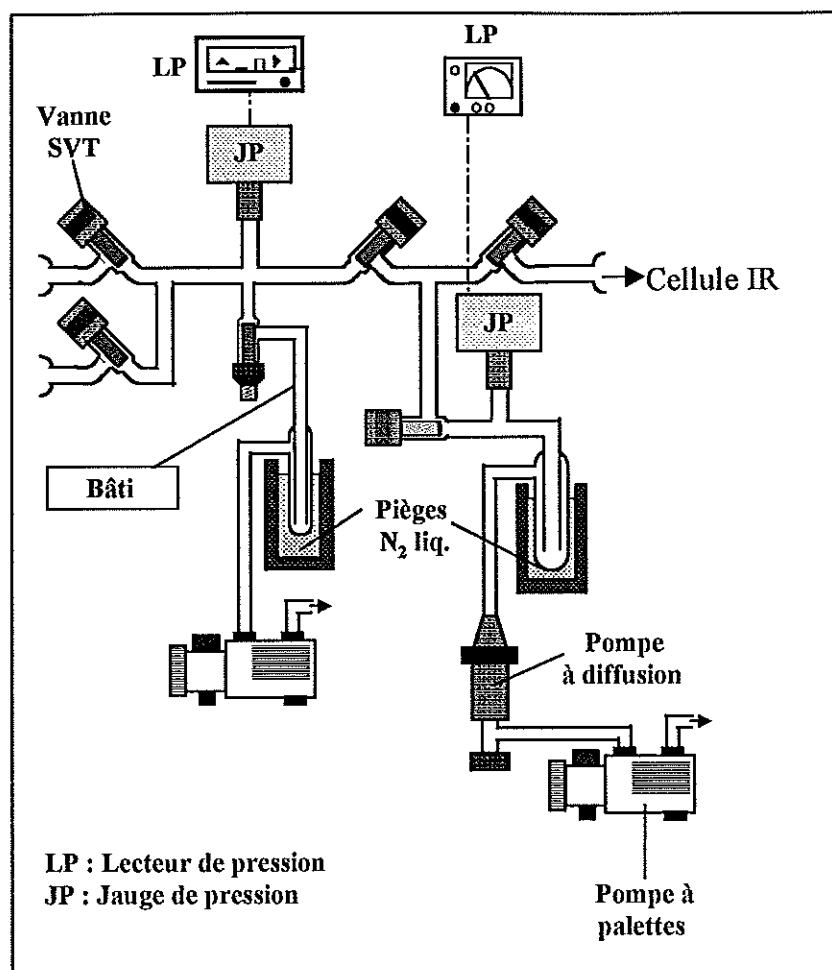


Figure 2 : Bâti à vide utilisé pour les expériences en mode statique.

Le spectromètre IR à transformée de Fourier utilisé est un appareil Nicolet Magna-IR, modèle 550. Il est relié à une station informatique équipée du logiciel OMNIC permettant le traitement numérique des spectres obtenus.

Spectroscopie infrarouge en mode dynamique, réactivité

a) Cellule-réacteur infrarouge

La cellule-réacteur infrarouge permettant l'enregistrement de spectres du catalyseur sous flux à haute température est représentée sur la Figure 3. Cette cellule a été conçue et développée au laboratoire [J.F. Joly, N. Zanier-Szydowski, S. Colin, S. Raatz, J. Saussey, J.C. Lavalley, *Catal. Today*, 9, 31 (1991)]. Les contraintes imposées par la procédure de sulfuration des catalyseurs nous ont amené à modifier sensiblement le système d'étanchéité de cette cellule.

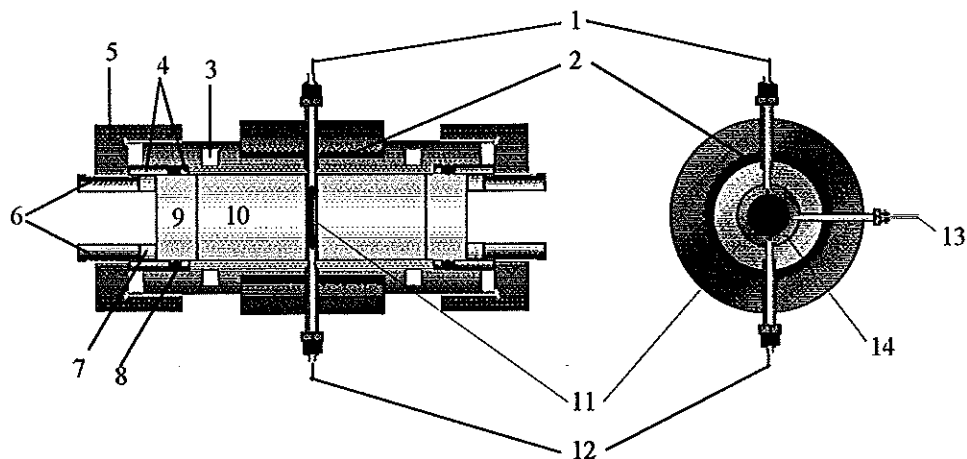


Figure 3 : Cellule IR-réacteur. Gauche : coupe longitudinale ; droite : coupe transversale.
 1 entrée des gaz – 2 four – 3 circuit de refroidissement – 4 coupelle et fouloir en acier inoxydable – 5 écrou en laiton – 6 écrou en acier inoxydable – 7 bague de PTFE – 8 joint Kalrez et bagues anti-extrusion en PTFE – 9 fenêtres en CaF_2 – 10 tiges de KBr – 11 porte échantillon en acier inoxydable – 12 sortie des gaz – 13 thermocouple – 14 pastille d'échantillon.

Le corps de la cellule est constitué d'un tube d'acier inoxydable. L'étanchéité de la cellule est assurée à ses deux extrémités par deux joints toriques en Kalrez insérés entre deux joints anti-extrusion en PTFE (8). Ces joints sont insérés entre une coupelle et un fouloir en acier inoxydable (4) d'une part et les fenêtres de CaF_2 (9) et le corps de la cellule d'autre part. La compression du joint Kalrez est réalisée par la pression exercée par l'écrou en laiton (5) sur le fouloir (4). Un circuit de refroidissement par air (3) permet de maintenir le joint en deçà de sa température maximale de fonctionnement (250°C).

Le serrage des fenêtres en CaF_2 est assuré par les bagues en PTFE (7) et la pression exercée par l'écrou en acier (6). Les tiges de KBr (10) placées entre les fenêtres de CaF_2 et le porte-échantillon (11) permettent de minimiser le volume mort du réacteur (ca. $0,12 \text{ cm}^3$). Le thermocouple (13) dont l'extrémité est située dans le porte-échantillon (11) permet un contrôle précis de la température de l'échantillon.

Cette cellule peut fonctionner de 25 à 400°C , jusqu'à une pression de 20 bars.

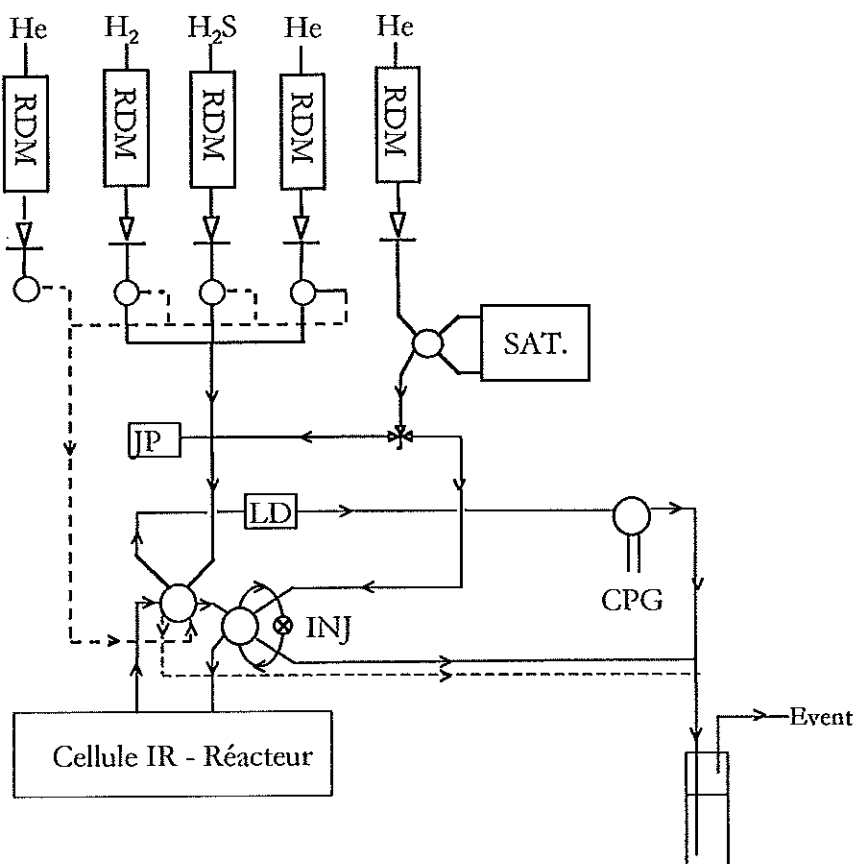
b) Réacteur

Le réacteur en Pyrex est conçu pour mesurer des conversions en régime dynamique. Le catalyseur est déposé sur un verre fritté dans une chambre réactionnelle de 10 mm de diamètre, le flux de réactifs est ascendant. Une gaine thermocouple permet de contrôler la température au niveau du catalyseur.

c) Montage expérimental

La cellule-réacteur infrarouge ou le réacteur en Pyrex sont insérés dans le montage présenté sur la figure ci-dessous.

Les débits gazeux sont réglés par des contrôleurs de débit massique (RDM). Deux lignes distinctes permettent de mettre le catalyseur en contact avec une phase gazeuse. La ligne « activation » est réservée au traitement du catalyseur par H_2 , H_2S ou He. La ligne « réaction » est utilisée pour l'injection de molécules sondes ou de réactifs. Cette voie est équipée d'un saturateur (SAT) et d'une boucle d'injection (INJ), éventuellement munie d'un septum. Elle permet ainsi l'introduction de produits gazeux ou liquides en quantités déterminées (pulses) ou en flux sur le catalyseur. L'ensemble de la ligne est chauffé ($175^\circ C$ au maximum) pour éviter la condensation éventuelle de produits ou de réactifs. Cette ligne est en outre équipée d'une jauge de pression (JP) et d'un limiteur de débit (LD), permettant éventuellement de sulfurer le catalyseur ou de réaliser une réaction sous une pression de 20 bars. Un chromatographe Varian star 3400 cx situé en aval du réacteur permet l'analyse en ligne du mélange avant ou après réaction. Les effluents sont finalement évacués vers une hotte aspirante après barbotage dans une solution de soude concentrée.



Protocoles opératoires

a) Conditionnement du catalyseur

Les catalyseurs étudiés par spectroscopie infrarouge sont broyés dans un mortier puis pressés sous forme d'une pastille (2 cm^3) de 10 à 15 mg qui est par la suite placée dans la cellule infrarouge.

Les catalyseurs testés dans le réacteur en Pyrex sont broyés à granulométrie comprise entre 0,25 et 0,31 mm. Les masses de catalyseur utilisées varient entre 10 et 30 mg selon la conversion initiale.

b) Sulfuration et prétraitement

Statique.

Pour les études en mode statique, le catalyseur est préalablement chauffé sous vide jusqu'à la température de sulfuration souhaitée (généralement 400°C) à raison de ca. $8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Une fois cette température atteinte, trois sulfurations statiques sont réalisées en mettant le catalyseur au contact de 80 Torr d'un mélange $\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}$ (15 % vol.) à la température de sulfuration pendant 1 heure, 12 heures et 2 heures. Chaque sulfuration est suivie par une évacuation sous vide secondaire à la même température (jusqu'à 10^{-5} Torr environ), la dernière évacuation est prolongée jusqu'à atteindre une pression résiduelle de 5.10^{-6} Torr. Le catalyseur est finalement ramené à température ambiante.

Les catalyseurs sulfurés par cette méthode présentent généralement un rapport S/Mo déterminé par analyse élémentaire légèrement supérieur à 2.

Dynamique

Dans la cellule IR-réacteur ou dans le réacteur en Pyrex, la sulfuration est réalisée en mode dynamique, sous un flux gazeux sous pression atmosphérique de $30 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ d'un mélange $\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}$ (15 % vol.). La température est élevée de 25 à 400°C à raison de $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ jusqu'à 400°C puis maintenue à cette température durant 2,5 heures. Ce traitement de sulfuration est généralement suivi d'un balayage du catalyseur par un flux d'hélium ($30 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$) durant une heure à la même température. La température du réacteur est finalement abaissée à la température d'adsorption ou de réaction désirée à raison de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Les catalyseurs sulfurés par cette méthode présentent un rapport S/Mo similaire aux catalyseurs sulfurés en mode statique.

a) Adsorption de molécules sondes

En mode statique, l'adsorption de molécules sondes est réalisée à température ambiante ou à basse température sur les échantillons activés, soit par ajouts successifs, soit à saturation par l'introduction d'une pression à l'équilibre dans la cellule. La désorption est réalisée par mise sous vide du catalyseur à la température désirée.

En mode dynamique, l'adsorption de la 2,6-diméthylpyridine est réalisée en injectant un volume de 0,5 µl de liquide par la boucle d'injection dans un flux gazeux, He ou He/H₂S dont le débit est de 50 cm³.min⁻¹. Les expériences en présence de faibles quantités d'eau dans le flux sont réalisées en utilisant de l'hélium non séché sur tamis moléculaire. Dans ces conditions, la quantité d'eau présente dans le flux peut être estimée à ca.20 ppm en volume et la quantité d'eau moléculairement adsorbée sur le catalyseur, mesurée par spectroscopie IR est reproductible.

b) Isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène

Le 3,3-diméthylbut-1-ène (3,3-DMB1) est injecté dans le saturateur maintenu à une température de 0°C. Il est entraîné dans la phase gazeuse par un flux d'He puis dilué dans le flux He/H₂S de la ligne « réaction ». Le flux de réaction ainsi établi traverse le réacteur.

Les produits de réaction et le 3,3-DMB1 non converti sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire HP KCl/Al₂O₃, 50 m x 0,32 mm x 0,25 µm, 200°C, débit d'hélium 5 cm³.min⁻¹). La détection est assurée par un système à ionisation de flamme (FID). Dans ces conditions, l'élution des trois isomères est réalisée en 4 minutes environs, permettant ainsi une analyse toutes le cinq minutes.

Calcul de la vitesse de réaction.

Le taux de conversion du 3,3-DMB1 est calculé à partir des aires des pics correspondants aux trois isomères (les facteurs de sensibilité du détecteur sont les mêmes pour ces trois composés) :

$$X = \frac{A_{3,3\text{-DMB1}}}{A_{3,3\text{-DMB1}} + A_{2,3\text{-DMB1}} + A_{2,3\text{-DMB2}}}$$

La vitesse de disparition du 3,3-DMB1 en mmol.h⁻¹.g⁻¹ dans des conditions différentielles est calculée selon la relation :

$$r = X \cdot \frac{F_0}{m}$$

avec F₀, débit molaire de 3,3-DMB1 en mmol.h⁻¹ et m, masse du catalyseur en g.

C
C
O
O
O
O
O
O
C
C
C

ANNEXE II

**Etude cinétique de l'isomérisation du 3,3-diméthylbut-1-ène sur
alumine à 250°C.**

A) CATALYSEUR, MODE OPERATOIRE

Les caractéristiques de l'alumine utilisée sont données dans le chapitre 4.

Les conditions opératoires sont détaillées dans l'annexe II. L'étude est effectuée à 250°C dans un microréacteur en verre sur 15 mg de catalyseur environ. Les mesures de vitesse de réaction sont réalisées à faible conversion (moins de 20%).

La vitesse de réaction est définie par :

$$r = \frac{X \cdot F_0}{m}$$

avec :

X : conversion du 3,3-diméthylbut-1-ène

F₀ : débit molaire du 33DMB1 en mmol.h⁻¹

m: masse de catalyseur g.

B) STABILITE DU CATALYSEUR ET REPRODUCTIBILITE

L'activité de Al₂O₃ en isomérisation est stable après deux heures de réaction. L'absence de désactivation au cours d'une expérience est vérifiée par un point retour. La reproductibilité des mesures de vitesse est de 10% .

Les seuls produits détectés sont le 3,3-diméthyl-but-1-ène (33DMB1), le 2,3-diméthyl-but-2-ène (23DMB1) et le 2,3-diméthyl-but-2-ène (23DMB2).

C) EFFET DE LA PRESSION DU 3,3 DIMETHYL-BUT-1-ENE

L'effet de la pression du 33DMB1 a été étudié pour trois pressions de H₂S différentes (P_S= 0 Torr, 72 Torr et 360 Torr). La figure AII-1 représente l'évolution de la vitesse mesurée en fonction de la pression partielle de 3,3-diméthylbut-1-ène : quelle que soit la pression de H₂S, la vitesse de réaction augmente avec la pression de 33DMB1

La figure AII-2 représente l'inverse de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la pression de 33DMB1.

Nous obtenons des droites. Ce comportement indique que la vitesse de réaction en fonction de la pression de 33DMB1 obéit à une loi de Langmuir-Hinshelwood. L'effet de la pression du butène peut se modéliser, quelque soit la pression de H₂S, par un terme du type :

$$\frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B}$$

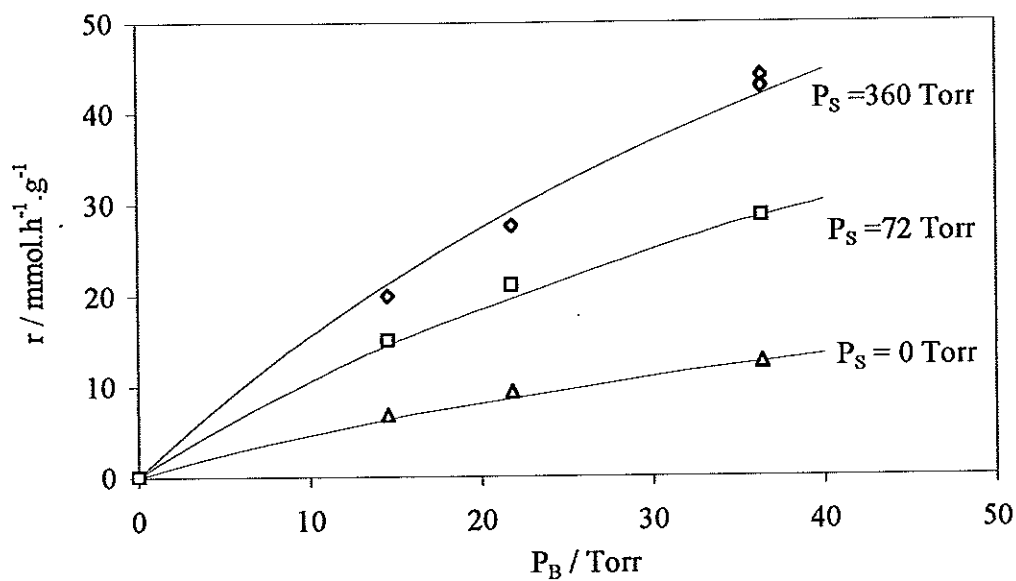


Figure AII-1 : Effet de la pression du 33DMB1 sur la vitesse d'isomérisation pour trois pressions de H₂S (P_S) différentes.

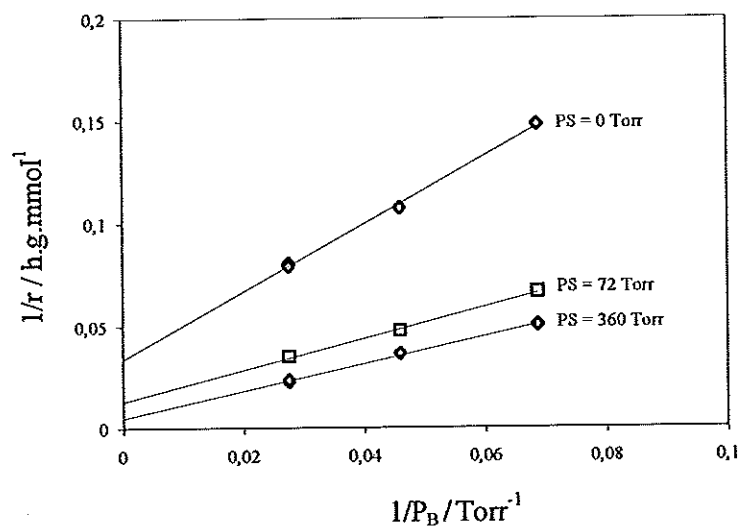


Figure AII-2 : Effet de la pression du 33DMB1 sur la vitesse d'isomérisation pour trois pressions de H₂S (P_S) différentes.

D) EFFET DE LA PRESSION DE H₂S

L'effet de la pression de H₂S a été étudié pour trois pressions de 33DMB1 différentes ($P_B = 15$ Torr, 22 Torr et 36 Torr). La figure AII-3 représente l'évolution de la vitesse mesurée en fonction de la pression partielle de H₂S.

Dans la gamme de pression étudiée, H₂S a toujours un effet accélérateur sur la vitesse de réaction. Ceci indique qu'aucune adsorption compétitive n'a lieu entre H₂S et le 33DMB1 sur les sites actifs en isomérisation du 33DMB1 (sites acides de Brönsted).

L'effet accélérateur de H₂S pour une pression de 33DMB1 donnée se mesure par la différence :

$$\Delta r = r_s - r_0$$

où r_0 est la vitesse mesurée en l'absence de H₂S et r_s est la vitesse mesurée en présence de H₂S. Cet effet accélérateur semble obéir à une loi de type Langmuir-Hinshelwood.

Pour le vérifier, nous linéarisons $\Delta r = f(P_S)$. La figure AII-4 représente l'inverse de Δr en fonction de l'inverse de la pression de H₂S pour une pression de 33DMB1 constante (36 Torr).

La droite obtenue montre que l'effet de la pression de H₂S sur la vitesse de réaction peut, pour une pression de 33DMB1 donnée, être modélisée par un terme du type :

$$\frac{b_s P_S}{1 + b_s P_S}$$

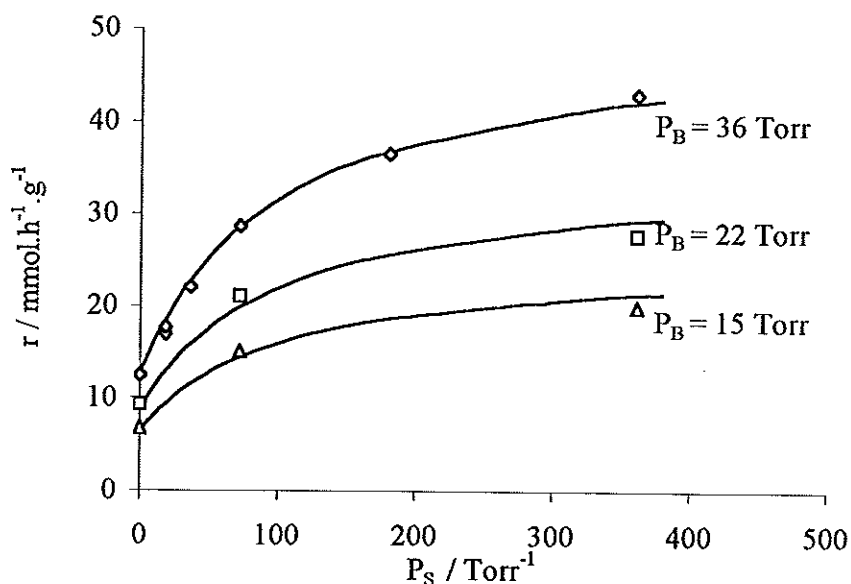


Figure AII-3 : Effet de la pression du H₂S sur la vitesse d'isomérisation pour trois pressions de 33DMB1 différentes.

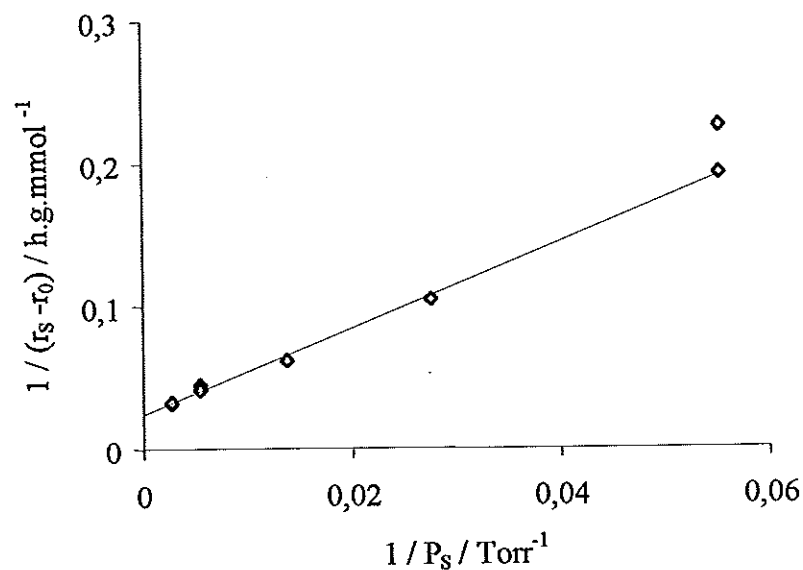


Figure AII-4 : Effet de la pression de H_2S sur la vitesse d'isomérisation pour une pression de 33DMB1 de 36 Torr.

E) SELECTIVITE

Les deux isomères sont formés par deux voies parallèles, comme mis en évidence dans le chapitre 4. Ce résultat est bon accord avec le mécanisme proposé dans la littérature. L'étape limitante est le déplacement du groupement méthyle. Le départ du proton est facile et très rapide (schéma AII-1).

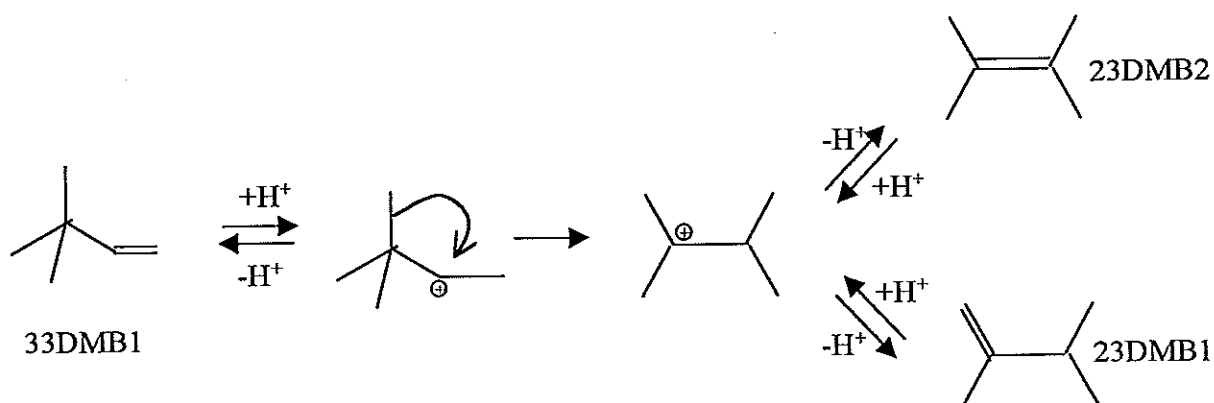
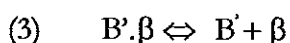
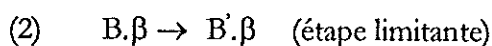
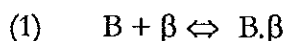


Schéma AII-1 : Mécanisme de l'isomérisation du 33DMB1.

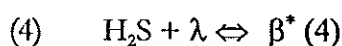
F) ETAPES ELEMENTAIRES

Compte tenu des évolutions présentées précédemment, les mécanismes mis en jeu lors de l'isomérisation du 33DMB1 en présence de H₂S peuvent être formellement décrits par les étapes élémentaires suivantes :

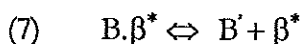
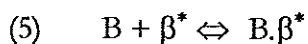
- Transformation du 33DMB1 (B) en ses isomères (B') sur les sites acides de Brönsted initiaux (β).



- Création de sites acides de Brönsted supplémentaires (β^*) par dissociation de H₂S sur une paire acide base de Lewis (λ). Ces sites sont *a priori* différents des sites initiaux (β) de l'alumine.



- Isomérisation du 33DMB1 sur les sites acides de Brönsted créés par H₂S.



G) EQUATION DE VITESSE.

Selon ce schéma, la vitesse totale de réaction r peut être décrite par la somme de deux termes.

$$r = r_{\beta} + r_{\beta^*} \quad (\text{Éq. 1})$$

avec :

r_{β} : vitesse de réaction sur les sites acides de Brönsted initiaux (étape 2)

r_{β^*} : vitesse de réaction sur les sites acides de Brönsted créés par H₂S (étape 6)

Puisque les vitesses sont mesurées à faible taux de conversion et qu'aucune adsorption compétitive n'est observée entre H₂S et le 33DMB1, cette vitesse s'exprime selon :

$$r_{\beta} = k_r \cdot L_{\beta} \cdot \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B} \quad (\text{Éq. 2})$$

avec :

k_r : Constante de réaction.

L_{β} : Nombre de sites acides de Brönsted initiaux.

b_B : Constante d'adsorption du 33DMB1 sur les sites acides de Brönsted initiaux.

De même, la vitesse r_{β^*} est donnée par :

$$r_{\beta^*} = k_r^* \cdot L_{\beta^*} \cdot \frac{b_B^* P_B}{1 + b_B^* P_B} \quad (\text{Éq. 3})$$

avec :

k_r^* : constante de réaction sur les sites acides de Brönsted créés

L_{β^*} : Nombre de sites acides de Brönsted créés.

b_B^* : constante d'adsorption du 33DMB1 sur les sites acides de Brönsted créés.

La quantité de sites acides de Brönsted L_{β^*} créés par adsorption de H₂S (étape 4) est donnée par :

$$L_{\beta^*} = L_{\lambda} \cdot \frac{b_s P_s}{1 + b_s P_s} \quad (\text{Éq. 4})$$

avec

L_{λ} : Nombre de paires acide-base de Lewis susceptibles de dissocier H₂S et de donner lieu à la protonation du 33DMB1.

b_s : constante d'adsorption de H₂S sur une paire acide base de Lewis en Torr⁻¹

Finalement, la vitesse totale de réaction s'exprime comme :

$$r = k_r \cdot L_\beta \cdot \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B} + k_r^* \cdot L_\lambda \cdot \frac{b_S P_S}{1 + b_S P_S} \cdot \frac{b_B^* P_B}{1 + b_B^* P_B} \quad (\text{Éq. 5})$$

L'exploitation de cette équation nécessite l'optimisation de cinq paramètres (b_B ; b_B^* ; b_S ; $k_r \cdot L_\beta$ et $k_r^* \cdot L_\lambda$)

Il est possible de simplifier cette équation en posant $b_B = b_B^*$ et $k_r = k_r^*$. Ceci revient à considérer que les sites acides créés par adsorption de H_2S sont équivalents aux sites acides initiaux.

L'équation de vitesse devient :

$$r = k_r (L_\beta + L_\lambda \cdot \frac{b_S P_S}{1 + b_S P_S}) \cdot \frac{b_B P_B}{1 + b_B P_B} \quad (\text{Éq. 6})$$

Dans ce cas, quatre paramètres restent à optimiser (b_B , b_S , $k_r L_\beta$ et $k_r L_\lambda$)

H) OPTIMISATION DES PARAMETRES

Les paramètres des équations 5 et 6 précédentes ont été optimisés par une méthode de régression non-linéaire.

La sélection de l'une des deux équations de vitesse se fait en comparant la variance donnée par :

$$\sigma^2 = \frac{\sum (r_{\text{calc}} - r_{\text{exp}})^2}{N - n}$$

où N représente le nombre de vitesses expérimentales (r_{exp}) et n représente le nombre de paramètres utilisés dans l'équation de vitesse (r_{calc}).

Les valeurs obtenues sont $\sigma^2 = 1,12$ et $\sigma^2 = 1,38$ pour les équations 5 et 6 respectivement. Ces valeurs étant très proches, on en déduit que l'équation 6 est suffisante pour représenter l'influence de la pression du 33DMB1 et de H_2S sur la vitesse de réaction. Ce dernier point est confirmé par la figure AII-5 qui représente la dispersion des vitesses calculées dans le cas de l'équation 5 (\diamond) et de l'équation 6 (\blacklozenge). Les paramètres optimisés de l'équation 6 sont données dans le tableau AIII-1 à titre indicatif.

Tableau AII-1 : paramètres optimisés de l'équation 6.

$k_r.L_\beta / \text{mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	41,3
$k_r.L_\lambda / \text{mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$	126,5
b_B / Torr^{-1}	$12,3.10^{-3}$
b_S / Torr^{-1}	$8,8.10^{-3}$

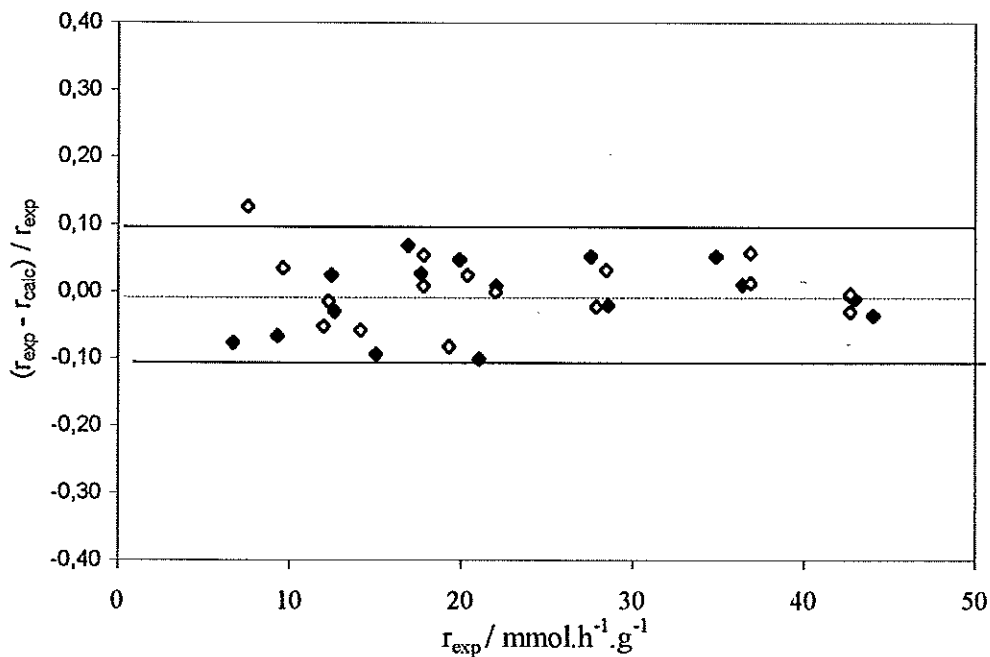


Figure AII-5 – Dispersion des vitesses calculées. (\diamond) Equation 5 ; (\blacklozenge) Equation 6.

I) DISCUSSION

La validité de l'équation 6 montre que dans la limite de l'incertitude expérimentale, nous ne pouvons pas distinguer l'acidité des sites acides de Brönsted initiaux de celle des sites acides de Brönsted créés par dissociation de H_2S sur l'alumine. Ce résultat est en très bon accord avec ce que nous avons observé par spectroscopie infrarouge : les sites acides de Brönsted créés par H_2S sont des groupements hydroxyles acides non distinguables des hydroxyles acides initialement présents sur Al_2O_3 (Chap. 3).

Le tableau AIII-1 montre que $k_r.L_\beta$ est très supérieur à $k_r.L_\lambda$. La valeur élevée de $k_r.L_\lambda$ reflète l'importance de l'effet accélérateur de H_2S sur la vitesse de réaction : en présence de

36 Torr de 33DMB1, cette vitesse est multipliée par 4 par l'ajout d'une pression de 360 Torr de H₂S (figure AIII-3).

Le rapport $\frac{k_r \cdot L_\lambda}{k_r \cdot L_\beta} = \frac{L_\lambda}{L_\beta}$ est *a priori* directement relié au degré de deshydroxylation de

l'alumine. Il devrait permettre de mesurer les quantités relatives de sites acides de Brönsted et de paires acide-base de Lewis susceptible de dissocier H₂S pour former un nouveau site acide de Brönsted.

La constante d'adsorption b_β est liée à la protonation du 33DMB1 sur un site acide de Brönsted. Elle pourrait permettre de déterminer la « force » de ces sites acides.

La constante d'adsorption b_s correspond à la formation d'un site acide de Brönsted par dissociation de H₂S sur une paire acide-base de Lewis. Elle est directement reliée aux propriétés acido-basiques des paires de Lewis initialement présentes à la surface (balance entre les « forces » du site acide et du site basique).

J) CONCLUSION

L'étude cinétique de l'isomérisation du 33DMB1 en présence de H₂S sur Al₂O₃ est en bon accord avec les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge.

L'équation de vitesse est particulièrement simple et les paramètres peuvent, *a priori*, être directement interprétés en termes de « nature, nombre et force » de sites d'adsorption. Cette équation pourrait donc constituer un outil cinétique tout a fait complémentaire de la spectroscopie infrarouge.

Faute de temps, nous n'avons pas pu étendre cette étude à d'autres systèmes catalytiques. Cependant, cette équation pourrait être directement applicable à l'étude des propriétés acido-basiques d'autres oxydes métalliques ou d'autres adsorbats (Chap. 2).



Annexe III

Adsorption de l'Acétonitrile à Haute Température dans les Zéolithes Acides

Introduction

Le travail présenté dans cette annexe constitue une nouvelle approche de la relation entre l'acidité des zéolithes, mesurée par l'adsorption de molécules sondes infrarouge, et l'activité catalytique. Initiée lors de mon DEA, cette étude a été publiée dans un numéro de Topics in Catalysis sur la superacidité, à l'invitation de J. Sommer et G. Olah.

Par adsorption de molécules sondes, à basse température à température ambiante, il est possible d'évaluer la force de l'interaction de molécules basiques avec les sites acides des catalyseurs solides. Les bases fortes, comme la pyridine, sont protonnées et la quantité d'espèce protonnée mesurée sur la surface donne des indications quantitatives sur l'acidité. Les bases faibles comme le monoxyde de carbone, renseignent sur la force des sites par celle de la liaison hydrogène qu'elles établissent avec le site acide.

L'acétonitrile (deutérié) est une sonde classique de l'acidité des solides. Il n'est normalement pas protonné par les catalyseurs acides, nécessitant presque un superacide pour passer le cap de la protonation. L'acétonitrile est utilisé pour mesurer la force des sites acides par le déplacement des bandes d'absorption $\nu(\text{OH})$ correspondant aux hydroxyles acides : l'importance du déplacement indique la force de la liaison hydrogène établie entre le site acide et la sonde basique. La position de la bande $\nu(\text{CN})$ est aussi utilisée, et une bande $\nu(\text{CN})$ particulière apparaît en cas de sites acides de Lewis. Nous avons mesuré la force des sites acides de quatre échantillons zéolithiques, par l'acétonitrile à température ambiante et par le monoxyde de carbone à 100 K. L'ordre obtenu par force décroissante des sites était le même pour les deux méthodes : HMOR > HY > HMF1 > HFER, en accord avec les résultats obtenus par adsorption de pyridine.

Alors que les mesures spectroscopiques effectuées avec ces trois molécules sondes concordent, l'activité en craquage de n-hexane de nos catalyseurs, mesurée dans les premiers instants (avant la désactivation), s'établit suivant l'ordre : HMOR >> HMF1 > HY. L'acidité mesurée en infrarouge par adsorption de molécules sondes ne peut donc être corrélée avec l'activité dont font preuve les sites acides forts du catalyseur en craquage d'alcane.

Une des premières raisons avancées en général pour justifier les désaccords entre l'activité et les résultats de caractérisation des catalyseurs est l'écart important entre les

conditions expérimentales de ces deux types de mesures. Pour nous rapprocher des conditions de réaction, nous avons étudié l'influence de la température sur l'adsorption de l'acétonitrile. Lors du chauffage de l'acétonitrile adsorbé sur une zéolithe, l'énergie apportée au système peut être suffisante pour que l'acétonitrile soit protonné. La protonation est indiquée par l'apparition d'une nouvelle bande $\nu(\text{CN})$.

Nous avons montré que la température à laquelle la protonation se produit sur une zéolithe n'est pas directement corrélée à l'acidité mesurée à température ambiante ou à basse température : l'ordre obtenu est HMOR (473 K) < HFER (525 K) < HMF1 (600 K) < HY (673 K).

La température de protonation semble être liée à la géométrie et à la taille des pores de la zéolithe. Il existe en revanche une relation entre température de protonation et activité des différentes zéolithes en craquage de n-hexane à 673 K. Cette nouvelle méthode semble permettre l'accès à l'influence du confinement sur l'acidité d'une zéolithe dans les conditions de réaction, c'est-à-dire à température élevée. L'acétonitrile est plus proche de la structure des réactifs de la pétrochimie que le monoxyde de carbone, et peut être employé dans des conditions plus proches de celles utilisées dans les réactions catalytiques.

Correlation between activity and acidity on zeolites: a high temperature infrared study of adsorbed acetonitrile

Frédéric Thibault-Starzyk*, Arnaud Travert, Jacques Saussey and Jean-Claude Lavalley

Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, CNRS–Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement, 6 Boulevard du Maréchal Juin, F-14050 Caen Cedex, France
E-mail: fts@ismra.unicaen.fr

The influence of the temperature on the protonation of acetonitrile by acidic zeolites was studied by infrared spectroscopy. Acidity at room or low temperature was not correlated with the protonation temperature, but the zeolitic structure played an important role. A new technique is presented for the study of the acidity of solids under reaction conditions. A good correlation was obtained in a series of various zeolites between the catalytic activity in the cracking of *n*-hexane and the protonation temperature of acetonitrile.

Keywords: solid acid catalysis, acidity, in-situ infrared spectroscopy, acetonitrile, *n*-hexane cracking

1. Introduction

The final aim for the characterization of the acidity of solids is the understanding of catalytic reactions. A precise and accurate description of the acidity of a solid (i.e., number, strength and environment of the sites) should allow a correlation to be made with the catalytic activity, if not a forecast. Many disagreements exist, though, among the various characterization methods and between these and measurements of catalytic activity. The understanding of the acidity of solids is an issue that still persists, particularly in the field of zeolite chemistry, where the micropores can play a role through confinement or steric effects (superacidity has not been given a satisfactory definition for solids up to now). Some catalytic measurements lead to the hypothesis that H-ZSM5 zeolite could have superacid properties, but studies by adsorption of probe molecules have not been able to confirm this result.

Infrared spectroscopy of adsorbed probe molecules is a technique of choice for the study of acid sites in solids [1]. This spectroscopy allows the observation of modifications arising on the surface of the solid, in the micropores of zeolites, particularly for the Brønsted acidic hydroxyls. It also allows modifications in the probe molecule to be monitored upon adsorption. The main drawback of probe molecules is that they are mostly used in conditions (e.g., temperature) not representative of the reaction of interest. This could partly explain the discrepancy between infrared studies and catalytic measurements.

In this paper we present the characterization of the acidity of various types of zeolites, by probing their interaction with carbon monoxide (low temperature measurements) and acetonitrile (high temperature measurements: 298–673 K). Results were correlated with *n*-hexane cracking at 673 K.

* To whom correspondence should be addressed.

2. Experimental part

2.1. Samples

Four zeolitic samples were studied.

H-MOR is a mordenite from “La Grande Paroisse”, treated in the presence of water vapor at 810 K, and washed with nitric acid (1 N). The resulting Si/Al^{IV} is 10.4.

H-Y was synthesized at the Institut Français du Pétrole, exchanged by NH₄⁺ down to 280 ppm Na⁺, and dealuminated by isomorphic substitution. It contained almost no extraframework aluminum and had a Si/Al^{IV} ratio of 5.5.

H-MFI was synthesized at the “Laboratoire des Matériaux Minéraux” in Mulhouse, in fluoride medium, and further exchanged with NH₄⁺ ions. No extra framework aluminum was detected by ²⁷Al NMR, and the Si/Al^{IV} ratio was 10.8.

H-FER was also synthesized in fluoride medium at the “Laboratoire des Matériaux Minéraux” in Mulhouse (France), and exchanged with NH₄⁺ ions. The resulting Na content was below 50 ppm and the Si/Al^{IV} ratio 13.8.

2.2. Infrared spectroscopy

Infrared spectra (128 scans) were recorded with a Nicolet Magna 750 II spectrometer, with a MCT detector, with a resolution of 2 cm⁻¹, the Happ–Genzel apodization function was used. Influence of atmospheric CO₂ was minimized by flushing the spectrometer with dry nitrogen.

Infrared spectra of adsorbed carbon monoxide were recorded in a quartz low pressure–low temperature transmission cell. The catalyst (15 mg self-supporting wafer, 2 cm in diameter) was activated at 725 K (heating rate 1 K min⁻¹ under 10⁻⁴ Pa). CO was adsorbed at low temperature (100 K) at an equilibrium pressure of 20 mbar.

Infrared spectra of adsorbed acetonitrile were recorded in a low pressure catalytic diffuse reflectance cell from

SpectraTech. The catalyst (25 mg in the sample cup) was activated 2 h at 10^{-4} Pa or under dry nitrogen flow at 725 K (heating 1 K min^{-1}), and thereafter cooled down to 295 K at 5 K min^{-1} . After activation, deuterated acetonitrile (130 Pa) was introduced in the cell at 325 K, the cell was then closed, heated at 5 K min^{-1} up to 725 K and subsequently cooled down to 325 K at the same speed. Infrared spectra were recorded in-situ.

2.3. *n*-Hexane cracking

The experimental procedure has already been described [2]. The reactivity measurements were done in an infrared-micro reactor cell. The catalyst was used as a self-supporting wafer (16 mm in diameter, ca. 0.2 mm thick and 15 mg). The hydrocarbon was used at 0.06 bar partial pressure in nitrogen at a weight hourly space velocity (WHSV) of 4 or 40 h^{-1} . GC analysis was performed on a PLOT column, stationary phase $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$.

3. Results and discussion

3.1. Infrared spectra of solids in the absence of probe molecules, influence of the temperature

For each of the studied catalysts, a first group of bands can be seen in the spectral region between 3500 and 3800 cm^{-1} (figure 1). The band situated around 3750 cm^{-1} corresponds to the $\nu(\text{OH})$ of the silanol groups, the bands at lower wavenumber correspond to the vibrations of the bridged hydroxyls (Si–OH–Al), the Brønsted acid sites. Mordenite presents two different types of acidic hydroxyls, depending on their localization in the micropores (figure 1(a)): the hydroxy groups situated in the main channels

lead to a band at 3604 cm^{-1} , while the hydroxyls in the side pockets are visible in the spectrum under the form of a shoulder at 3585 cm^{-1} [3]. In the spectrum of the Y zeolite (figure 1(b)), the two bands at 3552 and 3632 cm^{-1} are usually denoted as LF (low frequency) and HF (high frequency). The Y zeolite contained a very small amount of silanol groups, as shown by the weak intensity of the corresponding band. We chose not to use a sample of zeolite Y presenting the band at 3600 cm^{-1} , because the corresponding hydroxyl exhibits very peculiar properties, and is linked to the existence of extraframework phase. In the spectra of H-MFI and H-FER, the bridged hydroxyls appeared under the form of a single band located at 3611 and 3599 cm^{-1} , respectively. These zeolites also presented some silanol groups.

The bands appearing below 2000 cm^{-1} are combinations of vibrations of the zeolitic structure. The infrared technique employed was diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFTS), which does not allow a simple interpretation of the spectral region below 1500 cm^{-1} .

Upon heating of the solids, the infrared absorption bands are shifted towards lower wavenumbers, thus following a general mechanism. The bands corresponding to the hydroxyls are shifted 15 cm^{-1} lower when heating from 300 to 725 K. This phenomenon had sometimes been attributed to an increase of the acid strength of the hydroxyls upon heating, but this interpretation makes no allowance for the shift of all the other bands in the spectrum which do not correspond to acidic groups. Such a shift is a general fact linked to the influence of the temperature on a crystalline framework and to the anharmonicity of the vibrations. Upon cooling, the bands are shifted towards higher wavenumbers.

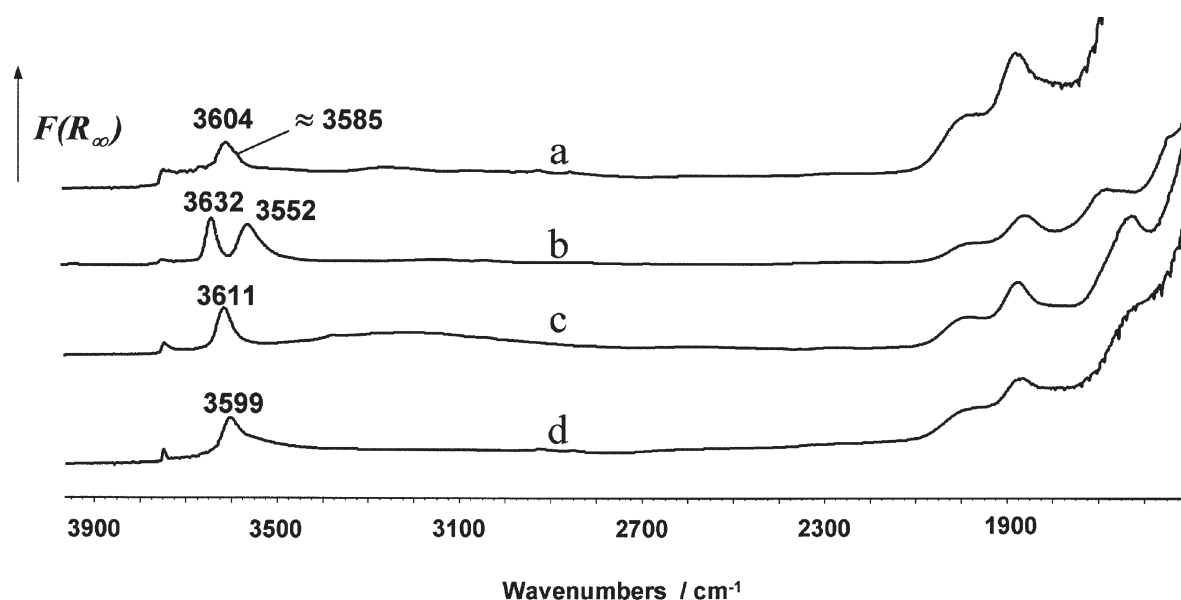


Figure 1. Diffuse reflectance infrared spectra of the activated zeolites. (a) H-MOR; (b) H-Y; (c) H-MFI; (d) H-FER. $F(R_{\infty})$: Kubelka–Munk remission function. The spectra are not on a common scale because of the non-quantitative aspects of diffuse reflectance from one sample to the other.

3.2. Adsorption of probe molecules

Carbon monoxide (CO) is a probe molecule used routinely. It has often been described as the ideal probe for the study of the acidity by infrared spectroscopy [1], because of the detailed characterization it provides and because of its small size allowing it to reach most of the sites. Adsorption of CO is performed at low temperature (100 K). Being a very weak base, CO forms hydrogen bonds with the various acidic hydroxyls of solids and zeolites. The red shift $\Delta\nu\text{OH}$ of the $\nu(\text{OH})$ vibration upon adsorption of CO is correlated to the strength of the interaction between the site and the probe, and thus to the strength of the acid site. At the same time, $\nu(\text{CO})$ is shifted from the position of the band in the gas phase towards higher wavenumbers and $\Delta\nu\text{CO}$ is also correlated to the strength of the acidic sites. The more acidic sites are preferentially affected by CO, and successive adsorption of small doses of CO allows a ranking of the strength of the various sites.

Besides CO, pyridine is the probe used most often. It can discriminate Brønsted acid sites, giving rise to protonated species, from Lewis sites, interacting with the probe via a coordination bond. Pyridine is too strong a base to differentiate heterogeneous Brønsted acid sites. Temperature programmed desorption of protonated species is the only way to study the strength of the sites using pyridine, but the results often suffer from diffusion problems that prevent their direct use. Acetonitrile is not used very often, but it is a probe with medium basicity that can interact with Brønsted sites to form, depending on the strength of the site, protonated species or species strongly bound via a hydrogen bond. The pK_a of CH_3CNH^+ is -11.8 , and protonation of acetonitrile only takes place with acids ap-

proaching the limit of superacidity. CD_3CN is generally used in place of CH_3CN because the latter molecule displays in the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ region, used to characterize the acidity, not only one but two bands. This is due to a Fermi resonance between the fundamental $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vibration and the combination $\delta_s(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{C})$. This interaction does not exist in the case of CD_3CN , which presents in the liquid state only one $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band at 2263 cm^{-1} .

3.3. Adsorption of CO

Figure 2 shows the difference spectra between the results obtained after and before adsorption of CO at 100 K on the four samples. The two different hydroxyls of mordenite were affected (figure 2(a)), the $\Delta\nu\text{OH}$ shift was 338 cm^{-1} (relative to the activated material) but, partly due to the very low extinction coefficients of the OH bands on this catalyst, it was not possible to differentiate the two $\Delta\nu\text{OH}$ for the two different sites. The $\nu(\text{CO})$ vibration bands were more easily resolved, and the hydroxyls in the main channels of the zeolite lead to a $\nu(\text{CO})$ band at 2176 cm^{-1} . These hydroxyls were found to be more acidic than those from the side pockets, which correspond to a $\nu(\text{CO})$ band at 2169 cm^{-1} , as we checked by successive introduction of small doses of CO. CO interacted differently with the two types of hydroxyls of the Y zeolite (figure 2(b)). The HF sites, more acidic, were first affected, leading to a $\Delta\nu\text{OH}$ of 305 cm^{-1} , and a $\nu(\text{CO})$ band at 2176 cm^{-1} . The LF sites were nearly not affected. The MFI zeolite presented weaker sites than the Y zeolite since $\Delta\nu\text{OH}$ was 301 cm^{-1} and $\nu(\text{CO})$ showed up at 2174 cm^{-1} (figure 2c). The hydroxy groups of H-FER zeolite presented the weaker acid strength with respect to CO, with $\Delta\nu\text{OH} = 296\text{ cm}^{-1}$, and $\nu(\text{CO})$ at

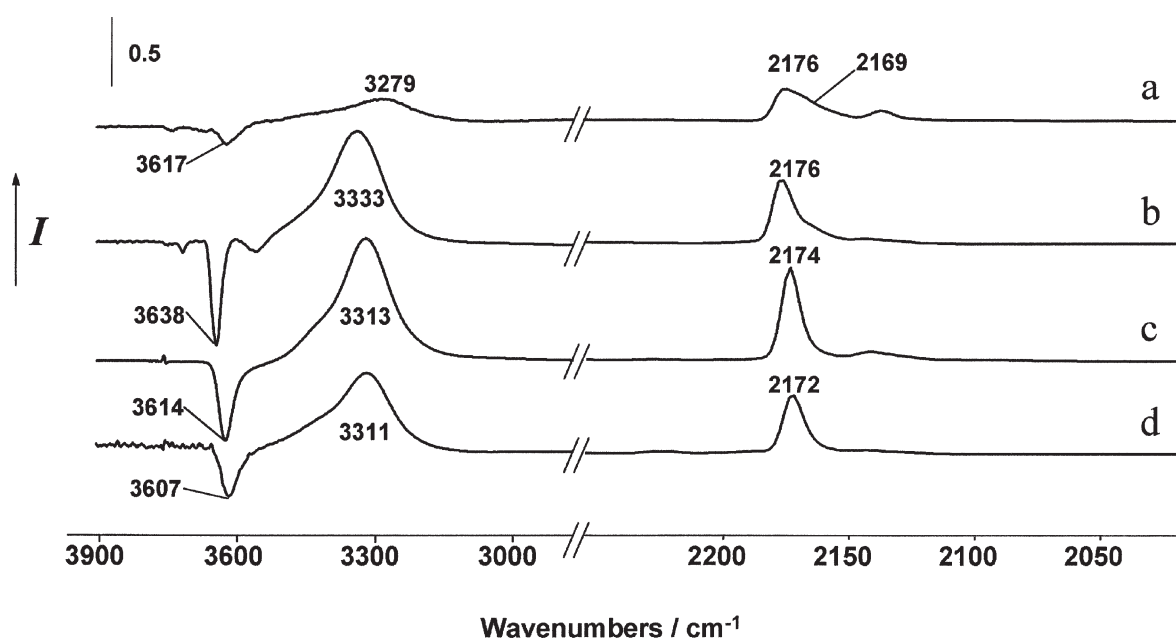
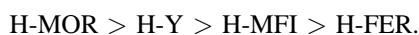


Figure 2. Infrared transmission difference spectra of CO adsorbed on zeolites at 100 K, corresponding to 5 mg cm^{-2} of catalyst. The amount of CO was adjusted to reach the saturation of the Brønsted acid sites. (a) H-MOR; (b) H-Y; (c) H-MFI; (d) H-FER. I : Absorbance.

2172 cm^{-1} (figure 2(d)). Vis-à-vis CO at low temperature, the decreasing acidity ranking was thus



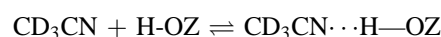
3.4. Adsorption of perdeuterated acetonitrile

Upon formation of a hydrogen bond on a solid acid, the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ vibration is shifted from 2263 cm^{-1} in the liquid phase to ca. 2300 cm^{-1} . The spectrum then shows three very broad bands around 2900, 2400 and 1700 cm^{-1} , corresponding to a very broad $\nu(\text{OH})$ band with two Evan's windows because of the overtones $2\delta(\text{OH})$ and $2\gamma(\text{OH})$ [4]. This pattern disappears upon protonation of acetonitrile and the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band is then shifted to ca. 2320 cm^{-1} . It should be noted that this band is approximately at the same position as the one observed when CD_3CN is in interaction with strong Lewis sites, which raises difficulties for the interpretation when the two types of sites are present.

We adsorbed deuterated acetonitrile on the samples at 300 K (figure 3). More basic than CO, acetonitrile reached all the zeolitic hydroxyls. The shift $\Delta\nu\text{OH}$ was difficult to measure because of the Evans windows cutting the $\nu(\text{OH})$ into several separate broad bands. Interaction of the two separate hydroxyls of mordenite or Y zeolite with CD_3CN did not give rise to separate $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ bands. The position of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band did not change noticeably from one sample to the other (2298 cm^{-1}), but the amount of Lewis acid sites was important in the case of mordenite and in a lesser extent in the case of ferrierite, as was verified by the adsorption of pyridine. The acidity ranking with acetonitrile at room temperature was difficult to establish, it was mainly in agreement with that obtained with CO at low temperature.

3.5. Influence of the temperature: acidity scale in reaction conditions

Figure 4 shows the infrared spectra observed upon heating deuterated acetonitrile adsorbed on H-FER. Several phenomena were observed simultaneously on the zeolite, which lead to complex modifications in the spectra. First, the intensity of the free hydroxyls increased when the temperature increased. This can be explained by the partial desorption of the probe from the surface of the solid. The equilibrium



was, as normal, shifted to the left upon heating. The intensity of these hydroxyl bands was even increased by the fact that all infrared absorption bands are more intense at high temperature in a spectrum recorded by the diffuse reflectance technique.

At 473 K, some new bands appeared in the spectrum around 2645 and 2755 cm^{-1} , and continued to increase with the temperature. These were due to OD groups appearing on the surface of the solid because of hydrogen–deuterium exchange between the zeolite and the probe molecule (leading also to a weaker intensity in the $\nu(\text{OH})$ region). At the same time, small bands could also be seen around 3000 cm^{-1} due to the apparition of C–H bonds in acetonitrile.

The characteristic pattern for the hydrogen bond diminished when the temperature increased. The intensity of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band at 2300 cm^{-1} and that of the $\nu(\text{OH})_{\text{bonded}}$ bands at 2420 and 2780 cm^{-1} diminished. Another small band at 2115 cm^{-1} decreased, it was due to the $\nu_s(\text{CD}_3)$ vibration.

Contrarily, the intensity of the band at ca. 2315 cm^{-1} strongly increased with the temperature. This band cor-

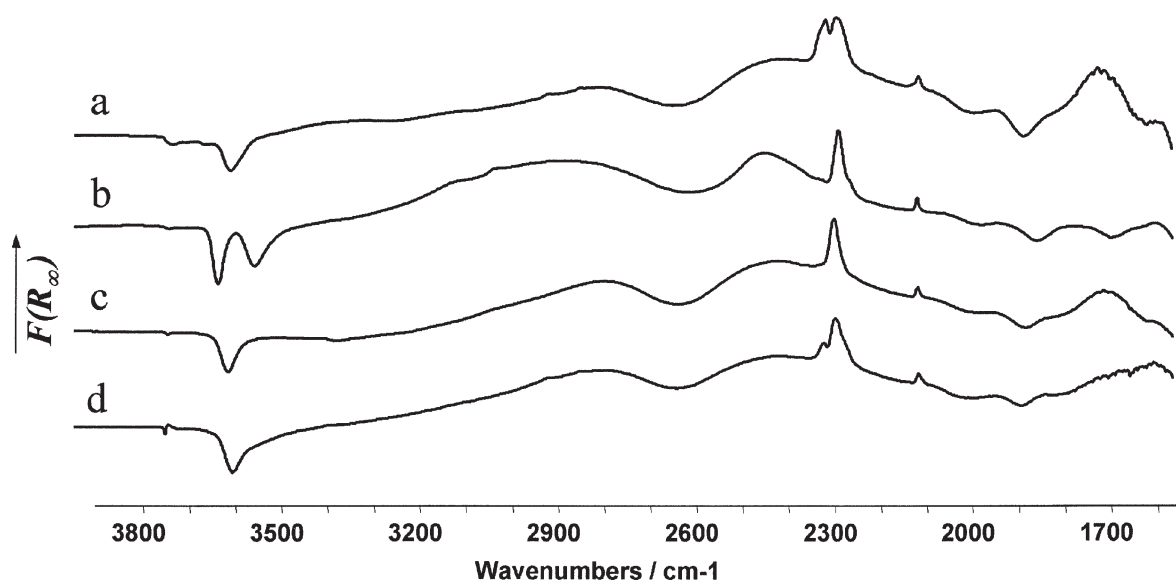


Figure 3. Diffuse reflectance infrared spectra of CD_3CN adsorbed on zeolites at 300 K. (a) H-MOR; (b) H-Y; (c) H-MFI; (d) H-FER. $F(R_\infty)$: Kubelka–Munk remission function.

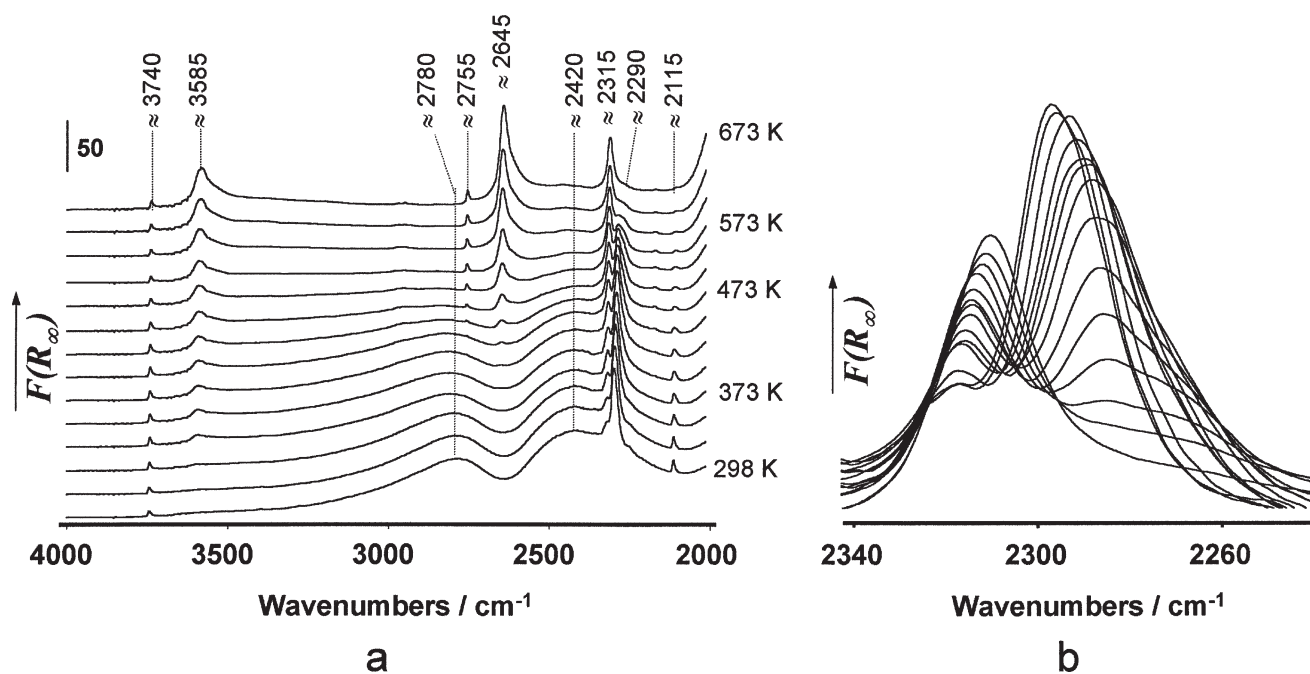
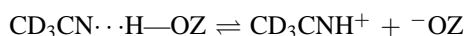


Figure 4. Diffuse reflectance infrared spectra of CD₃CN adsorbed on H-FER at various temperatures. (a) Spectra from 4000 to 1500 cm⁻¹; (b) enlargement of the zone around 2300 cm⁻¹. Wavenumbers are given as approximate values because of their dependence on temperature. $F(R_{\infty})$: Kubelka–Munk remission function.

responds to the protonated acetonitrile species, acetonitrilium [5]. Figure 4(b) is an enlargement around 2300 cm⁻¹ of the spectra obtained during the heating period. The red shift of the bands upon heating was clearly visible. We could also see the decrease of the band around 2290 cm⁻¹ down to zero, because of both protonation and desorption, while the band at ca. 2315 cm⁻¹ increased. It should be noted that the intensity of the latter band at 298 K came from the presence of Lewis sites in the sample, which we have been able to verify by adsorption of pyridine. We have also checked that heating leads to desorption of CD₃CN from these sites and to a decrease of the contribution of these Lewis sites to the intensity of the band at ca. 2315 cm⁻¹.

Figure 5 shows the spectra obtained when performing several successive cycles of heating and cooling of acetonitrile on H-FER. Non-deuterated acetonitrile was used in this experiment to avoid the problems of isotopic exchange with the zeolitic hydroxyl, which lead to more complicated spectra. Nevertheless, the spectra recorded at a given temperature were perfectly superimposable, upon heating as well as upon cooling between 423 and 673 K. This demonstrates that the protonation of acetonitrile on the zeolite was reversible: the increase of the quantity of protonated acetonitrile did not correspond to an activation of the proton transfer from the zeolite to the probe, but it was rather linked to a shift of the acid–base equilibrium with the temperature, in favor of acetonitrilium:



The influence of the temperature on the protonation could be determined by the measure of the temperature of the

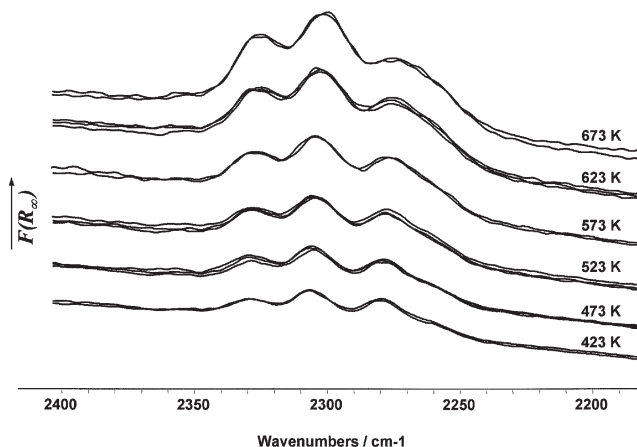


Figure 5. Diffuse reflectance infrared spectra of CH₃CN adsorbed on H-FER, recorded during successive heating and cooling cycles on the same sample. $F(R_{\infty})$: Kubelka–Munk remission function.

inversion of the equilibrium between acetonitrile in the hydrogen bound state and in the protonated state. The amount of each chemical species could be measured by the intensity of the infrared absorption bands. We had to overcome two problems for this measurement. First, the quantity of adsorbed species on the solid decreases when the temperature increases because of desorption. The second problem was the increase of the intensity of the absorption bands with the temperature for spectra recorded in DRIFTS. To solve these problems, we divided the measured intensities by the sum of the intensities of the bands corresponding to the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ of both species, protonated and unprotonated.

To take into account the general increase of the intensity of absorption bands with the temperature, one can divide

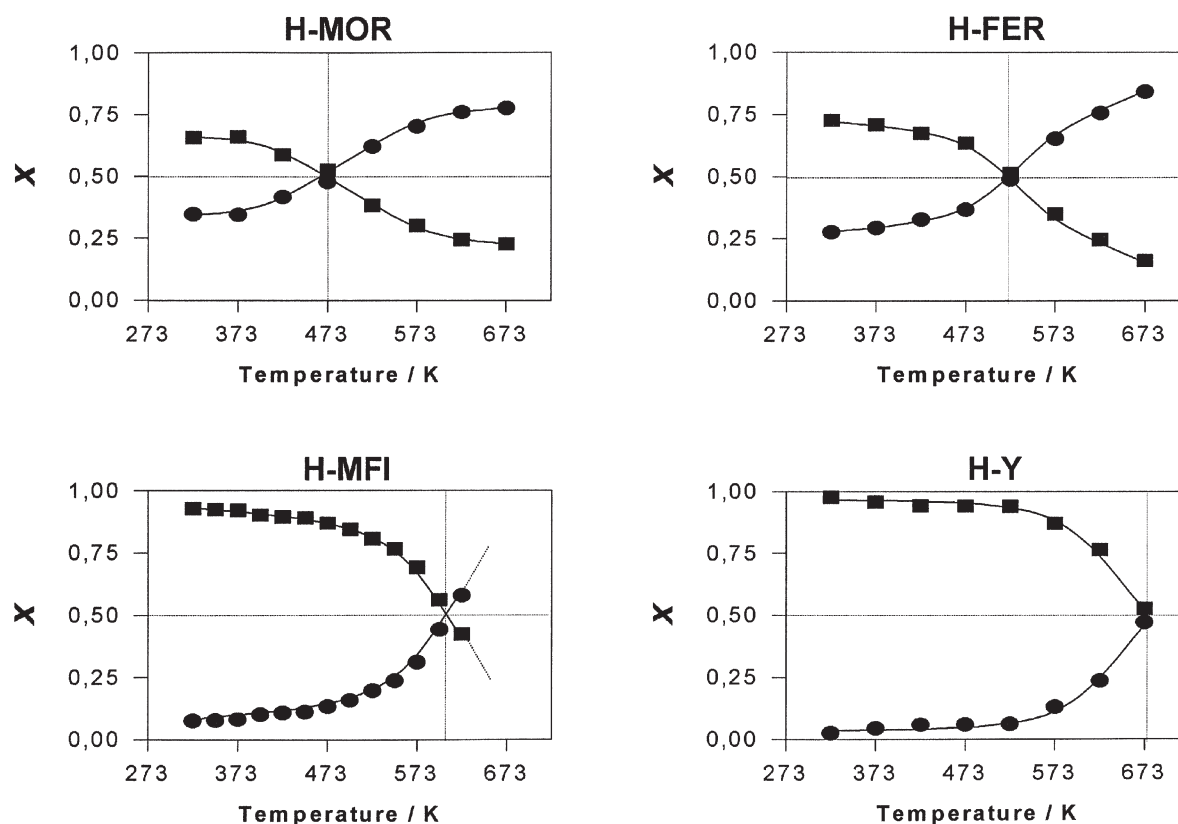


Figure 6. Influence of the temperature on the protonation of CD_3CN on the various zeolites: X is the ratio of the height of the bands at ca. 2315 (\bullet) and ca. 2390 cm^{-1} (H-bound, \blacksquare) to the sum of the heights of the two bands.

the intensity of the band by that of a band corresponding to a vibrator remaining constant throughout heating, such as a framework vibration. Using a ratio of intensities, this normation intensity appears on both sides of the ratio, and thus simplifies itself. The corrected intensities we use allow therefore to neutralize the influence of temperature on the intensity of the bands.

We could then reach, assuming that the extinction coefficients were the same, the molar fraction of the two species in the adsorbed phase. Figure 6 shows the variations in the corrected intensities of the absorption bands of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ of the two chemical species (at ca. 2290 cm^{-1} for the hydrogen bound and ca. 2315 cm^{-1} for the protonated species) as a function of temperature for each zeolite. The corrected intensities remained stable up to a certain temperature. Then the relative amount of protonated species started to increase, corresponding to a decrease of the relative amount of hydrogen bound acetonitrile. At higher temperature, the relative amount of each species reached a stable level (with H-MFI and H-Y, these temperatures could not be reached). At the crossing point of the two curves, the amount of each species would be the same, assuming that the extinction coefficient for the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ were the same. In fact, an experiment with a stronger base (CF_3CN) gave evidence for a significant difference between the extinction coefficient of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ band of the protonated species and that of the hydrogen bound acetonitrile: the amount of protonated species are probably overestimated. Nev-

ertheless, these extinction coefficients remained much the same from one solid to the other, and comparison between two zeolites remained meaningful. At the crossing point, the relative amount of protonated species was the same for all the catalysts. The corresponding temperature can be used for the inversion temperature of the protonation. The lower the inversion temperature, the lower the temperature needed for the protonation. The inversion temperature for the protonation of CD_3CN was 480 K on H-MOR, 525 K on H-FER and 600 K on H-MFI. The H-Y zeolite did not protonate significantly acetonitrile below 625 K.

The corrected intensities at room temperature in figure 6 gave an indication of the influence of Lewis sites on the measurements. Lewis sites lead to a band at the same position as the protonated species, and when the amount of Lewis sites was very important, the intensity of the band corresponding to the protonated species was overestimated. The gap between the two curves was then diminished: an important amount of Lewis sites did not change the position of the intersection of the two curves (protonated and unprotonated) but rather the height of the plateau before protonation. On some particular zeolites, containing an important amount of Lewis sites, the study of the protonation of acetonitrile was even impossible.

The protonation temperature could thus be used to establish an increasing ranking H-MOR < H-FER < H-MFI < H-Y, corresponding to a decreasing ranking for the acidity at high temperature vis-à-vis acetonitrile. This ranking was

different from that observed at low temperature with CO or at room temperature with acetonitrile. The strength of the acid sites was thus not the only factor influencing the protonation temperature: the structure variations between the various zeolite types had an influence on it. It was thus possible to reach the confinement effect of the probe in the active site. This effect could increase the reactivity of acetonitrile towards the acid site [6] and stabilize the protonated species via relaxation phenomena [7]. The stabilization of protonated species by interaction with the walls of the solid host should be strongly dependent on the nature and structure of the guest molecule, and acetonitrile is a better candidate to model the behavior of the reactant than carbon monoxide.

Reversible protonation of acetonitrile at high temperature on a H-ZSM5 zeolite has already been evidenced by solid state MAS NMR [7]. The authors evidenced a distortion of acetonitrile by the zeolitic framework at high temperature, which stabilizes the protonated species. We have, using a series of zeolites of different structure, been able to confirm that the zeolitic structure plays a major role. Infrared did not though allow the detection of the described sp^2 protonated species: the $\nu(C\equiv N)$ band in the infrared spectrum of the protonated species shows that the acetonitrile is mostly in the sp state, as previously described by Olah in superacid solutions [5]. He observed the same infrared bands for the protonated species as the ones we report here (and the $\nu(NH)$ also remained undetectable in his system).

3.6. Activity observed in the cracking of *n*-hexane

To be able to compare the results of the protonation of acetonitrile at high temperature with reactivity, we have studied the cracking of *n*-hexane, a very demanding test reaction to measure the activity of acid catalysts [8,9]. We compared the activity of three of our samples for this reaction: H-Y, H-MFI and H-MOR (figure 7). Some of the

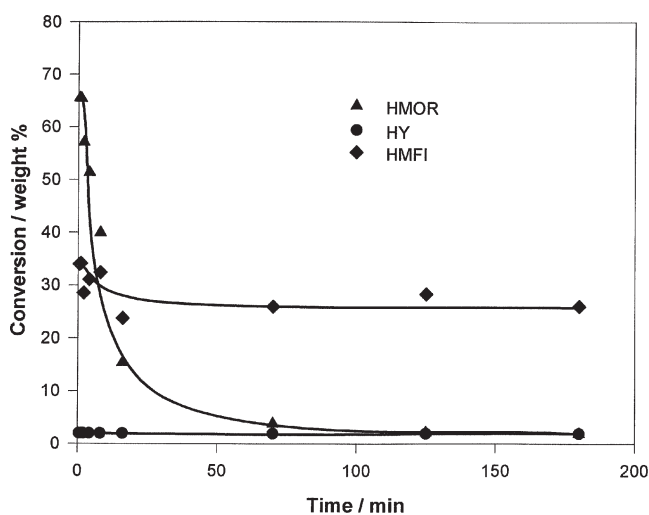


Figure 7. Activity of zeolites in the cracking of *n*-hexane at 673 K (WHSV: 4 h⁻¹).

Table 1
Cracking of *n*-hexane at low conversion (WHSV = 40 h⁻¹)
P/O ratio and CMR [11].

	HY	HMF1	HMOR
% Conversion	0.38	2	6
P/O	0.9	1	1.9
$\frac{C_1+5C_2}{i-C_4}$	5.6	8	0.7

results of this study have been described in details in a previous publication [10]. H-MFI and H-MOR zeolites displayed a very strong activity, mordenite especially reached an initial conversion of 65%. This catalyst was though deactivated quickly, by deposition of coke on the Brønsted sites. The MFI zeolite kept a relative activity for a longer time. The H-Y zeolite had nearly no activity for this reaction. To measure the intrinsic activity of these three zeolites, we needed to shake off deactivation, and work at low conversion.

In order to compare the cracking mechanisms, the selectivities were measured at higher space velocities (WHSV 20–100 h⁻¹) (table 1). Infrared spectra were recorded simultaneously to verify that no coke was formed. In these conditions, the reaction was of the first order for *n*-hexane, the mechanisms were identical in first approximation. CMR (Cracking Mechanism Ratios) [11] calculated from zero conversion extrapolated values show that the mechanism was mainly protolytic for HMF1 and HY. Propagation mechanisms appeared with HMOR because of the high conversion, and did not allow the study of the initial cracking mechanism. It was, however, clear that cracking was initiated by protonation on all three samples, the bimolecular mechanism gaining importance with catalytic conversion [10]. The mordenite was by far the most active and when there was no deactivation the activity ranking was the following: H-Y < H-MFI < H-MOR.

3.7. Acidity–activity relationship

For zeolites differing in structure, the activity ranking did not correspond to the acidity ranking measured by adsorption of probe molecules at room or low temperature. This difference was attributed to the microporous structure of zeolites, that modifies considerably the environment of the acid site compared to the situation on an open solid. The influences of the geometric structure, such as confinement effect, are probably much influenced by the temperature, and can thus take a great importance in the interaction of the acidic site with the guest molecule. The catalytic activity, measured at 673 K, is in agreement with the results of acidity measurements performed with acetonitrile at high temperature.

4. Conclusion

We have shown that the interaction of an acidic zeolite with a probe molecule, characterized by infrared spectroscopy, varies significantly with temperature. The studies

of the acidity of solids are usually performed at room or low temperature, and are thus not well suited for the description of the catalytic reactions observed at high temperature. It has also been shown that the structure of zeolites influences the protonation temperature of acetonitrile, and our study allows a ranking of the acid–base interaction between various zeolites and acetonitrile at temperatures close to that of the reaction conditions. The apparent contradiction between reactivity and acidity measured by infrared spectroscopy is then removed: by adsorption of acetonitrile at high temperature, we obtained an acidity scale coherent with the activity observed in the cracking of *n*-hexane. Unfortunately, the method can not be applied to catalysts containing a great amount of Lewis sites, and still a probe molecule for which the protonated species and the one coordinated to Lewis site would lead to well separated infrared bands has yet to be found. Finally, an efficient spectroscopic method for the characterization of the acidity of zeolitic catalysts should, besides the acid strength, take both the confining effects and the temperature into account.

References

- [1] (a) H. Knözinger, in: *Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis*, eds. R.W. Joyner and R.A. van Santen (Kluwer, Dordrecht, 1993) p. 267;
(b) J.A. Lercher, C. Gründling and G. Eder-Mirth, *Catal. Today* 27 (1996) 353.
- [2] S. Jolly, J. Saussey and J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 401.
- [3] M. Maache, A. Janin, J.C. Lavalley and E. Benazzi, *Zeolites* 15 (1995) 507.
- [4] L. Kubelkova, J. Kotrla and J. Florian, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10285.
- [5] G.A. Olah and T.E. Kiovsky, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4666.
- [6] A. Corma, C.M. Zicovich-Wilson and P. Viruela, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 10863.
- [7] J.F. Haw, M.B. Hall, A.E. Alvarado-Swaisgood, E.J. Munson, Z. Lin, L.W. Beck and T. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7308.
- [8] C. Bourdillon, C. Geguen and M. Guisnet, *Appl. Catal.* 61 (1990) 123.
- [9] Y. Sun, P.J. Chu and J.H. Lunsford, *Langmuir* 7 (1991) 3027.
- [10] S. Jolly, J. Saussey, A. Janin, F. Thibault-Starzyk and J.C. Lavalley, *J. Chim. Phys.*, in press.
- [11] F.H. Wielers, M. Waarkamp and M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51.