

Catalyseurs (Co)Mo sulfurés contenant des atomes isolés et petits clusters à haute activité en hydrodésulfuration

Daria Ryaboshapka,¹ Laurent Piccolo,¹ Valérie Briois,² Mimoun Aouine,¹ Pavel Afanasiev¹

¹ Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON, F-69626, Villeurbanne, France.

² Synchrotron SOLEIL, 91192 Gif-sur-Yvette, France

Un défi majeur de transition énergétique est la création des nouveaux catalyseurs actifs, sélectifs et stables tout en utilisant au minimum les métaux chers. Dans ce contexte, un paradigme récent de « catalyseurs ultradispersés » est en plein essor. Il s'agit de catalyseurs contenant des atomes de métaux isolés ou des petits clusters stabilisés sur un support. Cette approche a des intérêts autant fondamentaux qu'appliqués. De nouvelles propriétés sont observées sur les catalyseurs ultradispersés par rapport aux catalyseurs conventionnels contenant des nanoparticules.

Tandis que les catalyseurs à base de nanoparticules de la phase lamellaire MoS₂ sont bien connus en hydrodésulfuration (HDS), en production de l'hydrogène et dans d'autres réactions, il n'existe actuellement pas de données sur les catalyseurs sulfures ultradispersés. Nous avons élaboré et étudié des catalyseurs contenant des atomes individuels et des petits clusters de molybdène. Les matériaux ont été préparés par adsorption des thiomolybdates (NH₄)₂MoS₄, (NH₄)₂Mo₂S₁₂ et (NH₄)₂Mo₃S₁₃ à partir de solutions organiques sur un support carbone de haute surface spécifique, puis sulfurés sous H₂S/H₂ à 350 °C. L'activité catalytique a été évaluée en test modèle d'HDS du thiophène.

Des caractérisations par HRTEM, Raman et XRD montrent l'absence de feuillets MoS₂ au sein de nos matériaux. La microscopie HAADF-STEM montre la présence, en grande majorité, d'atomes isolés Mo ainsi que de clusters subnanométriques (Fig.1a). La spectroscopie XAS atteste que dans les solides initiaux les thioanions sont partiellement oxydés vers des oxoanions dimères. Après sulfuration et test HDS, des liaisons Mo-S apparaissent alors que le nombre de liaisons Mo-Mo diminue, en accord avec la formation d'atomes isolés (Fig. 1b).

Les catalyseurs ainsi préparés ont une activité HDS spécifique plus élevée que la référence MoS₂/Al₂O₃ conventionnelle (Fig.1c). De plus, nous observons une forte promotion de nos systèmes par le cobalt, menant à des TOF jusqu'à trois fois supérieures à celles des meilleurs catalyseurs CoMoS. Nos résultats, qui démontrent pour la première fois l'activité très importante des atomes isolés et petits clusters, ont un impact à la fois appliqué et fondamental, car ils permettent d'expliquer les nombreuses controverses existantes dans la littérature antérieure.

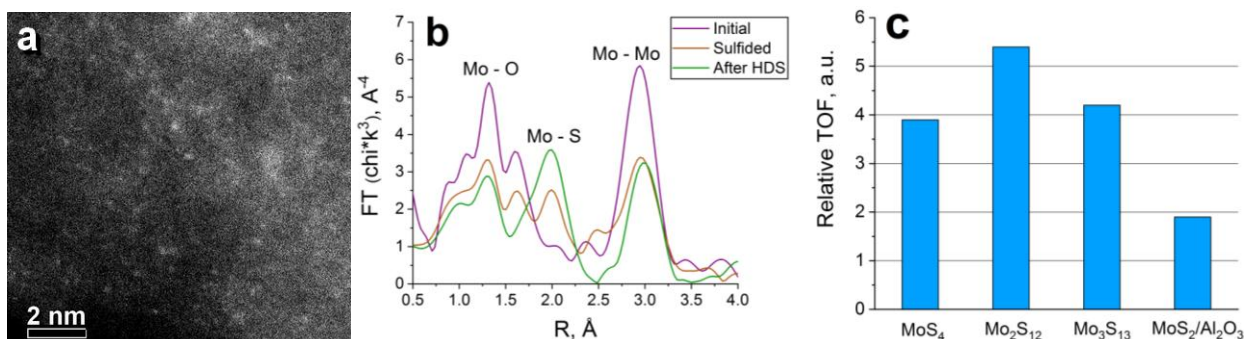


Figure 1 : (a) Image STEM d'un catalyseur sulfuré (taches blanches correspond aux atomes et clusters de Mo); (b) Spectres EXAFS de catalyseurs initial, sulfuré et après le test HDS, montrant l'évolution de contributions de voisins O, S et Mo; (c) TOF relatives en HDS de thiophène à 320 °C pour les catalyseurs préparés à partir différents précurseurs comparés à la référence 10 % MoS₂/Al₂O₃.