

Étude de catalyseurs d'hydrodésulfuration par la microsonde Raman « Mole »

par E. Payen et J. Barbillat *

(Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, C.N.R.S., Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex et * Laboratoire de catalyse hétérogène et homogène, ERA 458, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex)

Study by the Raman microprobe of hydrodesulfuration catalysers

Among the modern means of investigation, Raman spectroscopy appears to be a technique permitting the characterisation of catalytic masses: $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co , $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, and their interaction with sulfur containing reagents.

First of all we discuss the chemical state of Mo and Co at the surface of alumina from the point of view of model catalysers. Later we present studies concerning the sulfuration of a sample by a mixture of $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$.

Le but de ce travail est de montrer l'apport original de la spectroscopie Raman et plus particulièrement de la microsonde pour l'étude de catalyseurs d'hydrodésulfuration. Nous présentons ici les résultats obtenus pour le précurseur oxyde dont la méthode de préparation a déjà été décrite (1).

L'emploi de la microsonde Raman Mole nous permet de ne pas utiliser une cellule tournante et d'éviter cependant une dégradation thermique de l'échantillon. En effet, cette technique travaillant avec une optique collectrice de la lumière diffusée, très ouverte, nous permet de réduire la puissance de la source excitatrice et d'utiliser une densité de puissance très faible au niveau de l'échantillon (de l'ordre de quelques mW avec la raie 514,5 nm d'un laser à Argon ionisé).

L'étude a d'abord porté sur la détermination de l'environnement du molybdène déposé sur alumine.

Sur le tableau I, nous présentons les relevés de fréquences obtenus pour des échantillons à teneur croissante en molybdène.

Tableau I. Fréquence Raman de catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

1 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %	CaMoO_4
						75
						111
						142
202	202					192
			220	220	219	206
						255
322	324					319
		332				
		356	355	361	361	
					377	
390	393					390
401			570	572	566	403
794	794					794
851	850					851
884	881	882	ep			884
			ep		903	
	940	955	954	953	953	

Nous pouvons confirmer les travaux de Brown (2), c'est-à-dire présence de l'entité MoO_4^{2-} isolée pour des faibles teneurs en molybdène. Nous pouvons également remarquer qu'il ne s'agit pas cependant de la phase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ puisque ce composé présente une raie Raman à 1010 cm^{-1} (3). Le molybdène occuperait donc préférentiellement à faible concentration les sites tétraédriques de l'alumine. Lorsque la teneur en molybdène augmente, nous observons des modifications dans le spectre Raman.

A 4 %, on observe le spectre correspondant à l'entité MoO_4^{2-} , c'est-à-dire du molybdène dans les sites tétraédriques, mais également une raie large et dissymétrique à 950 cm^{-1} .

Pour des teneurs supérieures en Mo (8 %), nous observons alors une raie large non résolue dissymétrique à 954 cm^{-1} et 3 raies de faible intensité à 566, 350 et 220 cm^{-1} .

Cette raie observée à 954 cm^{-1} serait attribuable à un vibreur $\text{Mo-O}_{2(f)}$ où le molybdène serait en position octaédrique et les oxygènes en position terminale. L'épaule à 903 cm^{-1} serait alors corrélée à une vibration d'un groupement $\text{Mo-O}_{(f)}$ où le molybdène serait dans un environnement tétraédrique et les oxygènes en position terminale. Si nous nous référons aux travaux sur les spectres de vibration des polymolybdates effectués par H. Vivier (4) de l'Université de Besançon, nous attribuons la raie observée à 560 cm^{-1} à la vibration d'un groupement du type $\text{O}(\text{Mo})_4$, $\text{O}(\text{Mo})_3$ ou $\text{O}(\text{Mo})_5$.

La raie à 220 cm^{-1} pourrait être corrélée au mouvement de déformation du pont Mo-O-Mo. Des études ESCA (5-6) sur ces échantillons nous ont permis de montrer que le molybdène se répartissait en monocouche à la surface de l'alumine. Ce résultat, conjugué à nos résultats Raman, nous permet de supposer l'existence d'un polymère bidimensionnel.

Nous avons ensuite étudié le cobalt déposé sur alumine. L'absorption intense de ces échantillons rend difficile l'étude Raman.

Sur le tableau II, nous pouvons constater que pour des faibles teneurs en Co (1 et 2 %) on retrouve un spectre assez semblable mais non identique à celui du composé CoAl_2O_4 . Ceci nous permet de confirmer l'étude ESCA, c'est-à-dire l'occupation préférentielle des sites tétraédriques de l'alumine sans pénétration dans le réseau.

On voit également que dans le cas de teneurs supérieures en cobalt, le

Tableau II. Fréquence Raman de catalyseur $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$				Co_3O_4	CoAl_2O_4
1 %	2 %		6 %		
484	484	480	470	468	
			515	510	490
		521			515
527	527		612 (f)		609 (f)
			676	674	
690	689				689
					711 (ep)

spectre évolue. Pour 6% en cobalt, nous obtenons un spectre correspondant à du Co en site tétraédrique et à du Co_3O_4 massif.

Étude de Co-Mo

Enfin, la dernière partie de ce travail sur catalyseurs modèles concerne le rôle du cobalt dans les précurseurs $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

L'étude a été menée sur des échantillons à teneur fixe en Mo (8%) et à teneur croissante en cobalt. Une étude préliminaire du molybdate de cobalt a été nécessaire. Celui-ci peut exister sous différentes phases, en particulier :

- *b* : CoMoO_4 : stable aux températures ordinaires
- *a* : CoMoO_4 : métastable aux températures ordinaires

La phase *b* CoMoO_4 est constituée d'octaèdre CoO_6 et MoO_6 , alors que la phase *a* est constituée d'octaèdre CoO_6 et de tétraèdre MoO_4 . Ces deux phases ont été synthétisées et vérifiées par cliché de R.X. Les spectres sont présentés sur la figure 1. Si la raie à 945 cm^{-1} du spectre de la phase *b* est attribuée à la vibration d'élongation MoO_2 où le molybdène est en position octaédrique, la raie à 938 cm^{-1} observée dans le cas de la phase *a* est attribuable à un vibreur de

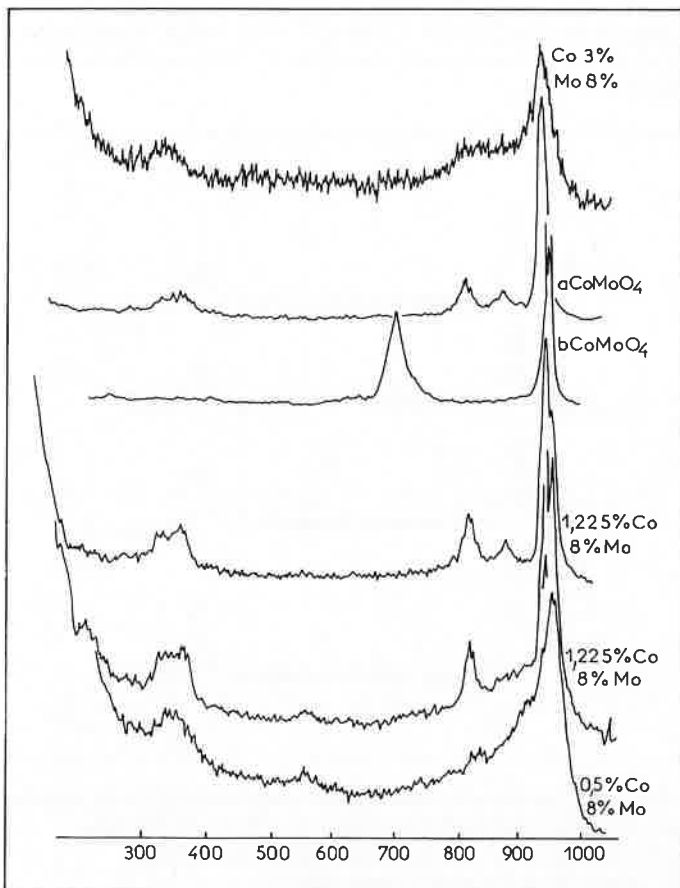


Figure 1. Spectre Raman de catalyseurs $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

type MoO_4 où le molybdène est en site tétraédrique. Quant à la raie observée à 700 cm^{-1} dans le cas de la phase *b*, elle peut correspondre à une vibration d'élongation des liaisons Mo-O longues de l'octaèdre (7).

Il est à noter que le spectre Raman ne nous permet pas de discuter l'environnement du cobalt.

Examinons maintenant les résultats obtenus pour les différents Co-Mo. Pour une teneur en Co de 0,5%, nous observons un spectre semblable à celui observé pour un échantillon $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec un pourcentage de Mo compris entre 6 et 10, c'est-à-dire que le Co aurait un rôle nul ou négligeable sur la répartition du Mo à la surface de l'alumine.

Pour une teneur de 1,225% en Co, nous observons un spectre intense et bien résolu. Ceci nous permet de supposer l'existence d'un composé défini, ce qui est d'ailleurs en accord avec les études thermogravimétriques qui supposaient une phase « CoMo_4 ». Le spectre obtenu dans ce cas présente des similitudes avec celui de CoMoO_4 phase *a* (raie à 938 cm^{-1}). Cette raie à 938 cm^{-1} correspondrait alors à la vibration d'élongation d'un groupement MoO_4 où le Mo serait au site tétraédrique. N'observant pas de raie caractéristique de l'environnement du cobalt, nous ne pouvons pas discuter le problème de sa localisation.

Nous pouvons également observer pour cet échantillon une raie à 950 cm^{-1} en corrélation avec une raie à 568 cm^{-1} et 220 cm^{-1} , c'est-à-dire qu'existerait également la phase polymolybdate.

Pour 3% en cobalt, nous avons encore une raie à 938 cm^{-1} que nous avons attribuée à un vibreur Mo-O où le molybdène est en site tétraédrique. Cependant les raies sont élargies, nous pouvons penser que nous avons une entité bien définie et un peu de la phase polymolybdate.

Conclusion

La microsonde Mole peut donc être un moyen d'investigation supplémentaire pour l'étude de catalyseur. La suite de ce travail concerne l'étude de l'interaction de molécules sulfurées avec ces précurseurs oxydes. A cet effet, nous avons mis au point une cellule adaptable sur la platine de la microsonde. Elle nous permettra ainsi des études *in situ* de la sulfuration à différentes températures.

Bibliographie

- (1) E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot et J. P. Bonnelle, *Spectroscopy letters*, 1978, **11** (12), 997.
- (2) F. R. Brown, L. E. Makowsky et K. H. Rhee, *J. Catal.*, 1977, **50**, 162.
- (3) J. Medema, C. Van Stam, V. H. J. De Beer, A. J. A. Konings et D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, 1978, **53**, 386.
- (4) H. Vivier, Thèse (Besançon), 1978.
- (5) J. Grimblot, J. P. Bonnelle et J. P. Beauvils, *J. Elect. Spect.*, 1976, **8**, 437 et J. Grimblot et J. P. Bonnelle, *J. Elec. Spect.*, 1976, **9**, 449.
- (6) P. H. Cord, P. Courtine et G. Pannetier, *Spect. Acta*, 1972, **28 A**, 1601.