

Impact de la physico-chimie du support sur les catalyseurs d'hydrodésulfuration

Résumé La réaction d'hydrodésulfuration (HDS) est une étape clé en raffinerie. Elle permet d'éliminer le soufre des carburants et de limiter la pollution atmosphérique par les oxydes de soufre émis lors de leur combustion. Les catalyseurs utilisés pour cette réaction sont composés d'une phase active de sulfure de molybdène promu par du cobalt et supportée sur un oxyde d'aluminium (alumine gamma). Or, les processus physico-chimiques mis en jeu lors de la préparation des catalyseurs (étape d'imprégnation) sont orientés par la chimie de surface du support alumine et semblent déterminants pour l'activité catalytique. Les travaux de cette thèse ont étudié l'impact de la modification de la chimie de surface du support sur l'activité catalytique. Trois additifs aux propriétés différentes (acide phosphorique, acide malonique et triéthylène glycol) ont été utilisés pour modifier le support. Les impacts de cette modification sont évalués sur la préparation des catalyseurs avec différents sels précurseurs de molybdène et de cobalt et sur la performance catalytique.

Mots-clés Catalyse hétérogène, imprégnation, hydrotraitement, interface solide-liquide, chimie de surface.

Abstract **Impact of the physico-chemistry of the support on hydrodesulfurization catalysts** Hydrodesulfurization (HDS) reaction is a key step in refineries. It aims at removing sulfur from fuels and at reducing atmospheric pollution caused by sulfur oxides emitted during their combustion. The catalysts used for this reaction consist of an active phase of molybdenum sulfide promoted by cobalt and supported on aluminum oxide (gamma-alumina). The physicochemical processes involved in the catalyst preparation (impregnation step) are influenced by the surface chemistry of the alumina support and appear to be crucial for the catalytic activity. This thesis investigated the impact of modifying the surface chemistry of the support on catalytic activity. Three additives with different properties (phosphoric acid, malonic acid, and triethylene glycol) were used to modify the support. The effects of this modification were evaluated upon catalyst preparation with different precursor salts of molybdenum and cobalt and upon catalytic performance.

Keywords Heterogeneous catalysis, impregnation, hydrotreating, solid-liquid interface, surface chemistry.

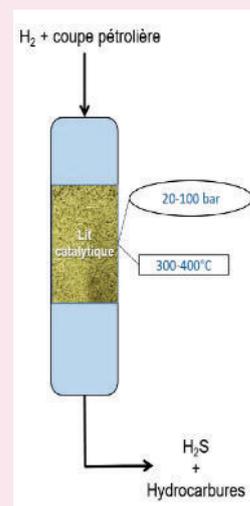
L'élimination du soufre des carburants : un défi toujours d'actualité

L'industrie du raffinage pétrolier est actuellement confrontée à un double défi : la ressource se raréfie et les charges à traiter se complexifient. Dans le même temps, les directives environnementales deviennent de plus en plus strictes (EURO VI), en limitant la quantité de soufre et d'autres impuretés dans les carburants à des niveaux de plus en plus bas (ex : 10 ppm de soufre pour le carburant diesel), ce qui contraint les raffineurs à plus d'efficacité dans leurs procédés. L'objectif de ces directives est de limiter les impacts néfastes du soufre et de ses oxydes gazeux (SOx) sur l'environnement et la santé humaine. Le soufre représente également un poison pour les catalyseurs de raffinage et pour les pots catalytiques de nos voitures. Afin de répondre au défi de l'élimination du soufre, une étape importante du raffinage pétrolier est l'étape d'hydrodésulfuration des coupes pétrolières (HDS, voir encadré 1). Plusieurs leviers permettent d'améliorer l'efficacité du procédé HDS pour respecter les normes environnementales : l'augmentation de la sévérité des conditions opératoires (température, pression d'hydrogène), le type de réacteur utilisé, ou l'amélioration des performances du catalyseur. Ce dernier comporte plusieurs composantes : un oxyde d'aluminium poreux, l'alumine gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui joue le rôle de support de la phase active ; la phase active, des feuillettes de sulfure de molybdène (ou de tungstène) ; et des espèces dites « promoteurs », généralement des ions cobalt, présents au bord des feuillettes de la phase sulfure et qui améliorent son activité.

Encadré 1

Le procédé d'hydrodésulfuration (HDS)

Le procédé d'hydrodésulfuration est largement utilisé dans les raffineries et joue un rôle crucial dans la production de carburants propres à faible teneur en soufre. Le procédé, qui s'effectue à une température de 300-400 °C, consiste à exposer la coupe pétrolière à une pression élevée d'hydrogène (20-100 bar) au contact d'un lit fixe de catalyseur, généralement à base de sulfure de molybdène. Cette réaction d'hydrotraitement rompt les liaisons carbone-soufre et convertit les composés soufrés présents dans le pétrole en hydrocarbures et en sulfure d'hydrogène (H_2S). Le sulfure d'hydrogène est ensuite transformé en soufre (S) ou en acide sulfurique (H_2SO_4) par d'autres procédés catalytiques.



Tout commence à l'imprégnation

La façon dont la phase sulfure interagit chimiquement avec la surface du support alumine est souvent évoquée dans la littérature comme une clé pour expliquer les performances des catalyseurs. Elle trouve ses origines dans l'interaction créée entre l'alumine et les sels métalliques précurseurs utilisés lors de la première étape de la préparation du catalyseur,

l'imprégnation, qui est une mise en contact de l'alumine poreuse avec, généralement, une solution aqueuse de molybdates et de sels de cobalt(II). On en déduit qu'il existe deux voies principales pour agir sur les interactions établies pendant l'étape d'imprégnation : en jouant sur la composition de la solution aqueuse (utilisation d'hétéropolyanions (HPA), comme précurseurs de Mo et Co, ajout d'additifs, etc.), ou en modifiant la chimie de surface du support par des additifs (ajout de dopants, greffage de molécules, etc.).

Les mécanismes de sorption des précurseurs métalliques – par précipitation, adsorption électrostatique, adsorption covalente et liaison hydrogène – définissent quelles espèces de molybdène et de cobalt se sont déposées en surface (on parle de « spéciation »), ainsi que les interactions physiques ou chimiques entre ces espèces et le support. Mais étonnamment, les outils de physico-chimie des surfaces [1] sont rarement utilisés pour rationaliser l'impact individuel de ces phénomènes sur l'activité catalytique finale. En fait, aucune méthodologie n'existe pour caractériser ces interactions à l'échelle moléculaire au stade de l'imprégnation : les conclusions sont souvent obtenues a posteriori, en les inférant de la caractérisation de la phase sulfure finale et de sa performance catalytique. Par ailleurs, bien que très riche, la littérature se réfère essentiellement à des systèmes « idéaux » éloignés de la réalité industrielle (solutions très diluées [2], HPA « exotiques » [3] ...). Lorsque des solutions de type « industriel » contenant des phosphomolybdates de cobalt (CoMoP) ont été étudiées en combinaison avec des supports traités avec des additifs [4-5], aucun de ces travaux n'a permis de rationaliser l'effet du support et son influence sur la spéciation des métaux à l'interface solide-liquide.

L'objectif principal de cette thèse a donc été d'améliorer la compréhension de cette interface complexe, qui implique des additifs qui modifient la réactivité de la surface de l'alumine, et des précurseurs métalliques dont la spéciation peut varier par rapport à la solution d'imprégnation d'origine. Au bout de la chaîne, il s'agit de faire un lien avec la performance catalytique du catalyseur sulfuré pour si possible prédire, au moins qualitativement, quelle sera la structure moléculaire et la distribution des espèces sur le support après imprégnation, et comment un changement de formulation conduirait à des matériaux catalytiques plus efficaces au niveau industriel.

La stratégie de recherche mise en place pour atteindre cet objectif se décline en trois étapes successives.

- La première étape consiste à modifier le support avec une monocouche d'additifs connus dans la littérature pour leur interaction avec la surface de l'alumine (acide phosphorique et acide malonique), ou dans la pratique industrielle pour influencer l'activité du catalyseur sulfuré (acide phosphorique et triéthylène glycol), puis à décrire à l'échelle moléculaire la structure à l'interface solide/liquide de la surface modifiée de l'alumine, en combinant des mesures expérimentales et une modélisation physico-chimique.

- La seconde étape étudie l'impact de ces surfaces modifiées sur l'interaction sel précurseur/support et sur la spéciation des métaux déposés en surface. Une méthodologie originale de désorption a été appliquée à des formulations de catalyseurs préparés à l'aide de solutions d'imprégnation de complexité croissante : heptamolybdate d'ammonium (Mo), heptamolybdate d'ammonium + nitrate de cobalt (CoMo), et enfin un système de type industriel, des HPA, phosphomolybdates de cobalt (CoMoP).

- La troisième et dernière étape consiste à évaluer les performances des catalyseurs sulfurés dans un réacteur pilote de l'IFPEN à l'échelle semi-industrielle, par l'hydrodésulfuration d'une molécule modèle (4-méthyl dibenzothiophène, 4-mDBT). L'objectif est de comprendre le lien éventuel entre chimie de surface de l'alumine modifiée, spéciation de surface du molybdène et du cobalt, et activité catalytique après sulfuration du molybdène.

La chimie de surface du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modifié

Lorsque l'additif en surface de l'alumine est l'acide phosphorique ($\text{P-Al}_2\text{O}_3$), une espèce acide, la modification de la surface de l'alumine implique la modification de la charge de surface illustrée par une diminution du point isoélectrique (PIE, c'est à dire le pH auquel l'alumine ne porte pas de charge électrique nette à sa surface). Le PIE se déduit de courbes de zétamétrie telles que tracées dans la figure 1 (haut), en regardant pour quelle valeur de pH en solution le potentiel électrique de la surface est nul (le pH pour lequel la courbe croise l'axe des abscisses).

Une approche multi-technique basée sur ces résultats de zétamétrie et sur la spectroscopie infrarouge à l'interface solide-liquide (ATR-FTIR *in situ* et FTIR) a permis de déterminer la valeur de la monocouche d'additif et de construire un

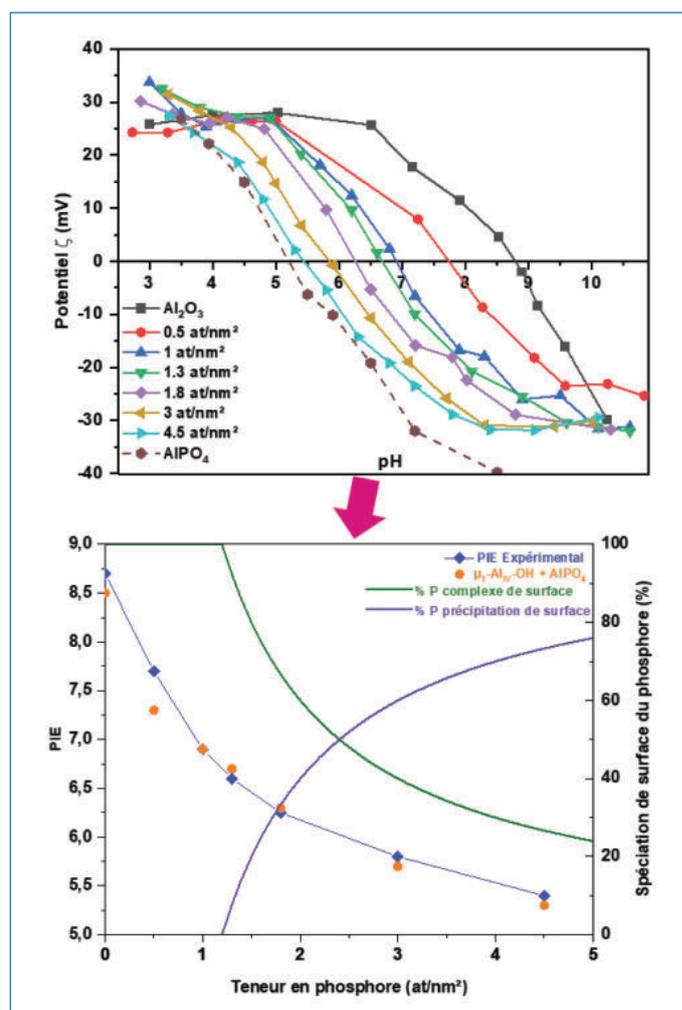


Figure 1 - (Haut) Évolution du potentiel ζ en fonction du pH pour Al_2O_3 , différentes teneurs en hydrogénophosphates sur Al_2O_3 (0 – 4,5 at/nm^2) et la référence AlPO_4 (lignes utilisées comme guides). (Bas) Évolution du PIE expérimental et comparaison avec le PIE calculé via le logiciel PHREEQC en fonction de la teneur en P (at/nm^2). Calcul d'une spéciation mixte de surface des phosphates répartis entre complexes isolés et précipité d' AlPO_4 .

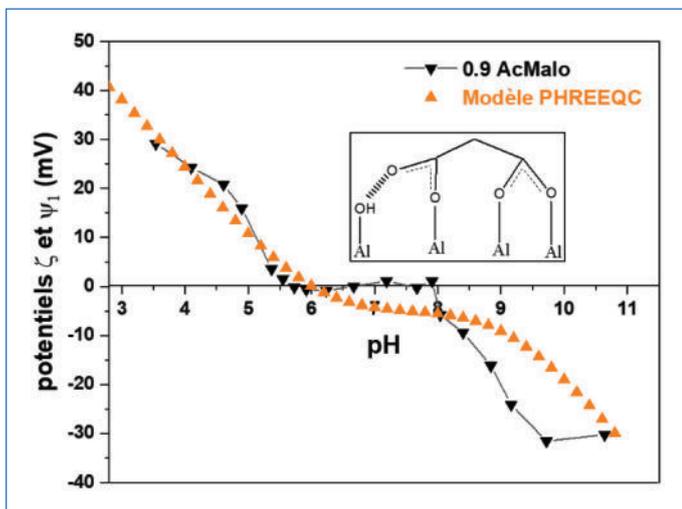


Figure 2 - Évolution du potentiel ζ en fonction du pH pour $\text{AcMalo-Al}_2\text{O}_3$ comparée aux données calculées via le modèle PHREEQC et schéma du complexe de surface identifié.

modèle de spéciation de surface à deux composantes [6] : jusqu'à une densité de 1,2 atome P/nm², le greffage d'hydrogénophosphates en surface de l'alumine (nommée plus bas « complexe de surface »), suivi, à densité surfacique plus élevée, du recouvrement de la surface par une phase amorphe d' AlPO_4 . La figure 1 (bas) montre l'adéquation entre les mesures expérimentales de PIE (diamants bleus) et les calculs de PIE supposant un mélange d'espèces phosphates isolées et de phase AlPO_4 (cercles orange). Les proportions calculées des complexes de surface et d' AlPO_4 sont présentées sous forme de courbes vertes et violettes. Ces résultats sont en adéquation avec les travaux d'une thèse de modélisation portant sur l'étude du système acide phosphorique/alumine [7].

Dans le cas des additifs organiques, acide malonique ($\text{AcMalo-Al}_2\text{O}_3$) et triéthylène glycol ($\text{TEG-Al}_2\text{O}_3$), deux approches différentes ont dû être développées en fonction de la nature de l'interaction additif-support.

L'adsorption de l'acide malonique $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$ dépend fortement du pH de la solution d'imprégnation, ajusté par ajout de petites quantités d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium. Une analyse ATR-FTIR réalisée *in situ* à l'interface solide/liquide a montré la forte interaction de la forme monoprotonée du diacide (hydrogénomalonnate) avec la surface, ainsi qu'un optimum d'adsorption à pH 4. La valeur correspondante pour la monocouche, 0,9 molécule/nm², a été déterminée par une isotherme d'adsorption réalisée à ce pH optimal. L'approche multi-technique décrite dans le cas de l'acide phosphorique, et ici encore couplée à une modélisation thermodynamique au moyen du logiciel PHREEQC, a aussi été utilisée pour décrire la modification de la chimie de surface au niveau moléculaire à l'interface solide/liquide (figure 2) : une adsorption des deux groupes carboxyliques de manière « side-on » avec liaison ester, et/ou en mode chélateur bidentate, différente selon les faces cristallines de l'alumine [8]. De façon singulière, ce mode d'interaction neutralise par ailleurs la charge de surface du support sur une large gamme de pH allant de 5,5 à 8.

Pour le TEG, la méthodologie d'analyse a dû être adaptée en raison de la faible interaction qui existe entre le glycol et la surface d'alumine. L'application d'une étape de séchage et de lavages successifs a montré une interaction spécifique du TEG avec la surface de l'alumine correspondant à une teneur résiduelle de 0,9 molécule/nm² qui a été considérée

comme la valeur de la monocouche. Pour se rapprocher de la quantité d'additif glycolé utilisée dans la formulation industrielle, un support modifié par deux molécules de TEG/nm² ($2\text{TEG-Al}_2\text{O}_3$) a également été utilisé pour l'imprégnation de phosphomolybdates de cobalt (solution CoMoP).

Par conséquent, chaque additif ajouté à la surface de l'alumine modifie à sa façon l'interface solide/liquide : l'acide phosphorique diminue le point isoélectrique de l'alumine en changeant la distribution des sites de surface chargés, l'acide malonique neutralise la charge de surface de l'alumine sur une gamme de pH, tandis que le TEG interagit de façon peu spécifique et ne modifie pas la charge de surface.

Quel rôle joue la chimie de surface sur l'interaction sel précurseur/support ?

La caractérisation de l'interaction du sel molybdique avec le support modifié n'est pas triviale. Beaucoup d'efforts ont été consacrés dans les travaux de cette thèse au développement d'un nouveau dispositif combinant une caractérisation qualitative de la spéciation du molybdène, par spectroscopie Raman, et une analyse élémentaire quantitative contrôlée par ICP-OES, par désorption sous flux d'eau milliQ des espèces de Mo, Co, Al et P les plus faiblement adsorbées (figure 3). Cette méthodologie apporte une base quantitative à des notions auxquelles il est souvent fait allusion de manière qualitative dans la littérature, sans critères pour définir si une adsorption de complexe métallique est faible ou forte.

Avant d'atteindre la complexité de la formulation d'un catalyseur industriel, la méthodologie a d'abord été appliquée à un modèle monométallique simple (heptamolybdate d'ammonium, « Mo »). Ensuite, l'impact de l'ajout du promoteur Co^{2+} (nitrate de cobalt associé à l'heptamolybdate d'ammonium, « CoMo ») sur la spéciation métallique en surface et sur les interactions précurseurs/support a été étudié. Enfin, la complexité d'une formulation de type industriel a été utilisée, en imprégnant l'alumine par des phosphomolybdates de cobalt (« CoMoP »). Par souci de synthèse et de clarté, seuls les catalyseurs bimétalliques CoMo et de type industriel CoMoP sont présentés ici.

CoMo/support

Dans le cas de la co-adsorption de l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt (CoMo/support), la méthodologie révèle un rôle important des additifs pré-imprégnés sur la spéciation du molybdène introduit par imprégnation (figure 4). En surface de l'alumine pure, on trouve un mélange de molybdates fortement adsorbés (qui ne partent pas sous flux d'eau), de molybdates faiblement adsorbés (qui partent sous flux d'eau) et d'un précipité du sel d'Anderson $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$, qui résulte de la réaction entre des molybdates et une fraction dissoute de l'alumine. La présence d'acide phosphorique déstabilise l'alumine, favorise sa dissolution, la formation du sel d'Anderson et la précipitation de celui-ci. Au contraire, les additifs organiques ne semblent pas jouer de rôle prépondérant sur la spéciation de surface du molybdène. En ce qui concerne le cobalt, pour l'ensemble des catalyseurs, plus de 90 % de la quantité initialement adsorbée désorbe sous flux : Co^{2+} est présent sous la forme d'un contre-ion. Par rapport à une solution de molybdates, l'ajout de Co^{2+} favorise le dépôt de molybdates faiblement adsorbés et limite la formation du sel d'Anderson. Cependant, la formation d'un complexe entre l'acide

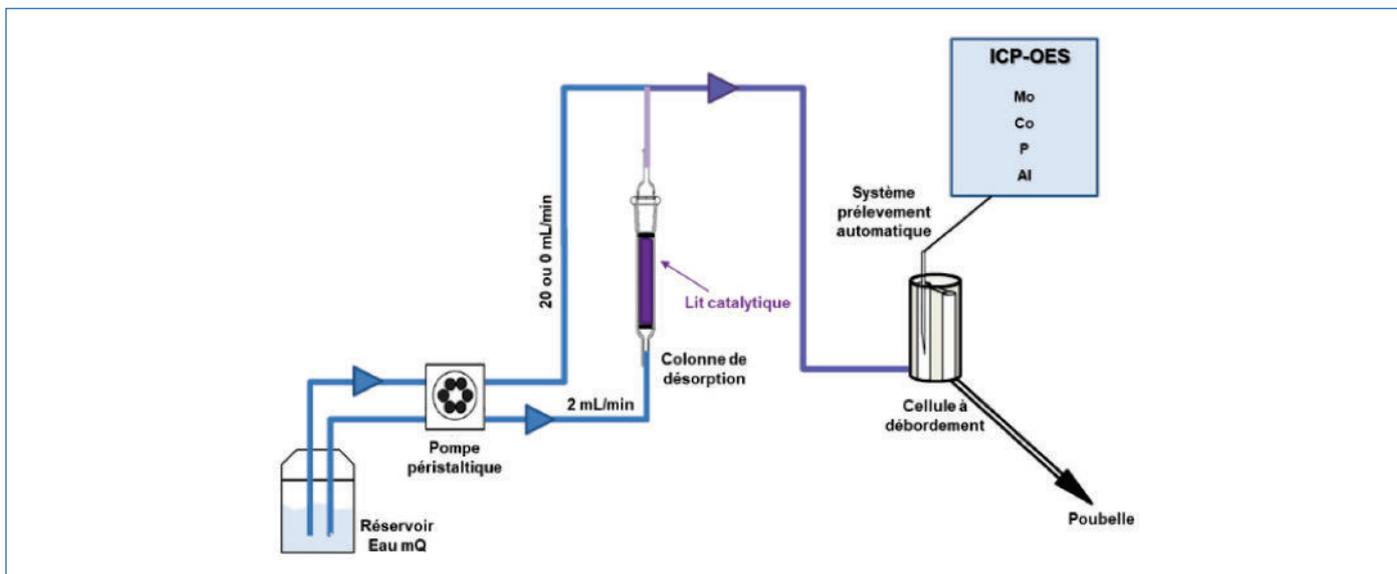


Figure 3 - Dispositif expérimental pour l'étude de l'interaction entre les précurseurs du catalyseur et le support par désorption.

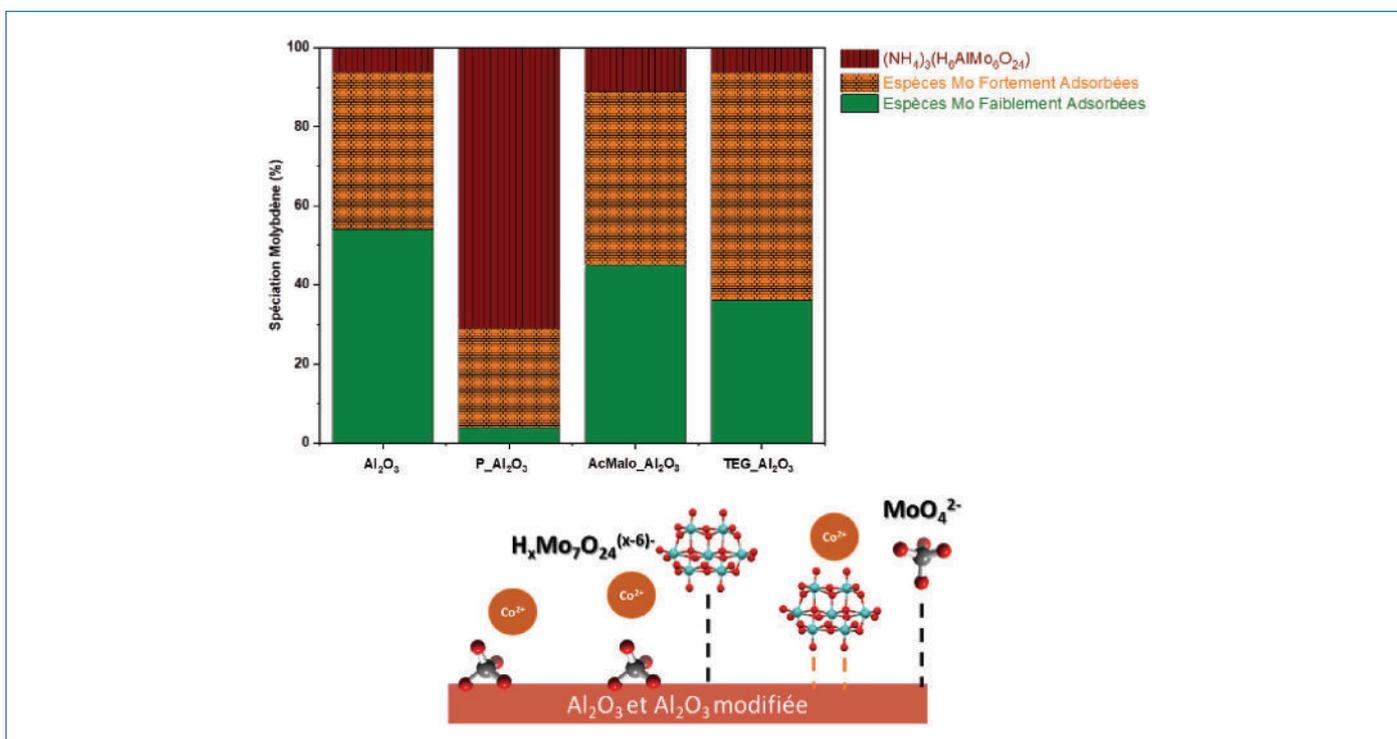


Figure 4 - Spéciation du molybdène sur Al_2O_3 pure et modifiée après imprégnation d'une solution de « CoMo ».

malonique et Co^{2+} est suggérée, et la coordination de l'acide malonique à Co^{2+} limite fortement les interactions entre le cobalt et les molybdates.

CoMoP/support

Dans le cas du système le plus proche de la préparation industrielle, CoMoP/support, la spectroscopie Raman indique l'absence totale de $(NH_4)_3(H_6AlMo_6O_{24})$ à la surface des supports (figure 5). Ceci souligne le rôle prédominant joué par la formulation de la solution d'imprégnation et l'impossibilité d'extrapoler le comportement d'un système de type industriel « CoMoP » à partir d'un système modèle comme « Mo » ou « CoMo ». Pour tous les supports, la spéciation est principalement composée d'un mélange de polymolybdates, de monomolybdates et de phosphates fortement adsorbés (entre 70 et 100 % du phosphore imprégné reste présent à la

surface après désorption). La présence de phosphomolybdates est encore importante pour $P_Al_2O_3$ et $2TEG_Al_2O_3$, l'alumine la plus chargée en TEG.

À ce stade, la première conclusion est que chaque cas semble particulier, car la composition de la solution influence autant la spéciation de surface que l'additif introduit sur l'alumine. En particulier, on voit qu'il est impossible d'extrapoler la situation plus proche de la pratique industrielle à partir de modèles trop simplifiés.

Quelles conséquences sur la performance catalytique en HDS ?

Le lien avec l'activité catalytique a ensuite été évalué en comparant les activités des catalyseurs sulfurés pour la réaction d'hydrodésulfuration du 4-méthyl dibenzothiophène

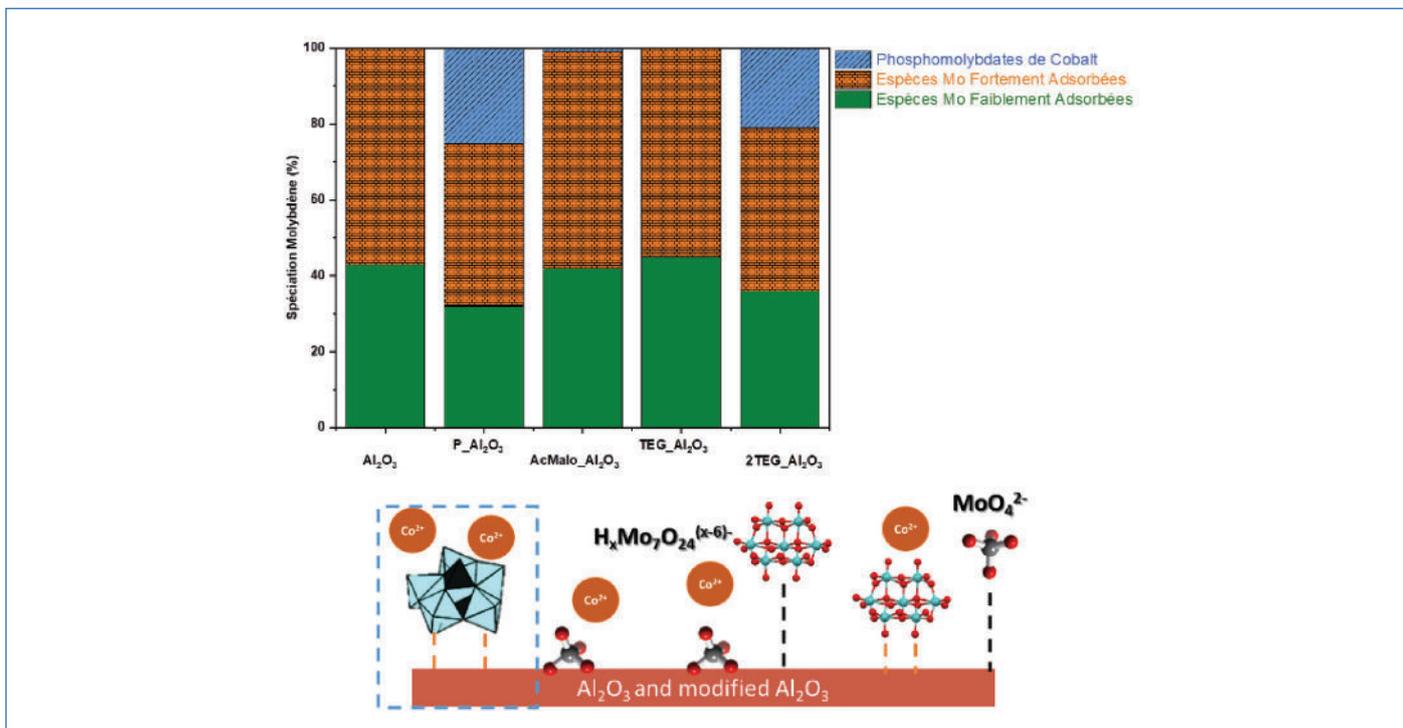


Figure 5 - Spéciation du molybdène sur Al_2O_3 pure et modifiée après imprégnation d'une solution de « CoMoP ».

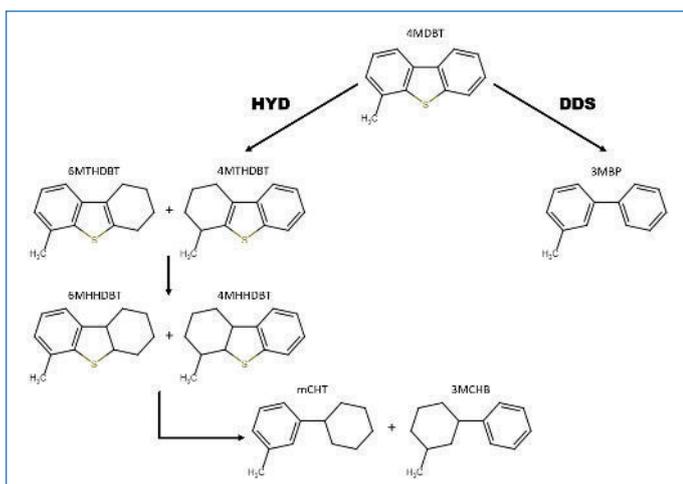


Figure 6 - Schéma de transformation de la molécule de 4-mDBT.

(4-mDBT). La molécule de 4-mDBT peut être désulfurée selon deux voies différentes : la voie de désulfuration directe (DDS) et la voie impliquant une hydrogénation préalable (HYD), comme le montre la figure 6.

Système modèle avec promoteur : CoMo/support

L'évaluation de la performance catalytique met en évidence le rôle singulier de chacun des additifs présents à la surface du support (figure 7). L'activité catalytique moindre observée pour CoMo/ $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ illustre le rôle néfaste joué par $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$, engageant 70 % du molybdène imprégné sur le catalyseur CoMo/ $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ (figures 4 et 7). Le sel d'Anderson $(\text{NH}_4)_3(\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24})$ est précurseur de phases difficiles à sulfurer. Une activité plus faible est également observée pour le catalyseur CoMo/ $\text{AcMalo_Al}_2\text{O}_3$. La performance catalytique semble impactée par l'interaction spécifique cobalt-acide malonique et l'impossibilité d'établir des interactions directes entre le promoteur Co^{2+} et les molybdates. Enfin, l'étude de la sélectivité des voies réactionnelles en

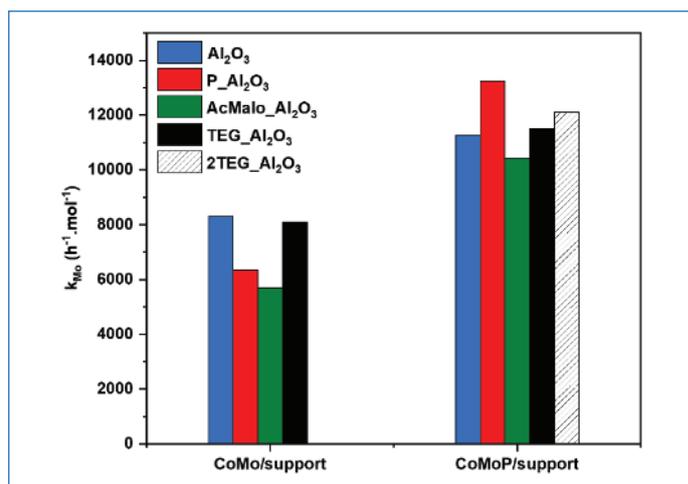


Figure 7 - Activité catalytique du Mo, du CoMo et du CoMoP sur Al_2O_3 pure et modifiée sur l'HDS du 4-mDBT.

présence de TEG (non montrée ici) soutient l'hypothèse d'une modification de la morphologie de la phase active due à la présence de l'additif (la voie DDS est favorisée, contrairement aux catalyseurs préparés sans TEG). Malgré un rôle néfaste pour deux agents modificateurs sur trois, cette étude permet d'illustrer le lien important qu'il y a entre chimie de surface, spéciation de surface et performance catalytique.

Système de formulation type industrielle CoMoP/support

Enfin, l'évaluation de la performance catalytique du catalyseur de type industriel montre l'importance du maintien des phosphomolybdates à la surface (figure 7). La forte affinité des phosphates pour la surface de Al_2O_3 , $\text{AcMalo_Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$ conduit à la décomposition des phosphomolybdates et à l'adsorption séparée des phosphates. En revanche, sur les supports $\text{P_Al}_2\text{O}_3$ et $2\text{TEG_Al}_2\text{O}_3$, les phosphomolybdates présents dans la solution ont été partiellement maintenus, représentant environ 25 % du molybdène imprégné en

présence de phosphore, et 21 % en présence de TEG « libre » à la surface. L'évaluation des performances catalytiques précise le rôle de ces espèces sur l'activité catalytique et la sélectivité de la réaction. La proximité entre les molybdates, le Co^{2+} et le phosphore est la clé pour le développement des catalyseurs les plus actifs. La conservation de ces espèces peut être optimisée par la modification de la surface du support.

Une panoplie d'interactions très complexe

Par conséquent, les recherches effectuées dans cette thèse ont apporté un nouvel éclairage sur la préparation des catalyseurs HDS et ont permis de mettre en évidence les facteurs prédominants qui influencent la spéciation des phases molybdates ultérieurement transformées en phases sulfures. Une partie de ces facteurs provient du rôle important joué par la chimie de la surface modifiée du support, et des processus physico-chimiques se produisant à l'interface solide/liquide pendant l'étape d'imprégnation, mais ils dépendent également de la formulation de la solution.

Grâce au développement d'une approche multi-technique à l'interface solide/liquide (spectroscopie, cinétique de désorption, modélisation physico-chimique), les résultats de cette thèse montrent une forte interaction entre les différents composants des systèmes lors de l'étape d'imprégnation (support, solution, modificateur...), avec des conséquences sur la performance catalytique. L'influence du modificateur de support est très différente selon la formulation de la solution. Lorsque la solution d'imprégnation contient des molybdates, la caractérisation fine du support modifié apporte un éclairage direct sur ce qui se passe lors de l'imprégnation. Ce lien est moins direct lorsque la formulation de la solution se rapproche de celle employée pour la préparation d'un catalyseur industriel (phosphomolybdates de cobalt). L'addition d'acide phosphorique sur l'alumine a des aspects néfastes dans le cas de la co-imprégnation de molybdène et de cobalt, mais un effet positif de stabilisation dans le cas des phosphomolybdates de cobalt. Pour l'acide malonique, ses propriétés complexantes, mises en évidence par son mode d'adsorption sur l'alumine, se sont révélées préjudiciables en ce qui concerne l'interaction entre le promoteur de cobalt et les espèces de molybdates. Enfin, la modification de la surface de l'alumine par le TEG semble, sans impact sur l'activité catalytique, modifier la morphologie de la phase active dans le cas des catalyseurs bimétalliques, mais seule une grande quantité de TEG semble bénéfique pour le maintien des phosphomolybdates de cobalt.

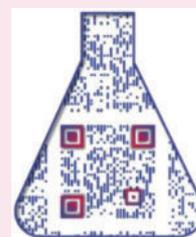
En conclusion, ce travail montre qu'il n'est pas possible de décorrélérer la chimie de surface des alumines modifiées de la composition de la solution d'imprégnation si l'on veut interpréter les variations d'activité HDS des catalyseurs préparés avec différentes formulations. En particulier, les systèmes modèles basés uniquement sur les molybdates, ou sur une combinaison de molybdates et de nitrate de cobalt, ne se comportent pas de la même manière que les systèmes de type industriel préparés avec des phosphomolybdates de cobalt, et l'extrapolation conduirait à des interprétations erronées. L'aspect prédictif à souhaiter pour l'amélioration de futures formulations de catalyseur doit prendre en compte l'ensemble des facteurs pouvant influencer la genèse de la phase active, de la chimie de surface à la composition de la solution d'imprégnation.

Bonus : c'est pas soufré !



Le contexte et la première partie de ce travail ont été portés à la connaissance d'un public plus large grâce à la production d'une vidéo basée sur le concept de l'émission *C'est pas Sorcier*[®]. La vidéo « C'est pas soufré ! Le procédé d'hydrotraitement en raffinerie » est disponible sur Youtube.

• www.youtube.com/watch?v=tpw6_eOyP0I.



Ces travaux de thèse IFP Energies nouvelles ont été effectués sur deux sites, au sein de l'équipe MIM2 de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) et à IFPEN Solaize. Ils ont été dirigés par Grégory Lefèvre (IRCP) et encadrés par Thibaut Corre, Olivier Delpoux et Gerhard Pirngruber (IFPEN) que l'auteur remercie vivement.

- [1] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, The role of the liquid-solid interface in the preparation of supported catalysts, *Catal. Rev.*, **2006**, 48(4), p. 363-444.
- [2] J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.G.M. Romers, A.E. Wilson, Chemistry of phosphomolybdate adsorption on alumina surfaces. 2. The molybdate/phosphated alumina and phosphomolybdate/alumina systems, *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94(13), p. 5282-85.
- [3] J. Moreau, Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine, Thèse, Université Claude Bernard – Lyon 1, **2012**.
- [4] V. Costa, Compréhension du rôle des additifs du type glycol sur l'amélioration des performances des catalyseurs d'hydrotraitement, Thèse, Université Claude Bernard – Lyon 1, **2008**.
- [5] J.A. Bergwerff, « Spatially resolved spectroscopy on the preparation of $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrosulphurization catalysts », Thèse, Utrecht University, **2007**.
- [6] T. Roy *et al.*, Phosphate adsorption on γ -alumina: a surface complex model based on surface characterization and zeta potential measurements, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125(20), p. 10909-918.
- [7] A. Hühn *et al.*, Structural characterization of phosphate species adsorbed on γ -alumina by combining DNP surface enhanced NMR spectroscopy and DFT calculations, *ACS Catal.*, **2021**, 11(17), p. 11278-292.
- [8] T. Roy, M. Corral-Valero, T. Corre, O. Delpoux, G. Pirngruber, G. Lefèvre, Malonate complexes at γ -alumina surface determined by a multi-technique characterization approach and a surface complex model, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, 634, p. 127923.

Teddy ROY,
Pilote Recherche et Développement, SEGULA
Technologies France.

**Teddy ROY a reçu le Prix de thèse 2023
de la division SCF Catalyse (DivCat).**

*teddy.roy@segula.fr

