

gen20007155

50376
1998
144

n° d'ordre : 2316

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Anne GRIBOVAL



***SYNTHESE D'HETEROPOLYANIONS A BASE DE Co, Mo, P(Si)
PREPARATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT
SUPPORTES SUR ALUMINE***

Soutenue le 30 septembre 1998 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

G. HECQUET	Président du jury
J.C. DUCHET	Rapporteur
P. GOUZERH	Rapporteur
M. BREYSSE	Examineur
J.R. BERNARD	Examineur
J.L. DUBOIS	Examineur
M. FOURNIER	Examineur
E. PAYEN	Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. n°402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je remercie la société ELF ANTAR France et le C.N.R.S. pour leur appui financier qui a permis la réalisation de ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Pierre BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et à Monsieur Gérard HECQUET, son actuel directeur.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Monsieur Jean-Claude DUCHET, Professeur à l'Université de Caen, et de Monsieur Pierre GOUZERH, Professeur à l'Université Paris VI, et je leur suis reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Madame Michèle BREYSSE, Directeur du laboratoire de Réactivité de Surface à l'université Paris VI, qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie également Monsieur Jean-Luc DUBOIS, Ingénieur de recherche à ELF ATOCHEM et Monsieur Jean-René BERNARD, Chef de projet recherche à ELF ANTAR, qui ont bien voulu suivre ce travail. Je les remercie pour les discussions fructueuses que nous avons eues au cours des réunions.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Edmond PAYEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et Monsieur Michel FOURNIER, Professeur à l'Université de Lille, qui ont accepté de diriger ce travail et m'ont fait profiter de leurs compétences scientifiques. Je leur suis très reconnaissante pour leur constante disponibilité et leurs nombreuses qualités humaines.

Je remercie également Monsieur Pascal BLANCHARD, Maître de conférences à l'Université de Lille, qui n'a jamais refusé de consacrer une partie de son temps et de son énergie à ce travail. Il a su établir, avec l'aide de son coéquipier Monsieur Lionel LE BIHAN, une ambiance chaleureuse au sein du lieu de travail.

Enfin j'associe à mes remerciements toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à cette étude et qui ont permis par leur sympathie que ce travail soit réalisé dans une ambiance très agréable.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p 1
------------------------------	-----

chapitre A : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

A.I. Catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS)	p 3
A.I.1. Préparation des catalyseurs	p 3
A.I.2. Catalyseurs CoMo/Al₂O₃	p 5
A.I.3. Rôle du phosphore : Catalyseurs CoMoP/Al₂O₃	p 5
A.I.4. Etude de la phase active	p 7
A.II. Les hétéropolyanions (HPA)	p 9
A.II.1. Définition	p 9
A.II.2. Les différents domaines d'application	p 10
A.II.3. Structure des hétéropolyanions	p 10
A.II.3.1. La structure de type Keggin	p 10
A.II.3.1.1. L'hétéropolyanion	p 10
A.II.3.1.2. Le réseau cristallin	p 12
A.II.3.1.3. Structure de Keggin lacunaire et dérivés substitués	p 13
A.II.3.2. La structure de type Dawson	p 13
A.II.3.3. Autres structures particulières	p 15
A.II.4. Propriétés des hétéropolyanions	p 16
A.II.4.1. L'acidité	p 16
A.II.4.2. Propriétés redox (HPA réduits)	p 16
A.II.4.3. Stabilité des hétéropolyanions en solution	p 18
A.II.4.4. Stabilité des hétéropolyanions massiques et supportés	p 20
A.II.4.4.1. Les composés massiques	p 20
A.II.4.4.2. Les hétéropolyanions supportés	p 21
A.II.5. Utilisation des HPA supportés	p 22
A.II.5.1. Catalyseurs d'hydrotraitement	p 22
A.II.5.2. Hydrodésulfuration	p 24
A.II.5.2.1. Support TiO₂	p 24
A.II.5.2.2. Support SiO₂	p 25
A.II.5.2.3. Support Al₂O₃	p 25
Références bibliographiques du chapitre A	p 27

chapitre B : HETEROPOLYANIONS MASSIQUES

B.I. Les hétéropolyanions non réduits	p 33
B.I.1. Synthèses réalisées	p 33
B.I.1.1. Synthèse de $H_3PMo_{12}O_{40}$, 13 H_2O	p 33
B.I.1.2. Synthèse de $H_4SiMo_{12}O_{40}$, 13 H_2O	p 34
B.I.1.3. Synthèses de $Co_{1,5}PMo_{12}O_{40}$ et de $Co_2SiMo_{12}O_{40}$	p 34
B.I.2. Caractérisations	p 36
B.I.2.1. Analyses élémentaires	p 36
B.I.2.2. Conservation de la structure de Keggin	p 36
B.II. Les hétéropolyanions réduits	p 41
B.II.1. Synthèses réalisées	p 41
B.II.1.1. Synthèse directe de $H_7PMo_{12}O_{40}$ (isomère β)	p 41
B.II.1.2. Réduction des précurseurs de départ	p 42
B.II.1.2.1. Choix des réducteurs	p 42
B.II.1.2.2. Principe de la Réduction	p 43
B.II.1.2.3. Composés synthétisés	p 43
a) Cas du cobalt métallique	p 43
b) Cas de l'hydrazine	p 44
c) Cas de l'acide thioglycolique	p 45
B.II.2. Nomenclature utilisée	p 49
B.II.3. Caractérisations	p 51
B.II.3.1. Nature des entités présentes	p 51
B.II.3.2. Degré de réduction	p 55
B.III. Conclusion	p 58
Références bibliographiques du chapitre B	p 59

chapitre C : SOLUTIONS D'IMPREGNATION

C.I. Etude des hétéropolyanions non réduits	p 60
C.I.1. Etude par RMN de ^{31}P	p 60
C.I.1.1. Acide phosphomolybdique	p 60
C.I.1.2. Influence du cobalt	p 61
C.I.1.2.1. Effet paramagnétique	p 61
C.I.1.2.2. Influence du contre-ion	p 62
C.I.1.2.3. Influence de la concentration	p 64
C.I.2. Etude par polarographie	p 65

C.II. Etude des hétéropolyanions réduits	p 70
C.II.1. Etude des HPA réduits à base de phosphore	p 70
C.II.1.1. pH des solutions	p 70
C.II.1.2. Nature des espèces présentes	p 70
C.II.1.2.1. H ₇ PMo obtenu par synthèse directe	p 70
C.II.1.2.2. Réduction par le cobalt métallique	p 72
C.II.1.2.3. Réduction par l'hydrazine ou l'acide thioglycolique	p 75
a) Etude polarographique	p 75
b) Etude par RMN de ³¹ P	p 79
C.II.1.3. Interaction de type paire d'ions	p 82
C.II.2. Etude des HPA réduits à base de silicium	p 86
C.III. Conclusion	p 88
Références bibliographiques du chapitre C	p 89

chapitre D : PRECURSEUR OXYDE

D.I. Préparation du précurseur oxyde	p 90
D.II. Nature des entités présentes sur le support	p 91
D.II.1. Les hétéropolyanions non réduits	p 91
D.II.1.1. Catalyseurs séchés	p 91
D.II.1.1.1. Etude par spectroscopie Raman	p 91
D.II.1.1.2. Etude par spectroscopie UV-visible	p 92
D.II.1.1.3. Etude par polarographie	p 93
D.II.1.1.4. Discussion	p 97
D.II.1.2. Catalyseurs calcinés	p 97
D.II.1.2.1. Etude par spectroscopie Raman	p 97
D.II.1.2.2. Etude par spectroscopie UV-visible	p 98
D.II.1.2.3. Etude par polarographie	p 99
D.II.1.3. Conclusion	p 100
D.II.2. Les hétéropolyanions réduits	p 100
D.II.2.1. Catalyseurs séchés	p 101
D.II.2.1.1. Etude par polarographie	p 101
D.II.2.1.2. Etude par spectroscopie UV-visible	p 103
D.II.2.2. Catalyseurs calcinés	p 105
D.II.2.2.1. Etude par polarographie	p 105
D.II.2.2.2. Etude par spectroscopie UV-visible	p 106
D.II.2.2.3. Etude par spectroscopie Raman	p 108
D.II.2.3. Conclusion	p 109

D.III. Dispersion des espèces	p 109
D.III.1. Etude par microanalyse X	p 109
D.III.2. Etude par SPX	p 111
D.IV. Conclusion	p 113
Références bibliographiques du chapitre D	p 115

chapitre E : CATALYSEUR SULFURE

E.I. Etude de la phase active	p 117
E.I.1. Etude par SPX	p 117
E.I.2. Etude par METHR	p 119
E.II. Test thiophène	p 124
E.II.1. Les hétéropolyanions non réduits	p 124
E.II.2. Les hétéropolyanions réduits	p 125
E.II.2.1. Etude des différents réducteurs	p 125
E.II.2.1.1. Le cobalt métallique	p 125
E.II.2.1.2. Les autres réducteurs	p 127
E.II.2.2. Influence du gaz de calcination	p 129
E.II.2.3. Etude à différents taux d'imprégnation en MoO₃	p 130
E.II.2.4. Conclusion	p 132
E.II.3. Influence de la sulfuration	p 132
E.III. Conclusion	p 135
Références bibliographiques du chapitre E	p 135

chapitre F : HETEROPOLYANIONS DU TYPE XYMo₁₁

F.I. Synthèses d'HPA substitués par un métal bivalent	p 136
F.I.1. Synthèses de XYMo₁₁O₄₀H_x(NH₄)₆	p 136
X = P, Si (x = 1, 2) ; Y = Co, Ni, Cu	
F.I.1.1. Synthèse de SiCoMo₁₁O₄₀H₂(NH₄)₆, x H₂O	p 136
F.I.1.2. Synthèses de PYMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O	p 137
F.I.1.2.1. Synthèse de PCoMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O	p 137
F.I.1.2.2. Synthèse de PNiMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O	p 137
F.I.1.2.3. Synthèse de PCuMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O	p 137
F.I.2. Substitution des ions NH₄⁺ par les ions Co²⁺	p 137
F.II. Caractérisations des composés	p 139

F.II.1. Etude des sels d'ammonium	p 139
F.II.1.1. Etude des composés massiques	p 139
F.II.1.2. Etude des composés en solution	p 143
F.II.2. Validation de la synthèse des sels de cobalt	p 145
F.II.2.1. Etude de la première substitution	p 145
F.II.2.2. Etude de la deuxième substitution	p 148
F.III. Etude du catalyseur supporté	p 152
F.III.1. Nature du précurseur oxyde	p 152
F.III.1.1. Les sels d'ammonium	p 152
F.III.1.2. Les sels de cobalt de l'HPA	p 154
F.III.2. Etude du catalyseur sulfuré	p 155
F.III.3. Test thiophène	p 156
F.IV. conclusion	p 157
Références bibliographiques du chapitre F	p 157

chapitre G : COMPARAISON AUX CATALYSEURS CLASSIQUES

G.I. Les solutions d'imprégnation	p 158
G.I.1. Les synthèses	p 158
G.I.2. Nature des espèces présentes en solution	p 159
G.I.2.1. Composés de référence	p 159
G.I.2.2. Etude des solutions classiques d'imprégnation	p 162
G.I.2.2.1. Solutions sans cobalt	p 162
G.I.2.2.2. Solutions avec cobalt	p 164
G.II. Etude du catalyseur supporté	p 165
G.II.1. Nature du précurseur oxyde	p 165
G.II.1.1. Catalyseurs séchés	p 166
G.II.1.2. Catalyseurs calcinés	p 168
G.II.2. Test thiophène	p 168
G.III. Conclusion	p 171
Références bibliographiques du chapitre G	p 171

CONCLUSION GENERALE	p 172
----------------------------	-------

ANNEXES

SCHEMAS DE SYNTHESE ET NOMENCLATURE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les hydrotraitements sont de grands procédés catalytiques essentiels à l'industrie du raffinage. Parmi les différents procédés, l'hydrodésulfuration (HDS) consiste à traiter les charges pétrolières par l'hydrogène à une pression et une température élevée. L'amélioration des performances des catalyseurs est rendue nécessaire par l'évolution des normes antipollution sur les teneurs en soufre des combustibles et en particulier des gazoles.

Les catalyseurs classiquement utilisés en HDS sont constitués d'une phase active, le sulfure de molybdène, supportée sur une alumine et promue par du cobalt. Cette phase est obtenue après sulfuration du précurseur oxyde noté $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'ajout d'éléments dopants a été souvent envisagé et le phosphore est l'élément le plus préconisé pour augmenter les activités désulfurantes des catalyseurs. Bien que de nombreuses études aient été menées pour expliquer le rôle de cet élément dans la phase active ou dans la genèse du précurseur oxyde, son rôle exact n'est pas encore clairement établi. Le précurseur oxyde est généralement obtenu par imprégnation de l'alumine avec des solutions contenant les sels des éléments à déposer, c'est à dire l'heptamolybdate d'ammonium, le nitrate de cobalt et l'acide phosphorique. La présence de l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ dans ces solutions a été établie [1] et il a été montré [2] que le promoteur (Co) doit être en forte interaction avec l'entité molybdénique durant toutes les étapes de la préparation du précurseur oxyde. Cependant une entité définie à base de Co, Mo et P n'a jamais été mise en évidence dans les solutions d'imprégnation. Spozhakina [3] et Maitra [4] ont respectivement montré que l'utilisation de l'acide phosphomolybdique et du sel d'anderson $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$ conduisent à des catalyseurs actifs en HDS. Cependant, peu de préparations à partir d'hétéropolyanions contenant les différents éléments Co, Mo et P sont mentionnées à ce jour.

Le but de ce travail est de préparer des catalyseurs d'HDS à partir d'hétéropolyanions à structure de Keggin associant le molybdène, le cobalt et le phosphore ou le silicium, le cobalt étant introduit en contre-ions. Après une introduction bibliographique (**chapitre A**), nous présenterons la synthèse de ces nouveaux hétéropolyanions (**chapitre B**) puis la préparation des solutions d'imprégnation obtenues par redissolution de ces composés (**chapitre C**). Ces solutions sont imprégnées sur une alumine de grande aire spécifique et les solides sont ensuite séchés puis calcinés sous air ou sous azote à 400°C. Les solides obtenus, appelés précurseurs oxydes, sont caractérisés (**chapitre D**) et après sulfuration, les catalyseurs sont testés en HDS du thiophène (**chapitre E**).

Le **chapitre F** est consacré à une préparation originale d'hétéropolyanions monosubstitués du type $\text{Co}_3\text{XP}(\text{Si})\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}^{n-}$ ($\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$), où X est au sein même de l'unité de Keggin à la place d'un atome de molybdène. Ces nouveaux précurseurs sont comparés aux catalyseurs préparés de façon conventionnelle (**chapitre G**).

- [1] W.C. Cheng, N.P. Luthra, *J. Catal.*, 109 (1988), 163.
- [2] J.A.R. Van Veen, E. Gerkema, A.M. Van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, (1987), 1684.
- [3] A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova, D. Shopov, T. Yreva, *Proc. VIth Int. Symp. Heterogeneous Catalysis, Sofia, Part1*, (1987), 503.
- [4] A.M. Maitra, N.W. Cant, D.L. Trimm, *Appl. Catal.*, 48 (1989), 187.

Chapitre A :

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre A : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

Le but de cette étude est la recherche de nouvelles formulations de catalyseurs d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolycomposés. Dans ce premier chapitre, on rappellera le mode de préparation des catalyseurs synthétisés de façon conventionnelle ainsi que la structure du précurseur oxyde et de la phase active. En effet, dans la suite de notre travail, nous nous attacherons à comparer nos catalyseurs à ces catalyseurs classiques industriels. Puis, après une présentation des hétéropolyanions et de leurs propriétés, nous présenterons les divers travaux qui décrivent l'utilisation d'hétéropolycomposés dans la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement, utilisation encore peu développée.

A.I. Catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) :

Les catalyseurs utilisés en hydrotraitement, et plus particulièrement en hydrodésulfuration, sont constitués d'une phase active, le sulfure de molybdène ou de tungstène, dispersée sur un support de grande aire spécifique, généralement une alumine de type γ . L'ajout d'un promoteur comme le cobalt ou le nickel permet d'augmenter fortement l'activité des catalyseurs. La phase active est obtenue par sulfuration d'un précurseur oxyde, celui-ci étant obtenu par imprégnation du support avec une solution constituée des sels des éléments à déposer.

A.I.1. Préparation des catalyseurs :

Les différentes étapes de la synthèse sont les suivantes :

- **l'imprégnation :**

On distingue habituellement deux types d'imprégnation :

- l'imprégnation à sec, qui consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal au volume poreux. Cette méthode est utilisée dans les synthèses industrielles.

- l'imprégnation avec excès, qui consiste à immerger le support dans un grand volume de solution. Il y a diffusion des espèces dans les pores de l'alumine par gradient de concentration puis un équilibre s'établit progressivement entre la concentration des espèces à déposer à la surface du support et celle de la solution. Cette méthode présente un inconvénient majeur, puisque l'on ne connaît pas à priori la quantité de sel effectivement déposée.
- la maturation : elle permet à la solution de pénétrer dans la totalité des pores de l'alumine.
- le séchage : il permet l'évacuation des solvants.
- la calcination : elle provoque la décomposition des sels afin d'obtenir le précurseur oxyde.

A l'issue de ces différentes étapes, on obtient le précurseur oxyde qui est ensuite sulfuré pour obtenir la phase active. Dans les catalyseurs conventionnels utilisés en hydrodésulfuration, le précurseur oxyde est constitué de molybdène associé à du cobalt et il est noté $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$.

Les précurseurs utilisés pour la préparation des solutions sont des sels relativement solubles. La méthode la plus courante consiste à utiliser une solution contenant :

- l'heptamolybdate d'ammonium : $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6, 4 \text{H}_2\text{O}$
- le nitrate de cobalt : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{H}_2\text{O}$

Une autre méthode, préconisée dans certains brevets [1], fait intervenir :

- l'oxyde de molybdène : MoO_3
- le carbonate de cobalt : CoCO_3

L'ajout de phosphore permet généralement d'améliorer l'activité des catalyseurs. Il est rajouté sous forme d'acide phosphorique H_3PO_4 . Le catalyseur est noté $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$.

A.I.2. Catalyseurs CoMo/Al₂O₃ :

Le molybdène est présent sous forme de polymolybdates adsorbés à la surface du support et le cobalt se trouve dans plusieurs environnements différents en fonction de la teneur en métal déposée mais aussi de la température de calcination [2-5]. Le cobalt en environnement octaédrique à la surface de l'alumine semble l'entité majoritaire pour une température de calcination inférieure à 550 °C [6] ; les atomes de cobalt proches de la surface sont en interaction avec les ions molybdates. Une partie du cobalt se trouve également dans les sites tétraédriques de l'alumine. Pour des températures de calcination plus élevées (supérieures à 550 °C), le cobalt en position tétraédrique devient l'entité majoritaire. Lorsque les teneurs en molybdène sont élevées (supérieures à 14 % en poids de MoO₃), l'espèce CoMoO₄ apparaît [2] ; sa formation peut être due à une coprécipitation des sels de Mo et de Co lors de l'imprégnation. A de très fortes teneurs en cobalt, le composé Co₃O₄ est observé [4].

A.I.3. Rôle du phosphore : Catalyseurs CoMoP/Al₂O₃

L'ajout de phosphore est généralement décrit dans la littérature pour la synthèse de catalyseurs pour les principales réactions d'hydrotraitement [7-9]. Il est ainsi utilisé en tant que dopant des systèmes Co(Ni)Mo.

De nombreux travaux ont été réalisés afin de comprendre quelle est l'influence du phosphore sur la phase active. La méthode utilisée pour l'imprégnation du phosphore ainsi que sa teneur sont des facteurs influençant fortement son effet dopant. Les explications avancées par les divers auteurs sont nombreuses et il est à noter que des différences d'appréciation importantes existent, notamment en ce qui concerne la teneur optimale en phosphore. Cette grande disparité de résultats résulte de protocoles expérimentaux souvent très différents : diversité des séquences d'imprégnation des différents éléments sur le support [8,10], diversité des supports utilisés, mais aussi des traitements thermiques qui peuvent influencer le comportement du catalyseur. On se propose donc ici de relever les effets majeurs du phosphore reportés dans la littérature.

Les meilleurs résultats sont obtenus à des teneurs faibles en phosphore et surtout lorsque l'élément est imprégné avant ou simultanément au molybdène et au cobalt [11-12]. Certains travaux ne notent cependant aucun effet promotionnel en HDS du thiophène sur des catalyseurs du type CoMoP/Al₂O₃, où le phosphore est imprégné préalablement sur l'alumine seule [13]. A de hautes

teneurs en phosphore, un effet d'empoisonnement significatif est par ailleurs observé [11].

La plupart des travaux s'accordent à dire que le phosphore interagit fortement avec la surface de l'alumine, par l'intermédiaire des groupements OH [7,9,14], et modifie les propriétés chimiques et physiques du support. En effet, lorsque l'on augmente la teneur en phosphore progressivement par ajout d'acide orthophosphorique, l'acidité du support passe par un minimum puis croît avec la quantité de dopant ajoutée [14]. Le phosphore aurait une influence importante sur la texture de l'alumine [15]. Il contribuerait à augmenter le diamètre moyen des pores tout en bloquant les micropores. Cette interaction peut alors avoir plusieurs effets directs sur le précurseur oxyde et la phase active :

- La préimprégnation de phosphore sur l'alumine [16] diminue la dispersion du molybdène à l'état oxyde lors de la préparation des catalyseurs Mo/Al₂O₃. En effet cet élément interagit avec les groupements OH du support responsables de la dispersion du molybdène. En revanche, lorsque les deux éléments sont imprégnés ensemble, il y a formation en solution d'un hétéropolyanion du type P₂Mo₅O₂₃⁶⁻, plus ou moins protonné selon le pH, induisant une dispersion optimale du molybdène.
- Diverses études ont montré que la présence de phosphore sur l'alumine induit dans le cas de catalyseurs NiMoP/Al₂O₃ [17,3], et NiWP/Al₂O₃ [18], une augmentation de la proportion de nickel en site octaédrique par rapport au nickel placé en site tétraédrique (accroissement du rapport Ni_{oct}/Ni_{tét}). Ce phénomène serait plus important lorsque le phosphore est imprégné au préalable sur l'alumine.
- Sur la phase sulfure, Fierro et coll. ont suggéré, à partir d'études faites par chimisorption de NO, que le phosphore induit une modification de la dimension des cristallites de MoS₂ et ainsi contribue à augmenter le nombre de sites actifs [19]. Cette observation n'est cependant pas confirmée par Poulet et coll. sur les systèmes MoP [7]. En effet ces derniers observent par microscopie électronique à haute résolution (MEHR) un empilement significatif des feuillets de MoS₂ pour les catalyseurs dopés MoP/Al₂O₃ par rapport aux catalyseurs non dopés Mo/Al₂O₃. Ceci serait dû à une diminution du nombre de points d'ancrage du molybdène.

- La présence de phosphore près du molybdène dans la phase active MoS_2 pourrait également modifier l'activité intrinsèque de certains sites actifs. Les atomes de phosphore seraient situés dans les ponts de type Al-O-P-Mo liant les feuillets de MoS_2 au support [7].
- Plusieurs auteurs ont postulé l'existence de certains sites faisant intervenir le phosphore [7,20]. Ceci sous-entend une possible participation du phosphore à l'architecture des feuillets de MoS_2 .

A.I.4. Etude de la phase active :

La phase active est obtenue par sulfuration du précurseur oxyde. La procédure de sulfuration la plus classique consiste à traiter le catalyseur par un mélange gazeux $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (à 10 % en H_2S) à une température de 350 à 400 °C pendant plusieurs heures. Dans les procédés industriels, la sulfuration est réalisée directement par la charge pétrolière soufrée, dans laquelle un agent sulfurant, tel le diméthylsulfure, peut être ajouté en faible quantité. La sulfuration conduit à la formation de nanocristaux de MoS_2 dispersés sur le support [21]. MoS_2 , de structure hexagonale compacte, est un composé lamellaire. On distingue les plans de base des plans de bords sur lesquels sont localisés les sites actifs (**figure A1**).

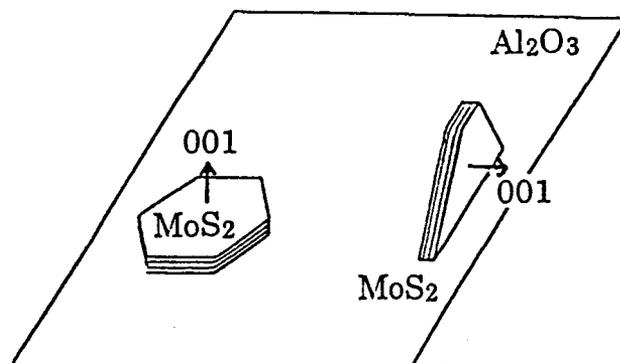


Figure A1 : Représentation des feuillets de MoS_2 sur l'alumine (d'après [21])

Dans le cas des catalyseurs promus (agent promoteur Co ou Ni), différents modèles, concernant la localisation des atomes de cobalt ou de nickel, ont été discutés. Les deux modèles couramment retenus sont le modèle de Delmon et le modèle de Tøpsøe.

- Le modèle de Delmon : modèle de synergie de contact et du contrôle à distance ("Remote Control") [22] :

Le système est considéré comme biphasique : cristallites de MoS_2 et cristallites de Co_9S_8 . L'effet promotionnel du cobalt serait dû à un effet de synergie à l'interface de ces deux types de cristallites (**figure A2**). Il pourrait avoir lieu, soit par un transfert électronique à la jonction des deux entités MoS_2 et Co_9S_8 , modifiant ainsi la densité électronique des sites actifs, soit par un transfert d'une espèce hydrogène, probablement de la phase Co_9S_8 à MoS_2 , Co_9S_8 dissociant les molécules de dihydrogène présentes dans la phase gaz.

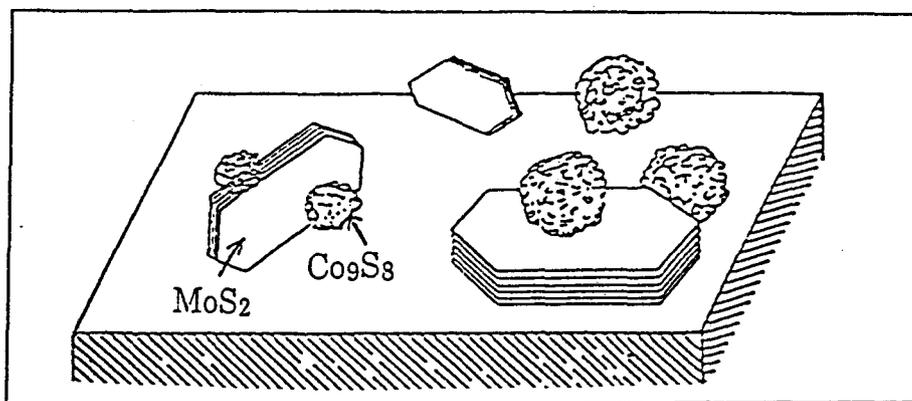


Figure A2 : Modèle de synergie de contact et du contrôle à distance (d'après [22])

- Le modèle de Tøpsøe [23] :

Tøpsøe met en évidence différentes phases contenant du cobalt dans un catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré (**figure A3**).

La phase responsable de l'effet promoteur du cobalt est la phase appelée "CoMoS". Dans cette entité, les atomes de cobalt sont localisés sur les bords des cristallites de MoS_2 dans le même plan que les atomes de molybdène. Les atomes de cobalt présents dans la phase CoMoS proviennent de la sulfuration du cobalt qui se trouve en sites octaédriques superficiels de l'alumine dans le précurseur oxyde. Les auteurs notent également la présence de Co non sulfuré et de sulfure massique Co_9S_8 . Le cobalt restant sous forme non sulfurée est situé dans les sites tétraédriques de l'alumine : phase notée CoAl_2O_4 . Le sulfure massique Co_9S_8 , considéré comme peu actif en hydrodésulfuration existe après sulfuration d'un catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant de hautes teneurs en Co. Lorsque tous les bords de la phase active sont occupés, l'excès de promoteur se trouve sous cette forme. La sulfuration des oxydes massiques CoMoO_4 et Co_3O_4 présents dans le

précurseur oxyde conduit également à la formation de sulfure Co_9S_8 [2] ; il est donc nécessaire de réduire la formation de ces oxydes afin d'obtenir un catalyseur plus actif en HDS.

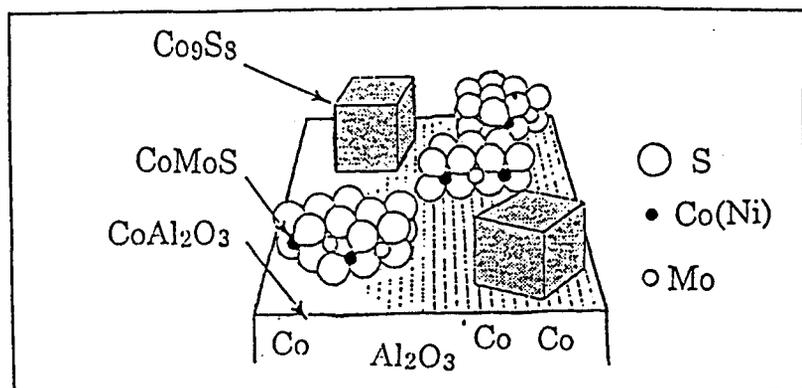
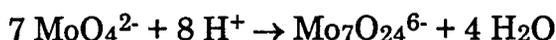


Figure A3 : Modèle de Tøpsøe (d'après [23])

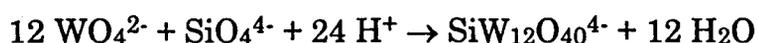
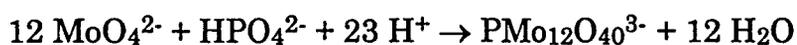
A.II. Les hétéropolyanions (HPA) :

A.II.1. Définition :

Les isopolyanions, notés M_kO_y^z , sont obtenus par condensation d'oxoanions MO_4^{n-} , où M est un atome métallique. La condensation apparaît par acidification du milieu et il y a alors élimination de molécules d'eau et création de ponts oxo entre les atomes métalliques. Le composé molybdique peut se condenser en solution selon la réaction suivante :



En présence d'un oxoanion XO_4^{p-} , où X est un atome différent de M, les atomes métalliques s'associent autour de cet oxoanion et la polycondensation conduit alors à une espèce mixte appelée **hétéropolyanion** et notée $\text{X}_x\text{M}_k\text{O}_y^z$. On peut ainsi obtenir par exemple l'ion 12-molybdophosphate, 12-tungstophosphate ou encore l'ion 12-tungstosilicate :



Les réactions sont régies par des facteurs expérimentaux tels l'acidité du milieu, la concentration des différentes espèces, et la nature du solvant. Les hétéropolyanions se caractérisent par leur rapport du nombre d'atomes métalliques à l'atome central : M/X. De nombreux composés sont obtenus en variant l'atome central X (Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} ...) ou les atomes M (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} ...) mais aussi par variation du rapport M/X (12, 11, 9, 6...).

Les isopolyanions et les hétéropolyanions font partie plus généralement d'un groupe d'espèces appelées **polyoxométallates**. La structure de ces espèces peut être décrite comme un assemblage de polyèdres par mise en commun d'un ou plusieurs ligands oxo.

A.II.2. Les différents domaines d'application :

Les hétéropolyacides ont fait l'objet de nombreuses études et sont utilisés le plus souvent en catalyse dans des secteurs divers tels la médecine [24-25], ou la photochimie [26]. Les hétéropolyanions sont des catalyseurs pour de nombreuses réactions en catalyse homogène ou hétérogène [27-35] et leur utilisation met en jeu les **propriétés acido-basiques ou oxydo-réductrices** de ces espèces. Ces propriétés peuvent être contrôlées par les éléments constituant l'hétéropolyanion et par la nature des contre-ions.

Les hétéropolyacides sont généralement des acides forts et l'une des réactions les plus classiques, faisant intervenir l'acido-basicité des hétéropolyanions, est la déshydratation des alcools [36]. D'autre part, de nombreuses réactions d'oxydation sont catalysées par les hétéropolyanions [27-37], notamment les réactions de deshydrogénation des alcools et des acides carboxyliques. La catalyse d'oxydation fait souvent appel au mécanisme de Mars et Van Krevelen [38], qui consiste à oxyder le réactif par réduction du catalyseur, ce dernier étant réoxydé ensuite par l'oxygène présent dans la phase gaz.

A.II.3. Structure des hétéropolyanions :

A.II.3.1. La structure de type Keggin :

A.II.3.1.1. L'hétéropolyanion :

Les hétéropolyanions les plus couramment utilisés en catalyse ont un rapport M/X égal à 12 et une structure dite de "Keggin" [39].

Ces hétéropolyanions sont constitués par des arrangements d'octaèdres MO_6 autour du tétraèdre XO_4 et pour un même rapport M/X , plusieurs arrangements sont possibles. Plusieurs isomères peuvent ainsi être isolés selon les conditions opératoires et distingués par leurs caractéristiques spectroscopiques différentes. Les isomères les plus connus sont les isomères α (structure de Keggin vraie) et β (structure dérivée de la structure Keggin) représentés **figure A4**.

L'hétéropolyanion de type Keggin α - $XM_{12}O_{40}^{n-}$ (symétrie T_d) est constitué d'un tétraèdre régulier XO_4 , entouré de 12 octaèdres MO_6 . Ces octaèdres s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} (symétrie C_{3v}). Ces groupements sont reliés entre-eux par leurs sommets. Dans cette structure les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types d'oxygène différents :

- 4 atomes d'oxygène, notés **Oa**, communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13}
- 12 atomes d'oxygène, notés **Ob**, communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents
- 12 atomes d'oxygène, notés **Oc**, communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13}
- 12 atomes d'oxygène, notés **Od**, reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux)

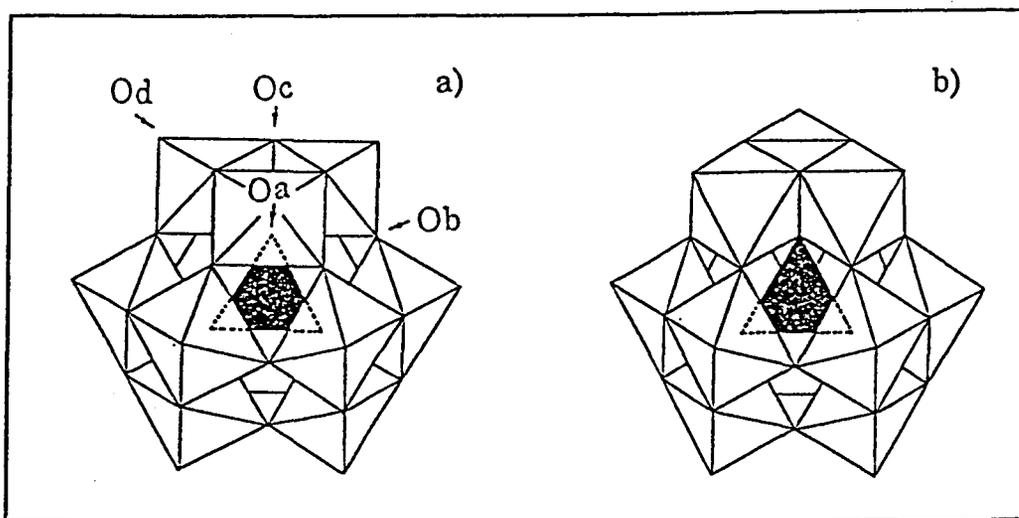


Figure A4 : Représentation de la structure de Keggin (d'après [39])
a) isomère α , b) isomère β

La structure de l'isomère β se déduit de la structure de l'isomère α par rotation d'un groupement M_3O_{13} d'un angle $\pi/3$ autour d'un axe C_3 . La symétrie initialement de type T_d devient donc C_{3v} [40-42].

A.II.3.1.2. Le réseau cristallin :

La structure moléculaire de l'hétéropolyanion $XM_{12}O_{40}^{n-}$ décrite précédemment est souvent appelée structure primaire. A l'état solide, ces ions forment un réseau cristallin, dont la symétrie est fonction de l'hydratation du solide et de la nature du contre-cation. Ce réseau est souvent appelé improprement structure secondaire [43].

A 4°C, les hétéropolyacides cristallisent sous forme d'hydrates contenant 29 ou 31 molécules d'eau mais ces composés s'effleurissent à température ambiante pour former un hydrate à 13 molécules d'eau, plus stable. Les protons de l'hétéropolyacide $H_nXM_{12}O_{40}$ sont liés à certaines de ces molécules d'eau de façon à former les ions $(H_2O)_2H^+$. Comme exemple, on peut citer la structure de $H_3PW_{12}O_{40}$, 6 H_2O [$PW_{12}O_{40}^{3-}$, 3 $H_5O_2^+$] déterminée par G.M. Brown et coll. et représentée figure A5 [44].

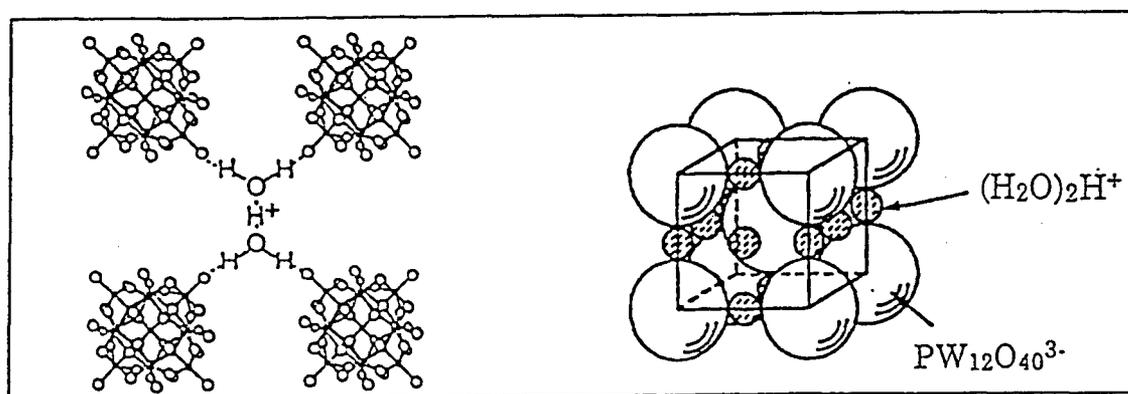


Figure A5 : Représentation du réseau cristallin de $H_3PW_{12}O_{40}$, 6 H_2O
(d'après [44])

Lorsque l'on substitue partiellement les protons de l'hétéropolyacide par un cation de petite taille de polarité voisine (exemple : le sodium), la structure du sel obtenu est semblable à celle de l'acide [45-47]. Ce n'est plus le cas lorsque le cation est de taille volumineuse (exemple : ammonium, césium) ; le réseau est alors compact et anhydre. Dans le sel $Cs_3PW_{12}O_{40}$, les ions césium occupent les sites des ions dioxonium $(H_2O)_2H^+$ de l'hexahydrate $H_3PW_{12}O_{40}$, 6 H_2O ; la maille est alors compacte et le sel est anhydre.

A.II.3.1.3. Structure de Keggin lacunaire et dérivés substitués :

Une structure dérivée est la **structure de Keggin dite "lacunaire" ou à "structure ouverte"**. Elle correspond à la structure de Keggin dans laquelle un ou plusieurs sites occupés préalablement par le molybdène ou le tungstène sont rendus vacants. Les séries correspondant à un rapport M/X de 11 [48-53] et de 9 [54], obtenues par extraction d'un ou trois atomes métalliques d'un même groupement ou de groupements M_3O_{13} différents, ont été étudiées. Les composés de formule $X^{n+}Mo_{11}O_{39}H^{(11-n)-}$ et $X^{n+}Mo_9O_{34}H_4^{(10-n)-}$, où X correspond à Si^{IV} , P^V ou Ge^{IV} , ont ainsi été synthétisés [55].

On distingue également les **dérivés substitués** dans lesquels un ou plusieurs atomes métalliques sont remplacés par des atomes différents. Les premières synthèses décrites concernent des hétéropolyanions à base de tungstène et correspondent à la formation de l'ion $X^{x+}Z^{z+}W_{11}O_{40}H_n^{(14-x-z-n)-}$ [56-60], où Z remplace un atome de tungstène dans la structure.

Le ou les éléments Z peuvent avoir des propriétés voisines de celles de l'atome substitué (molybdène, tungstène) ; c'est le cas de l'atome de vanadium dans la synthèse de $H_4PVMo_{11}O_{40}$ [61].

La substitution peut également avoir lieu par un élément dont le nombre d'oxydation est très inférieur à celui de l'atome métallique remplacé (Cobalt, nickel, fer...). C'est le cas par exemple de l'ion $SiZ^{z+}Mo_{11}O_{40}H_2^{(8-z)-}$, dans lequel un atome de molybdène est remplacé par un atome de chrome [62], ou par l'un des atomes suivant : Mn^{II} , Zn^{II} , Fe^{II} [63-64]. Les anions qui renferment plusieurs atomes métalliques différents sont appelés ions mixtes.

D'autre part, la substitution peut également affecter un ou plusieurs atomes d'oxygène. Un composé de formule $SiW_{10}M_2S_2O_{38}^{6-}$ (M : Mo, W, V) a ainsi pu être isolé et caractérisé [65].

Le cobalt peut aussi être l'atome central. De nouveaux sels de potassium de formules $K_6Co^{III}W_{11}V^VO_{40}$, $K_7Co^{II}W_{11}V^VO_{40}$, $K_8Co^{II}W_{11}V^IVO_{40}$ ont ainsi été synthétisés à partir du composé lacunaire $K_9Co^{III}W_{11}O_{39}$, dans lequel l'atome central est un atome de cobalt de degré d'oxydation +III [66].

A.II.3.2. La structure de type Dawson :

La structure des hétéropolyanions $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$ a été décrite par Dawson pour les composés tungstiques [67]. L'hétéropolyanion est constitué de 2 groupements dérivés de la structure de Keggin XM_9 . Le groupement XM_9 se déduit de l'entité XM_{12} en maintenant 1 groupement trimétallique M_3O_{13} intact et en enlevant un octaèdre MO_6 à chaque groupement M_3O_{13} restant. Dans le cas

de $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$, on note l'existence de deux formes isomères α et β ; la structure β se déduit de la structure α par rotation d'un groupement Mo_3O_{13} d'un angle $\pi/3$ autour de l'axe C_3 , qui relie les deux atomes de phosphore (figure A6). Il a été montré que les deux atomes de phosphore ne sont pas équivalents et que la structure correspond à l'union de deux demi-anions différents : l'un dérivé de α - PMo_{12} et l'autre dérivé de β - PMo_{12} [68].

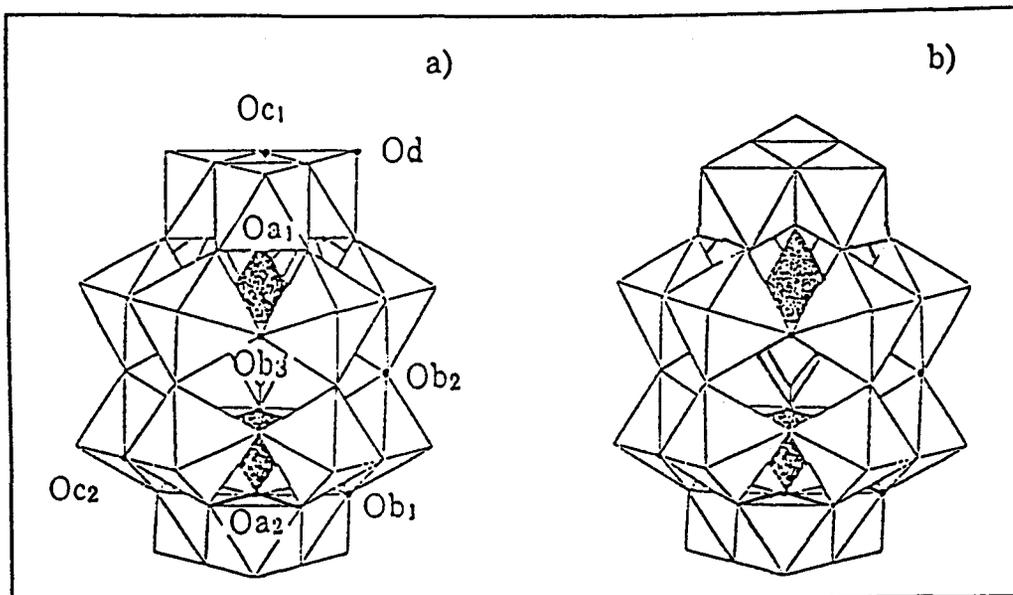


Figure A6 : Représentation de la structure de Dawson (d'après [67-68])

a) isomère α , b) isomère β

On distingue 8 types d'oxygène différents :

- 6 atomes d'oxygène, notés Oa_1 , communs à un tétraèdre et aux 2 octaèdres d'un même groupement M_2O_{10}
- 2 atomes d'oxygène, notés Oa_2 , communs à un tétraèdre et aux 3 octaèdres d'un même groupement M_3O_{13}
- 12 atomes d'oxygène, notés Ob_1 , assurent la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} et M_3O_{13}
- 6 atomes d'oxygène, notés Ob_2 , assurent la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10}
- 6 atomes d'oxygène, notés Ob_3 , assurent la jonction entre les octaèdres des groupements M_2O_{10}
- 6 atomes d'oxygène, notés Oc_1 , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13}

- 6 atomes d'oxygène, notés O_{c2} , communs aux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10}
- 18 atomes d'oxygène, notés O_d , reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux)

Récemment la synthèse d'un composé de type Dawson de formule $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$, où 3 atomes de tungstène sont substitués par 3 atomes de niobium, a été décrite [69-71].

A.II.3.3. Autres structures particulières :

Une structure particulière dans le cas où M/X est égal à 6, $XM_6O_{24}^{n-}$, a été proposée par Anderson [72]. Elle comprend 7 octaèdres situés dans un même plan et reliés par les arêtes : 6 octaèdres entourent l'octaèdre central contenant l'hétéroatome (figure A7). On connaît notamment le sel d'Anderson d'aluminium $AlMo_6O_{24}H_6(NH_4)_3$ ou de cobalt.

Une structure particulière dans le cas où M/X est égal à 5/2, $Na_6P_2Mo_5O_{23}$, a également été déterminée [73]. Cet anion est composé de 5 octaèdres formant une couronne et liés entre eux par les arêtes. Deux octaèdres se lient cependant par un seul atome d'oxygène pontant. La structure globale est extrêmement distordue et donc relativement instable. Cette structure est complétée par deux tétraèdres PO_4 qui se fixent à trois octaèdres de chaque côté de la couronne (figure A7).

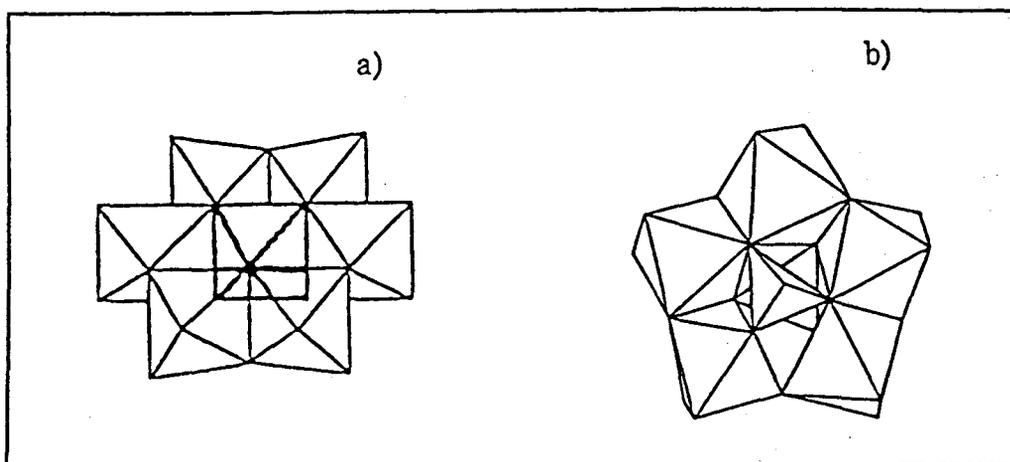


Figure A7 : Représentation des structures de type (d'après [72,73]) :
a) $XM_6O_{24}^{n-}$, b) $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$

A.II.4. Propriétés des hétéropolyanions :

A.II.4.1. L'acidité :

Certains hétéropolyacides se comportent comme des acides forts ; ils se dissocient complètement en solution aqueuse. Le degré de dissociation peut être modifié en milieu non aqueux (acétone, éthanol...). Les propriétés acides sont fonction des éléments constituant le polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion. La force de l'acide diminue selon l'ordre suivant : $W^{VI} > Mo^{VI} > V^V$ et $P^V > Si^{IV}$. Ainsi, Y. Ono et coll. [37] rapportent que la force acide dans l'acétone diminue selon l'échelle suivante :



Toutefois ces comparaisons restent discutées dans la mesure où la solvation des anions est rarement prise en compte. De plus ces échelles, fortement dépendantes du solvant, rendent difficilement compte des classements à l'état solide.

A.II.4.2. Propriétés redox (HPA réduits) :

En solution, de nombreux hétéropolyanions peuvent échanger des électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques. Les hétéropolyanions à structure de Keggin, sont facilement réductibles et les composés réduits peuvent être obtenus par électrolyse à potentiel contrôlé [48]. La réduction des hétéropolyanions en solution a ainsi été largement étudiée par les méthodes électrochimiques et notamment par la polarographie [74-78]. Réalisée sur électrode à goutte de mercure dans le cas des hétéropolytungstates ou sur électrode tournante de platine (ou carbone vitreux) dans le cas des hétéropoly molybdates, elle permet l'observation des vagues de réduction ou d'oxydation (courbes intensité-potentiel), qui correspondent aux différents échanges électroniques.

Les propriétés redox des hétéropolycomposés dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W,...) et de l'atome central (P, Si,...). Ainsi le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vagues $E_{1/2}$ sont faibles et moins l'ion est réductible. Ainsi $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ est plus réductible que $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. D'autre part, il est bien connu que le potentiel d'oxydoréduction décroît dans l'ordre suivant : $V > Mo > W$ [49] ; le vanadium est donc le métal le plus réductible.

L'addition d'électrons augmente la basicité du polyanion et est accompagnée d'une protonation [25,74-77,79] ; les acidités supplémentaires sont faibles. La réduction des hétéropolyanions à structure de Keggin peut alors être représentée de la façon suivante :



Les composés réduits sont des entités à valence mixte qui renferment des atomes métalliques à des degrés d'oxydation différents. Ils conservent la même structure que les composés parents non réduits pour un degré de réduction assez faible (jusque 4 électrons). En effet au delà d'un certain état de réduction, la stabilité du polyanion n'est plus assurée. Le nombre d'électrons acceptés sans destruction de la structure est fonction des éléments constituant l'hétéropolyanion et des conditions de réduction. Les polyanions à structure de Keggin à base de molybdène peuvent être réduits à quatre électrons avec conservation de la structure [75], c'est à dire conservation de l'unité de Keggin. Cependant une isomérisation de la forme α vers la forme β peut se produire, plus ou moins rapidement selon l'atome central [80].

Dans la structure de Keggin, les électrons sont délocalisés sur l'ensemble du polyanion [81-83]. La mobilité des électrons, constitués en paires, est assurée par les ponts M-O-M. On désigne par 0, II, IV, VI... les degrés de réduction des hétéropolyanions ; ils sont respectivement réduits à 0, 2, 4, 6... électrons par mole d'hétéropolyanion. Même si la stabilité du polyanion n'est plus assurée au delà d'un état de réduction faible, les méthodes électrochimiques permettent de mettre en évidence la formation de composés réduits instables, à des états de réduction nettement supérieurs. Pour un degré de réduction en solution supérieur ou égal à 6 électrons, il y a formation des composés appelés "bruns" de molybdène ou de tungstène. On peut ainsi former un composé réduit à 6 électrons, noté VI', dans lequel les électrons sont localisés sur un groupement M_3O_{13} [78] ; il y a création de liaisons métal-métal. Dans le cas du tungstène, la transformation VI \rightarrow VI' est irréversible ; l'oxydation du composé VI' conduit directement au composé non réduit 0. On peut ainsi par réduction électrochimique former également les composés VIII' et X', dans lesquels 6 électrons sont localisés sur des atomes de tungstène et respectivement 2 et 4 électrons sont délocalisés sur l'ensemble du polyanion. Dans le composé XII', les électrons sont tous localisés par groupe de 6. Dans le cas du molybdène les phénomènes sont encore plus complexes.

Dans la structure de Dawson, les électrons seraient localisés sur les 12 octaèdres constituant les ceintures hexagonales internes [84]. Récemment, une

représentation du transfert des électrons dans les hétéropolyanions réduits ayant une structure Keggin ou Dawson a été proposée [85]. La symétrie forte de ces composés permet d'utiliser la théorie des groupes et d'obtenir des solutions analytiques dans le but d'accéder à une image des différents processus électroniques mis en jeu dans la structure. L'étude a été réalisée sur le composé réduit à 2 électrons. Une évaluation quantitative des vitesses d'échange électronique est par ailleurs rendue possible par une étude RMN [86].

Les synthèses de nouveaux hétéropolyanions réduits ont été récemment rapportées dans la littérature. Un sel de triéthylammonium à structure de Keggin, de formule $(\text{Et}_3\text{NH})_5\text{PMo}_6^{\text{VI}}\text{Mo}_6^{\text{VO}}\text{O}_{40}(\text{V}^{\text{IVO}})_2$, a notamment été préparé [87]. L'unité de Keggin est "coiffée" de 2 unités VO situées en sites opposés. D'autre part, un composé réduit à 4 électrons de structure Dawson, stable en milieu non aqueux, $\alpha\text{-H}_3\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{5-}$, a été synthétisé en présence de la triphénylphosphine [88].

Il est à noter que les hétéropolyanions à structure de type Anderson ainsi que le composé $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ ne sont pas réductibles en polarographie [89].

La réduction de l'hétéropolycomposé sous forme solide a été plus rarement étudiée. Un mécanisme de la réduction de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par le dihydrogène a été proposé par Misono [90-91]. Des atomes de molybdène Mo^{6+} captent un électron et passent ainsi à l'état Mo^{5+} , la structure du polyanion restant inchangée. Puis, il y a création d'une vacance d'oxygène et départ d'une molécule d'eau par réaction des protons avec un atome d'oxygène de l'anion. Pour de nombreux auteurs, les atomes d'oxygène du réseau participent en effet au mécanisme d'oxydoréduction mais la nature des atomes d'oxygène mis en jeu reste discutée [92-93]. Les propriétés redox du sel $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ont également été étudiées [94] par réduction du composé par H_2 puis réoxydation par ^{18}O . Les auteurs suggèrent que les atomes d'oxygène, intervenant dans le processus d'oxydoréduction, sont les atomes d'oxygène de pont du polyanion.

A.II.4.3. Stabilité des hétéropolyanions en solution :

La nature des hétéropolyanions présents en solution dépend du pH et de la concentration des différents éléments. Par exemple, dans une solution de molybdates et de phosphates, lorsque les concentrations de molybdène et de phosphore correspondent à un rapport atomique P/Mo égal à 2/5, l'espèce majoritaire est sous la forme $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, espèce plus ou moins protonnée selon le pH de la solution. Les hétéropolyanions à structure de Dawson existent en

solution à des concentrations élevées en molybdène et en présence d'un excès de phosphore [95].

Les hétéropolyanions à structure de Keggin sont stables à pH acide : l'acide phosphomolybdique et l'acide silicomolybdique par exemple sont stables respectivement jusqu'à pH 2 et 3. A des pH plus élevés, il y a dégradation du polyanion en ion $\text{HPMo}_{11}\text{O}_{39}^{6-}$, stable dans un domaine de pH compris entre 3 et 5. La dégradation des ions de la série $M/X = 12$ se fait parfois sans intermédiaire : c'est le cas des 12-silicomolybdates qui à pH supérieur à 4 et à une faible concentration en polyanion (inférieure à $2,5 \cdot 10^{-2}$ M) se dégradent en silice et en isopolymolybdates [52]. La stabilité des composés varie avec la nature de l'atome central et décroît selon l'ordre suivant [95] : $\text{Si} \approx \text{Ge} > \text{P} \gg \text{As}$. Il est également rapporté l'échelle de stabilité selon la nature des atomes métalliques : $\text{W} > \text{Mo} > \text{V}$. Mais cette échelle prend en compte le facteur cinétique qui est prépondérant. Ainsi on trouve fréquemment que l'ion 11-silicotungstique est stable jusqu'à un pH de 8, alors que l'ion 11-silicomolybdique est stable seulement jusque pH 5. Mais en réalité l'ion 11-silicotungstique n'est également stable que jusqu'à un pH de 5. En effet au-delà de ce pH, il y a dégradation du composé si on attend suffisamment longtemps pour s'affranchir du facteur cinétique.

Les hétéropolyanions réduits sont stables à des pH plus élevés que les composés non réduits correspondants. En effet, leur charge négative plus grande augmente leur basicité [74-75].

La forme isomère la plus stable des hétéropolyanions en solution aqueuse est la forme α car l'isomérisation $\beta \rightarrow \alpha$ est rapide. En milieu organique (ex : eau/dioxanne (60 %)), où la vitesse d'isomérisation est très lente pour l'ion 12-molybdosilicate [74], on peut stabiliser la forme isomère β . En revanche, pour les composés réduits, l'isomérisation peut se produire dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$. Pour les hétéropolyanions réduits à 4 électrons dans les conditions usuelles, la forme la plus stable est la forme isomère β [96]. Cette forme est obtenue rapidement pour P et As et très lentement pour Si (plusieurs mois). Cependant, dans les deux cas (Si, P), la forme la plus stable de l'hétéropolyanion réduit à deux électrons est la forme α . Avec les composés réduits à structure de Dawson, les deux processus d'isomérisation $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ peuvent entrer en compétition et dans certains cas, les deux isomères coexistent [97].

A.II.4.4. Stabilité des hétéropolyanions massiques et supportés :

A.II.4.4.1. Les composés massiques :

La température de décomposition des **hétéropolyacides** est une caractéristique importante, puisque ces composés sont utilisés notamment en catalyse d'oxydation pour des réactions bien précises, qui ont lieu à une température définie mais souvent élevée. Il est donc essentiel de connaître la température à partir de laquelle le polyanion se dégrade. Les hétéropolyacides sont fortement hydratés (cf A.II.3.1.2.) et les protons de l'acide sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène et formation des ions $H_5O_2^+$. Les composés perdent d'abord leur eau de cristallisation à une température voisine de 100-150°C [98-99]. Le composé ainsi obtenu est un composé anhydre. Lors d'un traitement thermique à plus haute température, le polyacide perd son eau de constitution : les protons se combinent avec les atomes d'oxygène pour former des molécules d'eau. Il y a alors décomposition de la structure et formation ultime d'un mélange d'oxydes P_2O_5 et MO_3 .

De nombreux travaux ont été effectués en particulier sur la **structure de Keggin** [49,51,95,99-101]. Les différents auteurs proposent une température de formation du composé anhydre d'environ 200°C. La température correspondant à la perte d'eau de constitution dépend de la nature de l'atome central et des ions métalliques. L'acide phosphomolybdique est totalement décomposé entre 300 et 350°C en MoO_3 et P_2O_5 et l'acide silicomolybdique est totalement dégradé à 350°C environ en silice et en oxyde de molybdène. La perte de l'eau de constitution s'effectue plus tôt mais aussi plus lentement pour l'acide phosphomolybdique. En effet, à partir de 250°C, il y a perte lente et progressive de cette eau jusqu'à une température de 300-350°C, qui correspond à la dégradation totale de l'hétéropolyacide. L'acide silicomolybdique a un comportement différent, puisqu'il reste conservé jusque 350°C et se décompose brutalement à cette température : la dégradation est rapide et totale à 350°C. Les facteurs cinétiques apparaissent donc très importants et il est alors essentiel de distinguer la stabilité thermodynamique de la stabilité cinétique des composés. En effet, les mesures sont généralement faites par analyse thermogravimétriques (ATG) donc en montée en température, ce qui rend prédominant les facteurs cinétiques. Ainsi de nombreux auteurs donnent une température de décomposition des composés tungstiques supérieure (environ 500°C) à celle des composés molybdiques [102-103]. Or si on se place en régime stationnaire de température (thermostat), les températures de décomposition sont voisines. En

effet, les composés tungstiques ont des cinétiques de décomposition très lentes par rapport aux composés molybdiques [98].

La stabilité thermique augmente par ailleurs avec le degré de réduction de l'hétéropolyanion [104].

Des résultats plus controversés sont reportés pour les composés à **structure de type Dawson**, qui ont été jusqu'à présent moins étudiés que les composés à structure de Keggin. Une étude par infrarouge et par rayons X a montré en effet que $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ devient anhydre à une température de 350 °C et se décompose totalement à 640°C [105]. Tsigdinos note quant à lui une température de décomposition en oxyde dès 400°C [95]. Une étude par analyse thermogravimétrique et RMN du phosphore semblerait montrer qu'il y a évolution de la structure à partir de 210°C et perte de l'eau de constitution à partir de 300°C [106].

Ainsi, une grande diversité de résultats existe sur le domaine de stabilité du composé anhydre, donc sur la température de début de décomposition, mais aussi sur la nature des produits intermédiaires (phases de transition) obtenus au cours de la décomposition de l'hétéropolyacide [107]. En effet l'établissement de la température de décomposition dépend souvent de la méthode utilisée pour estimer la stabilité du composé. Il est donc important de distinguer les méthodes dites cinétiques des méthodes dites thermodynamiques.

D'autre part, les sels présentent souvent un comportement différent de celui des acides correspondants. Les sels sont obtenus par substitution partielle ou totale des protons de l'acide par des cations. Une substitution partielle est possible uniquement dans le cas des petits cations (Li^+ , Na^+). Ces sels sont solubles. En revanche, les gros cations (K^+ , Cs^+ , NH_4^+) donnent des sels insolubles. Les sels sont en général plus stables que les acides correspondants [108], excepté pour les cations Na^+ et Li^+ . $K_3PMo_{12}O_{40}$ est par exemple beaucoup plus stable que l'acide phosphomolybdique [109].

A.II.4.4.2. Les hétéropolyanions supportés :

Le support le plus utilisé dans le cas des hétéropolyacides est **la silice**, puisque son caractère acide permet de préserver la structure des composés lors de l'imprégnation, pour concentration suffisante des solutions. En effet, à faible taux d'imprégnation, il existe une forte interaction entre l'hétéropolyacide et le support ; alors que pour une forte concentration, on se retrouve dans le cas du composé massique [110-114]. Ainsi, dans le cas des hétéropolyomolybdates

supportés sur silice, comme $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, la structure est conservée, excepté pour une imprégnation à très faible concentration ($< 2\%$ en masse de molybdène). La destruction à faible concentration est due à une forte interaction de l'hétéropolyanion avec les groupes silanol de surface Si-OH_2^+ [114].

Des résultats contradictoires concernant l'influence du support sur la stabilité thermique ont été reportés. Certains auteurs notent un effet déstabilisant du support et donc une stabilité de l'espèce supportée plus faible que celle du composé massique correspondant [115-116]. D'autres auteurs montrent au contraire que $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est stabilisé par la silice et stable jusque 600°C [117-118]. Cette stabilisation apparente est attribuable à la reconstruction de l'hétéropolyanion détruit, par la vapeur d'eau présente [119-120].

Les supports qui ont une surface basique comme l'alumine provoquent la décomposition de l'hétéropolyanion [121-122]. Cependant ce résultat est lui aussi controversé. D'après certains auteurs, il semblerait que la structure des hétéropolyanions de type $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ soit préservée après dépôt sur alumine, et ce, même après calcination à 350°C [123-124]. W.C. Cheng et N. P. Luthra [123] affirment que $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ sont conservés lors de l'imprégnation, alors que la structure de $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ est détruite. Il a cependant été montré par spectroscopie infrarouge que la teneur en hétéropolyanion sur le support influait sur la nature des entités adsorbées [124]. Ainsi, l'imprégnation de l'acide $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à une concentration correspondant à une teneur en Mo supérieure à 15% en poids induit la formation d'un polyanion à base d'aluminium de type Anderson : $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$. Ceci serait dû à une dissolution des Al de surface du support. D'autre part il a été montré que $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en solution aqueuse se transforme rapidement en $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ dans les pores de l'alumine par augmentation de pH [121,125]. Cette espèce $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ est décomposée par imprégnation sur l'alumine. En revanche, l'imprégnation d'une solution d'acide phosphomolybdique dans un milieu eau-éthanol permet de maintenir la structure de l'hétéropolyanion à l'imprégnation et jusqu'à une température de 230°C [125].

A.II.5. Utilisation des HPA supportés :

A.II.5.1. Catalyseurs d'hydrotraitement :

L'utilisation d'hétéropolyacides ou des sels simples, obtenus par échange des protons par les ions cobalt ou nickel, dans la **préparation de catalyseurs**

d'hydrotraitement a été revendiquée pour la première fois dans les brevets de R.N. Fleck [126]. Ils sont utilisés dans des réactions diverses telles les réactions d'hydrogénation, de deshydrogénation, d'hydrodésulfuration ou encore d'hydroreforming. L'auteur a remarqué que ces composés permettent de maintenir une meilleure stabilité du support par rapport aux autres solutions d'imprégnation. Les catalyseurs ainsi préparés ont une durée de vie plus longue. Il faut noter que les teneurs en métaux sont faibles par rapport aux formulations utilisées actuellement dans les catalyseurs d'hydrotraitement.

Par la suite de nombreux brevets mettent l'accent sur l'utilisation des hétéropolyanions supportés comme catalyseurs d'hydrotraitement. Les préparations consistent généralement à imprégner à sec un support par une solution contenant les polyanions à adsorber ; cette imprégnation étant ensuite suivie d'une étape de séchage et de calcination. Les différents brevets sont généralement basés sur l'utilisation d'un hétéropolyacide. R.S. Threlkel mentionne leur utilisation dans la préparation des catalyseurs même si le brevet est essentiellement orienté sur la préparation du support [127]. J.G. Gatsis revendique l'utilisation d'un catalyseur contenant les produits de décomposition d'un hétéropolyacide et du sulfate de nickel [128]. Plus spécifiquement, le catalyseur est préparé par décomposition de $H_3PMo_{12}O_{40}$ et de $Ni(SO_4)_2$ imprégné sur alumine et calciné à moins de $310^\circ C$. La quantité de sulfate de nickel varie de 5 à 25 % en poids selon la quantité d'hétéropolyacide. L'utilisation de $H_4SiMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ et de $H_4SiW_{12}O_{40}$ est également mentionnée.

L'imprégnation du sel d'un métal du groupe VIII et de l'acide phosphomolybdique est réalisée souvent de façon simultanée [129]. Cette coimprégnation sur un support tel l'alumine est suivie d'une étape de séchage afin d'éliminer toute l'eau libre du support [130] sans décomposer les précurseurs des éléments à déposer. Le sel du groupe VIII est choisi de préférence parmi l'acétate, formate, citrate, oxyde, hydroxyde ou carbonate. Le séchage est effectué à une température inférieure ou égale à $180^\circ C$ et à une pression inférieure à 400 mmHg. La phase de calcination complémentaire [130c] se ferait de la température ambiante à $250^\circ C$ avec une pente variant de $0,3^\circ C/min$ à $7,5^\circ C/min$ et à une pression inférieure à 30 mmHg. Les catalyseurs décrits dans les exemples ont un rapport atomique Co/Mo égal à 0,42. Le meilleur catalyseur est le catalyseur séché à $123^\circ C$ sous une pression inférieure à 1 mmHg. Dans ces brevets, la double imprégnation est aussi présentée comme étant une méthode possible pour augmenter la teneur en phase active, tout en gardant une très bonne dispersion [130a-b]. Il est à noter qu'une calcination du catalyseur à une température élevée 760 à $930^\circ C$ plutôt qu'à des températures allant de 480 à $760^\circ C$ conduirait à une désactivation plus lente et donc à un

meilleur catalyseur d'hydrotraitement [129]. Une désactivation plus lente du catalyseur est aussi observée lors de l'imprégnation des composés en une seule étape sur un support ayant une distribution poreuse telle que 70 % du volume poreux soit constitué de pores ayant 80 à 150 Å de diamètre et moins de 3 % du volume poreux soit constitué des pores dont le diamètre est supérieur à 1000 Å [131].

D'autres méthodes, qui nécessitent 2 ou 3 imprégnations successives sont également décrites [130d]. Dans ce brevet, les catalyseurs sont préparés par imprégnation d'un support par un hétéropolyanion du groupe VI (Mo, W,...) ; le support ainsi imprégné est ensuite traité par une solution aqueuse d'un agent réducteur capable de réduire partiellement le métal du groupe VI de l'hétéropolyanion. Le catalyseur est ensuite séché à pression atmosphérique à une température comprise entre 20 et 200°C puis de nouveau imprégné avec une solution d'un métal du groupe VIII. Le solide est séché puis sulfuré. Dans ce brevet l'imprégnation de l'hétéropolyanion et du sel du métal du groupe VIII en une seule étape est aussi décrite. Le solide est alors séché puis traité par la solution réductrice avant d'être de nouveau séché puis sulfuré. Cette méthode nécessite alors 2 imprégnations au lieu de 3. Les agents réducteurs décrits sont le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène, l'hydrazine, le chlorure d'étain, le zinc, le fer et l'hydroquinone ; cette dernière étant citée comme agent réducteur préféré. Les hétéropolyanions sont en particulier $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_3PW_{12}O_{40}$; le support est l'alumine ; le sel du groupe VIII est le citrate.

A.II.5.2. Hydrodésulfuration :

Les hétéropolyanions à base de cobalt (nickel), molybdène (tungstène) et phosphore sont utilisés plus particulièrement en tant que précurseurs des phases actives des **catalyseurs d'hydrodésulfuration**. Les travaux concernent les hétéropolyacides imprégnés sur différents supports tels que TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 .

A.II.5.2.1. Support TiO_2 :

Il a été montré [132-134] que les acides phosphomolybdique, silicomolybdique supportés sur TiO_2 sont de bons catalyseurs en hydrodésulfuration du thiophène. Il y a conservation de la structure de Keggin à l'imprégnation. D'autre part, l'imprégnation de heptamolybdate d'ammonium sur TiO_2 conduirait à la formation de l'acide titanomolybdique supporté, stable jusque 450°C [134]. Les catalyseurs préparés par imprégnation sur TiO_2 d'une solution contenant les sels de type $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ ou $Ni_{3/2}PMo_{12}O_{40}$, obtenus par substitution des protons de l'acide, ont une activité en HDS du thiophène

supérieure à celle d'un catalyseur commercial de type $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [132,135]. La présence de l'ion $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}^{7-}$, dont la formation est due à la dégradation de $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a été montrée par spectroscopie infrarouge sur le catalyseur séché. Après calcination 2h à 350°C , une partie des atomes de cobalt occuperait les sites superficiels de TiO_2 [133]. Il est montré en outre que le contre-cation a un effet sur le degré de réduction du molybdène ; le nickel, comparé au cobalt, permet une réduction plus facile du molybdène de degré VI au molybdène de degré V.

A.II.5.2.2. Support SiO_2 :

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ imprégné sur silice a également été utilisé en HDS du thiophène et l'activité du catalyseur calciné à 330°C s'avère supérieure à celle d'un catalyseur obtenu par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium sur SiO_2 à même teneur en poids en Mo (17 %) et calciné à 500°C [136]. Une décomposition partielle de l'hétéropolyanion commence à partir de 330°C [137]. L'activité en HDS dépend de la nature et de la force des sites acides et donc de la présence de groupements -OH et -SH de surface. Une présulfuration qui permettrait l'incorporation de soufre dans la structure de l'hétéropolyanion favoriserait les propriétés acides [138]. Une substitution des atomes d'oxygène de ponts par des atomes de soufre est d'ailleurs supposée [137].

A.II.5.2.3. Support Al_2O_3 :

Le support le plus utilisé reste cependant l'alumine γ Al_2O_3 . Là encore, les hétéropolyanions de type $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, ou $\text{HNiPMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont utilisés comme précurseurs [124]. Certains auteurs ont suggéré la formation de $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}^{7-}$. L'utilisation de solutions contenant l'acide phosphomolybdique, dans lesquelles un sel de cobalt ou de nickel est ajouté, a été décrite, notamment pour la préparation du catalyseur $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [139]. Le catalyseur ainsi préparé $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a une activité équivalente à celle d'un catalyseur de même composition (15 % MoO_3 , 1 % NiO) préparé de façon conventionnelle. Cependant le rapport atomique Ni/Mo de 0,125 est trop faible pour conduire à de fortes activités catalytiques. La teneur en nickel peut être augmentée en ajoutant un sel de nickel dans la solution d'imprégnation mais on perd alors l'intérêt d'avoir les atomes de nickel en contre-cation de l'hétéropolyanion.

D'autre part, des catalyseurs ont été préparés à partir d'hétéropolyanions ayant la structure $\text{H}_6\text{XY}_6\text{O}_{24}^{n-}$ (avec $\text{X} = \text{Co}, \text{Ni}$ et $\text{Y} = \text{Mo}, \text{W}$) [140-142]. Cette structure présente l'avantage de contenir les deux métaux actifs pour les

catalyseurs d'hydrotraitement dans la même entité moléculaire, ces métaux pouvant ainsi être déposés ensemble sur le support. Comme pour les hétéropolyanions à structure de Keggin, la solubilité de ces entités est supérieure à celle des composés classiques, ce qui permet de déposer plus de phase active en une seule étape d'imprégnation. Les activités de ces catalyseurs sont cependant limitées par les faibles rapports atomiques Co(Ni)/Mo(W) de ces composés.

La bonne dispersion des métaux actifs dans les extrudés d'alumine est une condition nécessaire pour obtenir de bons catalyseurs d'hydrotraitement. L'influence du précurseur sur cette dispersion a été étudiée par Gazimzyanov et al. [143]. Ils ont montré que l'imprégnation de Ni, P et Mo par une méthode classique induit une répartition uniforme des éléments dans tout le support alors que l'ajout d'une solution à base d'hétéropolyanion conduirait à une mauvaise pénétration des éléments dans l'extrudé. Cependant Maitra et al. ont montré que le profil de répartition des espèces peut être contrôlé en modifiant certains paramètres tels le pH des solutions ou le précurseur de départ [142].

Ainsi la plupart de ces travaux indiquent que les solides préparés à partir d'hétéropolyanions supportés sont actifs en HDS du thiophène. Néanmoins, les performances catalytiques des solides restent limitées par le rapport relativement faible Co(Ni)/Mo, imposé par la stoechiométrie des composés définis. Le but de ce travail est de synthétiser de nouveaux sels d'hétéropolyanions, ayant un rapport Co/Mo plus élevé, sels qui serviront ensuite pour la préparation de précurseurs oxydes.

Références bibliographiques du chapitre A

- [1] J.J.L. Heinerman, A.J. Van-Hengstum, M. de-Wind, Brevet européen 0469 675 A1, 25 juillet 1991.
- [2] J.A.R. Van Veen, E. Gerkema, A.M. Van Der Kraan, P.A.J.M. Hendriks, H. Beens, *J. Catal.*, 113 (1992), 112.
- [3] A. Morales, M.M. Ramirez de Agedulo, *Appl. Catal.*, 23 (1986), 23.
- [4] N.Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 75 (1982), 354.
- [5] C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Morup, H. Topsoe, *J. Catal.*, 87 (1984), 497.
- [6] C.V. Caceres, J.L.G. Fierro, M.N. Blanco, H.J. Thomas, *Appl. Catal.*, 10 (1984), 333.
- [7] O. Poulet, Thèse, Lille, 1991.
- [8] P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytíl, M. Kraus, *Appl. Catal.*, 38 (1988), 235.
- [9] S.I. Kim, S.I. Woo, *J. Catal.*, 133 (1992), 124.
- [10] R. Lopez Cordero, N. Esquivel, J. Lasaro, J.L.G. Fierro, A. Lopez Agudo, *Appl. Catal.*, 48 (1989), 341.
- [11] S.M.A.M. Bouwens, J.P.R. Vissers, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.*, 112 (1988), 401.
- [12] A. Spozhakina, S. Damyanova, L. Petrov, Z. Vit, *Appl. Catal.*, 56 (1989), 163.
- [13] S.M.A.M. Bouwens, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.*, 128 (1991), 559.
- [14] C.W. Fitz, H.F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22 (1983), 40.
- [15] A. Morales, M.M. Ramirez de Agedulo, F. Hernandez, *Appl. Catal.*, 41 (1988), 261.
- [16] M. Jian, R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104(4-5) (1995), 231.
- [17] P. Anatasova, T. Halachev, *Appl. Catal.*, 48 (1989), 295.
- [18] P. Anatasova, Ch. Vladov, T. Halachev, J.L.G. Fierro, A. Lopez Agudo, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 104(4-5) (1995), 219.
- [19] J.L.G. Fierro, A. Lopez Agudo, N. Esquivel, R. Lopez Cordero, *Appl. Catal.*, 48 (1989), 353.
- [20] H. Topsoe, B.S. Clausen, N.Y. Topsoe, P. Zeuthen, "Catalysis in Petroleum Refining", *Studies in Surface Science and Catalysis*, D.L. Trimm, S. Akeshah, M. Absi-Halabi, A. Bishara, Elsevier (éds.), Amsterdam, (1990), 53.
- [21] T. Hayden, J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 103 (1987), 103.
- [22] G. Hagenbach, Ph Courty, B. Delmon, *J. Catal.*, 31 (1973), 264.

- [23] C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Morup, H. Topsoe, *J. Catal.*, 68 (1981), 453.
- [24] C.L. Hill, G.S. Kim, C.M. Prosser-McCartha and D. Judd, *Mol. Eng.*, 3 (1993), 263.
- [25] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991), 34.
- [26] C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic complexes, in K. Kalyanasundaram and M. Grätzel (eds.), Dordrecht, chap. 13 (1993), 307.
- [27] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29 (1987), 269 (et références incluses).
- [28] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, 64 (1990), 1 (et références incluses).
- [29] M. Misono, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993), 1 (et références incluses).
- [30] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Advances in Catalysis*, 41 (1995), 113 (et références incluses).
- [31] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.*, 98 (1998) (et références incluses).
- [32] I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev, *Russ. Chem. Rev.*, 51 (11) (1982), 1082 (et références incluses).
- [33] I.V. Kozhevnikov, *Russ. Chem. Rev.*, 56 (1987), 813 (et références incluses).
- [34] I.V. Kozhevnikov, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 37(2) (1995), 311 (et références incluses).
- [35] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98 (1998), 171 (et références incluses).
- [36] N. Mizuno, M. Misono, *J. Mol. Catal.*, 86 (1994), 319.
- [37] Y. Ono, J.M. Thomas, *Perspectives in Catalysis*, Zamaraev Ki (eds.), (1992), 431 (et références incluses).
- [38] J.E. Germain, *J. Phys. Chem.*, 70 (1973), 1048.
- [39] J.F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, 144 (1934), 75.
- [40] K. Yamamura, Y. Sasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973), 648.
- [41] Y. Sasaki, A. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48(3) (1975), 885.
- [42] K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 39 (1975), 3146.
- [43] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Advances in Catalysis*, 41 (1994), 119.
- [44] G.M. Brown, M.R. Noe-Spirlet, W. R. Busing, H.A. Levy, *Acta. Cryst.*, B33 (1977), 1038.
- [45] H. Niiyama, Y. Saito, E. Echigoya, *Int. Proc. 7th. Int. Congr. Catal.*, (1980), Kodanska, Tokyo, Elsevier, Amsterdam, (1981), 1416.
- [46] C. Rabia, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et technologies Houari Boumediène Alger (1992).
- [47] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 92 (1995), 1442.
- [48] P. Souchay, ions minéraux condensés, Masson, (1969).

- [49] M.T. Pope, in " Heteropoly and Isopoly Oxometalates ", Springer Verlag, Berlin, (1983) (et références incluses).
- [50] G.M. Tourné, G. Tourné, C.R. Acad. Sci. Paris, t266, série C (1968), 1363.
- [51] T.J.R. Weakley, Structure and Bonding, Berlin, 18 (1974), 131.
- [52] M. Fournier, Thèse, Paris, (1976), (C.N.R.S. n°12404).
- [53] R. Contant, J.M. Fruchart, J. Hervé, A. Tézé, C.R., 278C (1974), 199.
- [54] R. Strandberg, Acta. Chem. Scand., 28(2) (1974), 217.
- [55] M. Fournier, R. Massart, C.R. Acad. Sc. Paris, t279, série C (1974), 875.
- [56] L.C.W. Baker, V.S. Baker, K. Eriks, M.T. Pope, M. Shibata, O.W. Rollins, J.H. Fang, and L.L. Koh, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966), 2329.
- [57] T.J.R. Weakley, S.A. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967), 2935.
- [58] S.A. Malik, T.J.R. Weakley, Chem. Commun., (1967), 1094.
- [59] S.A. Malik, T.J.R. Weakley, J. Chem. Soc., A (1968), 2647.
- [60] G. Tourné, C.R. Acad. Sci. Paris, t266, série C (1968), 702.
- [61] P. Courtin, Rev. Chim. Min., 8 (1971), 75.
- [62] M. Fournier, R. Massart, C.R. Acad. Sc. Paris, t276, série C (1973), 1517.
- [63] A.M. Qureshi, S.A. Zubairi and S.A. Malik, J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976), 879.
- [64] M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart, C.R. Acad. Sc., t276, (1971), 1517.
- [65] E. Cadot, V. Bereau, B. Marg, S. Halut, F. Secheresse, Inorg. Chem., 35 (11) (1996), 3099.
- [66] J. Bas-Serra, I. Todorut, N. Casan-Pastor, J. Server-Carrio, L.C.W. Baker and R. Acerete, Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem., 25 (6) (1995), 869.
- [67] B. Dawson, Acta. Cryst., 6 (1953), 113.
- [68] R. Massart, R. Constant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier, Inorg. Chem., 16 (1977), 2916.
- [69] K. Nomiya, M. Kaneko, N.C. Kasuga, R.G. Finke, M. Pohl, Inorg. Chem., 33 (7) (1994), 1469.
- [70] H. Weiner, J.D. Aiken, R.G. Finke, Inorg. Chem., 35 (1996), 7905.
- [71] D.J. Edlund, R.J. Saxton, D.K. Lyon, R.G. Finke, Organometallics, 7 (1988), 1692.
- [72] J.S. Anderson, Nature, 140 (1937), 850.
- [73] R. Strandberg, Acta. Chem. Scand., 27 (1973), 1004.
- [74] R. Massart, Ann. Chim., t3 (1968), 507.
- [75] a) R. Massart, Ann. Chim., t4 (1969), 285.
b) R. Massart, Ann. Chim., t4 (1969), 365.
c) R. Massart, Ann. Chim., t4 (1969), 441.
- [76] R. Massart, G. Hervé, Rev. Chim. Min., t5 (1968), 501.
- [77] P. Souchay, R. Massart, G. Hervé, Review of Polarography, 14 (1967), 270.

Chapitre A : Introduction bibliographique

- [78] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay, *J. of the Less Common Metals*, 36 (1974), 139.
- [79] I.V. Kozhevnikov, K.I. Matveev, *Appl. Catal.*, 5 (1983), 135.
- [80] R. Contant, J.M. Fruchart, *Rev. Chim. Min.*, 11 (1974), 123.
- [81] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, 223 (1994), 297.
- [82] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier and Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 3194.
- [83] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983), 6817.
- [84] M. Kozik, C.F. Hammer and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986), 2748.
- [85] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.*, 195 (1995), 1-47.
- [86] J.F. Kirby, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995), 10010.
- [87] Q. Chen, C.L. Hill, *Inorg. Chem.*, 35 (1996), 2403.
- [88] R. Neier, C. Trojanowski, R. Mattes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 15 (1995), 2521.
- [89] E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, 9(3) (1970), 667.
- [90] M. Misono, N. Mizuno, T. Koyama, *Proc. 8th Intern. Cong. Catal.*, Verlag Chem., Weinheim, 5 (1984), 487.
- [91] N. Mizuno, K. Katayama, Y. Yodeda, M. Misono, *J. Catal.*, 83 (1983), 384.
- [92] V. Ernst, Y. Barboux, P. Courtine, *Catal. Today*, 1 (1987), 167.
- [93] J.B. Moffat, *J. Mol. Catal.*, 52 (1989), 169.
- [94] H. Tsuneki, H. Niiyama, E. Echigoya, *Chem. Lett.*, (1978), 645.
- [95] G.A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.*, Springer Verlag Berlin, 76 (1978), 1.
- [96] J.M. Fruchart, P. Souchay, *C.R. Acad. Sci.*, 266 (1968), 1571.
- [97] R. Contant, J.M. Fruchart, *Rev. Chim. Min.*, t11 (1974), 123.
- [98] M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé, S. Launay, *J. Mater. Chem.*, 2(9) (1992), 971.
- [99] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22 (1983), 207.
- [100] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87 (1991), 3913.
- [101] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochim. Acta, Part A*, 32 (1976), 587.
- [102] E.Y. Rode, *Zh. Neorg. Khim.*, 3 (1958), 2707.
- [103] H.G. Jerschewitz, E. Alsdorf, H. Fichtner, W. Hanke, G. Öhlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 526 (1985), 73.

- [104] P. Rabette, D. Olivier, 1st Int. Conf. On the Chemistry and Uses of Molybdenum, P.C.H. Mitchell Ed., Climax Molybdenum Compagny, Reading, (1973), 159.
- [105] Kh.I. Lunk, M.B. Varfolomeev, V. Khilmer, Zh. Neorg, Khim., 28(4) (1983), 936.
- [106] R.I. Maksimovskaya, G.M. Makimov, Russ. J. Inorg. Chem., 40(8) (1995), 1313.
- [107] V. M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, R.I. Maksimovskaya, L.M. Plyasova, A.V. Ziborov, G.S. Litvak, L.G. Detusheva, Kinet. Catal., 35(1) (1994), 114.
- [108] M. Ai, J. Catal., 71(1) (1981), 88.
- [109] J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Serwicka, and J.B. Goodenough, J. Catal., 106 (1987), 1.
- [110] K. Brückman, M. Che, J. Haber, J.M. Tatibouët, Catal. Lett., 25 (1994), 225.
- [111] J.M. Tatibouët, M. Che, M. Amirouche, M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988), 1260.
- [112] M. Fournier, R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87 (1991), 349.
- [113] M. Fournier, A. Aouissi, C. Rocchiccioli-Deltcheff, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1994), 307.
- [114] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Fournier, J. Catal, 138 (1992), 445.
- [115] E.M. Serwicka, C.P. Grey, Colloids. Surf., 45 (1990), 69.
- [116] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouët, J. Catal, 126 (1990), 591.
- [117] S. Kasztelan, E. Payen, J.B. Moffat, J. Catal., 125 (1990), 45.
- [118] J.B. Moffat, S. Kasztelan, J. Catal., 109 (1988), 206.
- [119] R. Thouvenot, M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(17) (1991), 2829.
- [120] C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, S. Launay, M. Fournier, J. Mol. Catal. A : Chem, 114 (1996), 331.
- [121] K.M. Rao, R. Gobetto, A. Iannibello, A. Zecchina, J. Catal., 119 (1989), 512.
- [122] J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.M. Romers, A.E. Wilson, J. Phys. Chem., 94 (1990), 1831.
- [123] W.C. Cheng, N.P. Luthra, J. Catal, 109 (1988), 163.
- [124] A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova, D. Shopov, T. Yrieva, Proc. VIth Int. Symp. Heterogeneous Catalysis, Sofia, Part 1, (1987), 503.
- [125] M.A. Castillo, P.G. Vazquez, M.N. Blanco, C.V. Caceres, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92(17) (1996), 3239.

Chapitre A : Introduction bibliographique

- [126] a) R.N. Fleck, (UOP) Brevet US 2,547,380, 3 avril 1951.
b) R.N. Fleck, (UOP) Brevet US 2,608,534, 26 août 1952.
- [127] R.S. Threlkel, Brevet US 5,177,047, 5 janvier 1993.
- [128] J.G. Gatsis, (UOP) Brevet US 3,262,874, 26 juillet 1966.
- [129] J. Jaffe, E.M. Reed, R.S. Tolberg, Brevet belge 811049, 14 février 1974.
- [130] a) C.L. Aldridge, K.L. Riley, (Exxon R&D) Brevet US 5,164,354,
17 novembre 1992
b) C.L. Aldridge, K.L. Riley, (Exxon R&D) Brevet US 5,198,100,
30 mars 1993
c) C.L. Aldridge, K.L. Riley, (Exxon R&D) Brevet US 5,336,654,
9 août 1994
d) C.L. Aldridge, K.L. Riley, (Exxon R&D) Brevet US 5,338,717,
16 août 1994
- [131] P.W. Tamm, Brevet US 4,066,574, 3 janvier 1978.
- [132] A. Spojakina, S. Damyanova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 53(2) (1994), 405.
- [133] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, A. Spojakina, *React. Kinet. Catal. Lett.*,
56(2) (1995), 321.
- [134] A. Spojakina, S. Damyanova, D. Shopov, T.Kh. Shokhireva, T.M. Yurieva,
React. Kinet. Catal. Lett., 27(2) (1985), 333.
- [135] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*, 114 (1996), 59.
- [136] A. Spojakina, N. Kostova, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88
(1994), 651.
- [137] A. Spojakina, N. Kostova, T.Kh. Shokhireva, T.M. Yur'eva, A.A.
Altynnikov, V.F. Anufrienko, *Kinet. Catal.*, 34(6) (1993), 976.
- [138] A. Spojakina, N. Kostova, T.Kh. Shokhireva, T.M. Yur'eva, *Kinet. Catal.*,
35(6) (1994), 853.
- [139] Y. Okamoto, T. Gomi, Y. Mori, T. Imanaka, S. Teranishi, *React. Kinet.
Catal. Lett.*, 22 (1983), 417.
- [140] A. Spojakina, B. Gigov, D.M. Shopov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 19(1-2)
(1982), 11.
- [141] S. Damyanova, A. Spojakina, D.M. Shopov, *Appl. Catal.*, 48 (1989), 177.
- [142] A.M. Maitra, N.W. Cant, D.L. Trimm, *Appl. Catal.*, 48 (1989), 187.
- [143] N.R. Gazimzyanov, V.I. Mokhailov, I.I. Zadko, *Kinetika i kataliz*, 33(4)
(1992), 915.

Chapitre B :

HETEROPOLYANIONS MASSIQUES

Chapitre B : HETEROPOLYANIONS MASSIQUES

Nous avons synthétisé l'acide phosphomolybdique et l'acide silicomolybdique ainsi que leurs sels, de formules respectives $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, obtenus par substitution des protons de l'acide par les ions cobalt Co^{2+} . Des hétéropolyanions réduits ont ensuite été préparés à partir de ces composés.

Rappel (cf chapitre A) :

- La forme isomère la plus stable des **hétéropolyanions non réduits** en solution aqueuse est la forme α notée 0α (ou $0a$).
- Pour les **hétéropolyanions réduits à 4 électrons** dans les conditions usuelles, la forme la plus stable est la forme isomère β (structure dérivée de la structure de Keggin) notée $\text{IV}\beta$ (ou IVb). Cette forme est obtenue rapidement dans le cas du phosphore. En revanche, la réduction à 4 électrons des hétéropolyanions à base de silicium, conduit à l'isomère α noté $\text{IV}\alpha$ (ou IVa) ; l'isomérisation en la forme β n'est obtenue qu'après plusieurs mois. Dans les deux cas (Si, P), la forme la plus stable de l'**hétéropolyanion réduit à deux électrons** est la forme α notée $\text{II}\alpha$ (ou IIa).

B.I. Les hétéropolyanions non réduits :

Contrairement aux procédés souvent décrits dans les brevets ou mis en œuvre à l'échelle industrielle, nous avons préféré synthétiser les acides purs afin de pouvoir caractériser plus facilement nos composés.

B.I.1. Synthèses réalisées :

B.I.1.1. Synthèse de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $13 \text{H}_2\text{O}$:

Cette synthèse maintenant classique est décrite dans la littérature [1,2]. La réaction globale de formation de l'ion 12-molybdophosphate est la suivante :



On forme d'abord le sel de sodium de l'hétéropolyacide $\text{Na}_2\text{HPMo}_{12}\text{O}_{40}$ (précipité jaune) par ajout d'une solution d'acide perchlorique HClO_4 (à 60%) à une solution contenant du molybdate de sodium Na_2MoO_4 et de l'acide phosphorique. Le sel obtenu en solution est récupéré par filtration puis dissout dans un mélange H_2O - HCl (2,9 M). On isole ensuite l'hétéropolyacide sous forme d'éthérate par une extraction à l'éther. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'hétéropolyacide est mise à cristalliser à froid (4°C) et des cristaux jaunes de l'hydrate à 29 H_2O apparaissent. Après filtration et effleurissement, on récupère l'hydrate à 13 molécules d'eau : $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$.

Il est important de maintenir une concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ M de l'hétéropolyacide en solution afin d'éviter une dégradation partielle du composé en isopolymolybdates.

B.I.1.2. Synthèse de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, 13 \text{H}_2\text{O}$:

La synthèse est également décrite dans la littérature [2,3]. La réaction globale de formation de l'ion 12-molybdosilicate est la suivante :

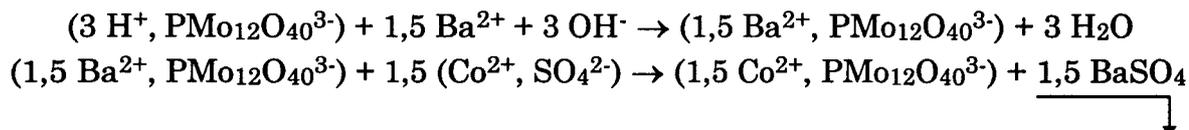


On acidifie par HNO_3 concentré une solution de molybdate de sodium Na_2MoO_4 . Puis on ajoute goutte à goutte une solution de métasilicate de sodium Na_2SiO_3 (0,2 M). La solution devenue jaune est chauffée à 80°C pendant 40 minutes afin de favoriser l'isomérisation de la forme β , formée primitivement, en la forme α . La solution refroidie est acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique puis extraite à l'éther. Comme dans le cas de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, après redissolution de l'éthérate dans l'eau et évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'hétéropolyacide est mise à cristalliser à froid. Des cristaux jaunes apparaissent après quelques jours. Après filtration et effleurissement, on récupère l'hydrate à 13 molécules d'eau : $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}, 13\text{H}_2\text{O}$.

B.I.1.3. Synthèses de $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et de $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$:

Deux méthodes ont été utilisées. La première méthode consiste à neutraliser, en solution aqueuse, les acidités de l'hétéropolyacide par ajout d'une quantité stoechiométrique de base forte $\text{Ba}(\text{OH})_2$. L'ion Ba^{2+} est ensuite remplacé par l'ion Co^{2+} après ajout de CoSO_4 et précipitation du sulfate de baryum BaSO_4 .

Le sel est obtenu en solution et le solide correspondant est isolé par évaporation sous vide. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Le mode opératoire est résumé **figure B1** pour $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. La synthèse de $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ est réalisée de manière analogue.

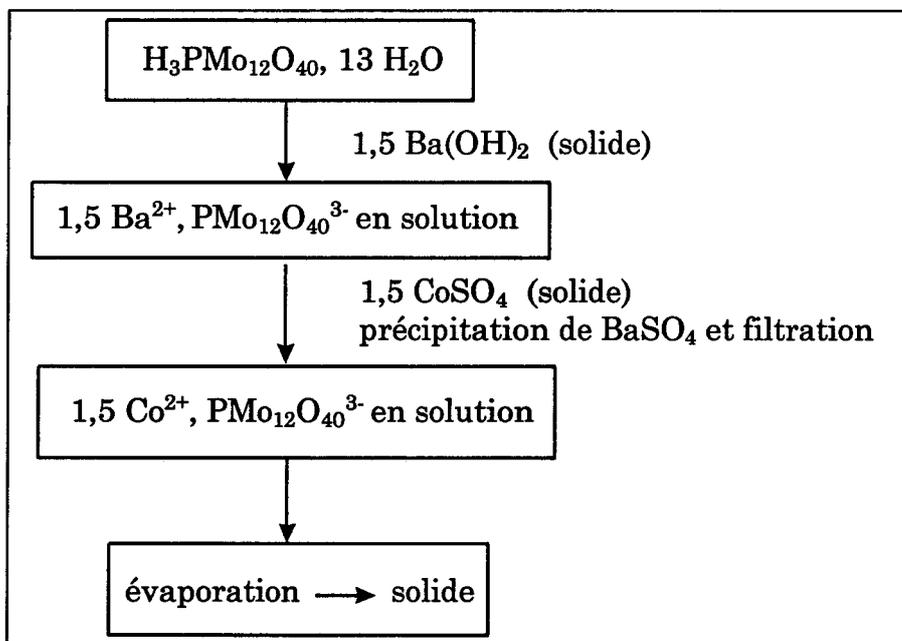
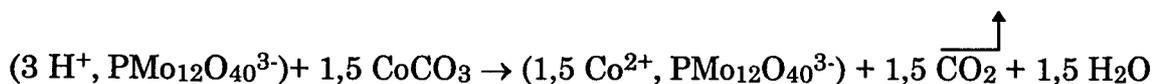


Figure B1 : Synthèse de $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

La deuxième méthode de synthèse consiste à ajouter directement du carbonate de cobalt dans la solution contenant l'hétéropolyacide. Il y a dégagement de CO_2 et formation en solution du sel $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ou $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Cette méthode de synthèse présente l'avantage par rapport à la précédente de ne comporter qu'une étape et d'éviter la filtration parfois laborieuse de BaSO_4 . Elle est donc préférable au niveau industriel. Toutefois, cette méthode n'est anodine qu'en apparence, car il est difficile de maîtriser les élévations brutales de pH au voisinage des grains de carbonate.

La réaction mise en jeu est la suivante :



Dans les deux cas, la solution finale a un pH voisin de 1,5 et le solide récupéré, après évaporation de la solution, est de couleur orangée.

Les notations $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont des écritures qui correspondent à une stoechiométrie formelle sans préjuger de la nature exacte des composés formés.

B.I.2. Caractérisations:

B.I.2.1. Analyses élémentaires :

Les analyses élémentaires sur les solides ainsi préparés ont été effectuées par le Département Analyse Élémentaire du C.N.R.S à Vernaison. On constate que quel que soit l'échantillon préparé, les teneurs réelles mesurées sont en bon accord avec les teneurs théoriques (tableau B1). Les valeurs sont exprimées sous forme de pourcentages pondéraux.

Echantillon	Co th.	Co réel	Mo th.	Mo réel	P(Si) th.	P(Si) réel
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	-	56	55	1,5	1,5
$\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^*$	4,1	4,6	54	55,6	1,45	1,6
$\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{**}$	4,1	4,5	54	55	1,45	1,5
$\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$	-	-	56	57,2	1,4	1,7
$\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^*$	5,4	5,8	53	55	1,3	1,8
$\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{**}$	5,4	5,7	53	54,2	1,3	1,5

Tableau B1 : Analyses élémentaires

* méthode utilisant $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et CoSO_4

** méthode utilisant CoCO_3

B.I.2.2. Conservation de la structure de Keggin :

Les spectres infrarouge (annexe 1) des hétéropolyanions synthétisés précédemment (figures B2 et B3) présentent les bandes caractéristiques de la structure de Keggin [2,4-8]. Pour $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (figure B2a), on observe les bandes à 1064 et 961 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibrations d'élongation ν_{as} des liaisons P-O et Mo-Od (Mo-Od désigne la liaison Mo=O terminale). Les bandes à 865 et 780 cm^{-1} sont caractéristiques des modes de vibrations asymétriques des ponts Mo-O-Mo. Enfin les bandes à 593 et 340-370 cm^{-1} représentent respectivement la déformation du tétraèdre PO_4 et celles de la cage du polyanion.

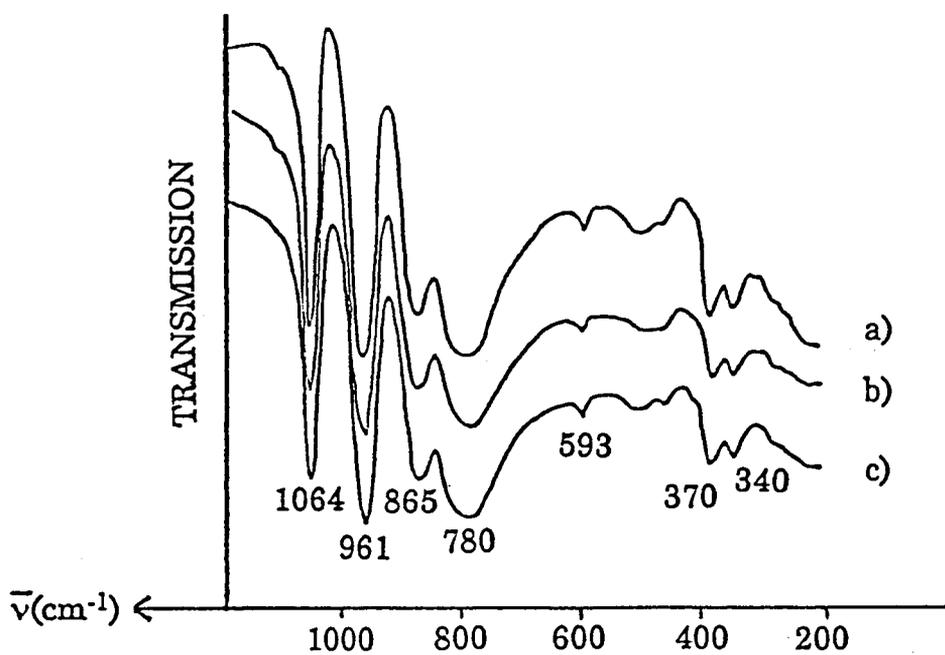


Figure B2 : Spectres IR de : a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$,
b) $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (méthode utilisant $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et CoSO_4),
c) $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (méthode utilisant CoCO_3)

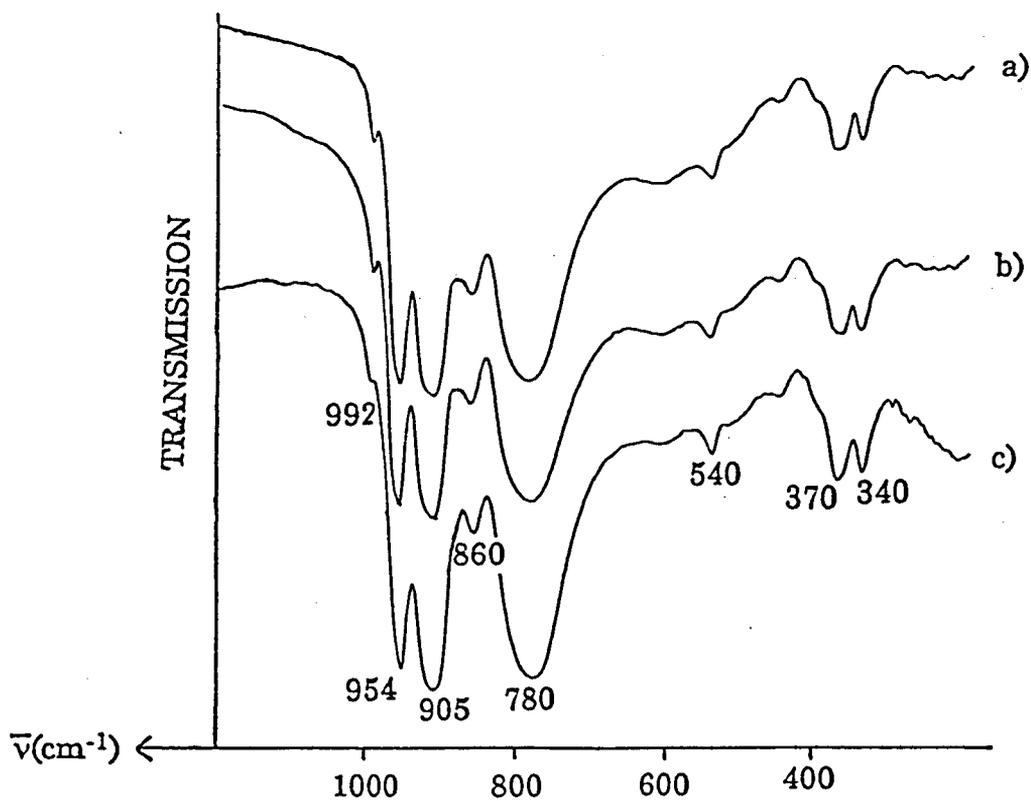


Figure B3 : Spectres IR de : a) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$,
b) $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (méthode utilisant $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et CoSO_4),
c) $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (méthode utilisant CoCO_3)

Pour l'hétéropolyanion $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (figure B3a), les bandes correspondant aux modes de vibrations des liaisons Si-O et Mo-Od sont respectivement observées à 905 cm^{-1} et $992\text{-}954\text{ cm}^{-1}$. La déformation du tétraèdre SiO_4 est observée à 540 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques des modes de vibrations asymétriques des ponts Mo-O-Mo et de la déformation de la cage du polyanion restent inchangées par rapport à celles de $H_3PMo_{12}O_{40}$. L'attribution des principales bandes observées en infrarouge est reportée dans le **tableau B2**.

$H_3PMo_{12}O_{40}$	$H_4SiMo_{12}O_{40}$	attribution
1064	-	ν_{as} P-O
-	992	ν_s Mo-Od
961	954	ν_{as} Mo-Od
-	905	ν_{as} Si-O
865-780	860-780	ν_{as} Mo-O-Mo
593	-	δ O-P-O
-	540	δ O-Si-O
340-370	340-370	δ Mo-O-Mo

Tableau B2 : Attribution des bandes de vibrations des spectres infrarouge

Les spectres des solides $Co_{1,5}PMo_{12}O_{40}$ et $Co_2SiMo_{12}O_{40}$ (figures B2b-c et B3b-c) sont semblables à ceux des acides de départ ; la structure de Keggin semble donc conservée par substitution des protons de l'acide par des ions cobalt. Par ailleurs, les spectres sont identiques quelle que soit la méthode de substitution utilisée. Les deux méthodes de synthèse conduisant au même composé, **on utilisera par la suite la méthode de neutralisation par le carbonate de cobalt**, qui présente l'avantage de ne comporter qu'une seule étape.

Les spectres Raman corroborent les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge. Les spectres des acides (figure B4a et B4c) sont caractéristiques de la structure de Keggin par référence à la littérature [2,4-5,8-9]. Les spectres des sels de cobalt présentent une allure similaire. On observe des glissements de raies par rapport au spectre de l'acide, en particulier de la raie correspondant au mode de vibration de la liaison Mo-Od. Ce déplacement vers les nombres d'onde inférieurs (990 cm^{-1} et 974 cm^{-1} respectivement pour $Co_{1,5}PMo_{12}O_{40}$ et $Co_2SiMo_{12}O_{40}$) est caractéristique de la substitution des ions H^+ . En effet la présence des ions Co^{2+} en remplacement des protons induit une modification des

interactions anion-anion [2] dans la maille cristalline. Il a été montré que plus le cation est de petite taille et fortement polarisant (H_3O^+), plus le nombre d'onde de la vibration d'élongation des liaisons Mo-Od est grand. La spectroscopie de vibration permet de supposer que le cobalt se trouve en position de contre-ion en remplacement des protons de l'acide.

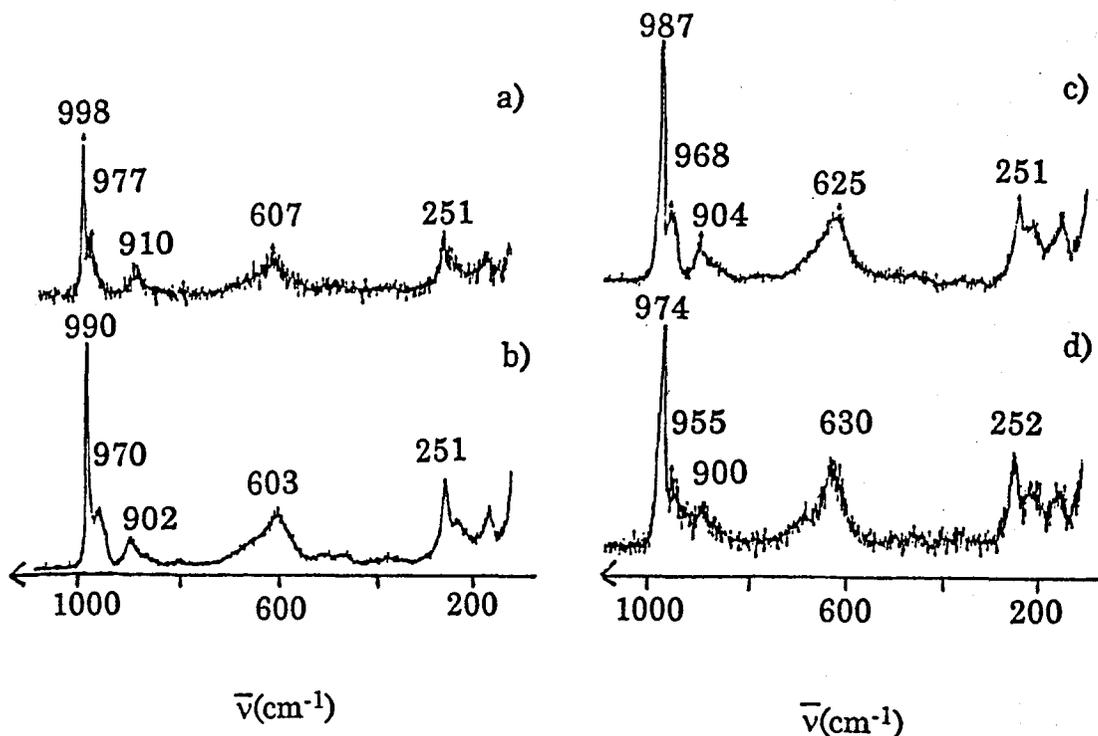


Figure B4 : Spectres Raman de : a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, b) $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, c) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, d) $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$

Par ailleurs, une étude par spectroscopie UV-visible a également été réalisée. Les spectres de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont similaires et présentent deux bandes de transfert de charge de l'oxygène sur le molybdène +VI à 300 et 400 nm (figure B5a-b). Lorsque l'on réalise un mélange de sulfate de cobalt et de $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (2 moles de cobalt par mole de polyanion) par broyage mécanique, on observe une bande large vers 470-520 nm (figure B5c), caractéristique du complexe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [10-12]. Un spectre similaire est obtenu pour le composé $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (figure B5d).

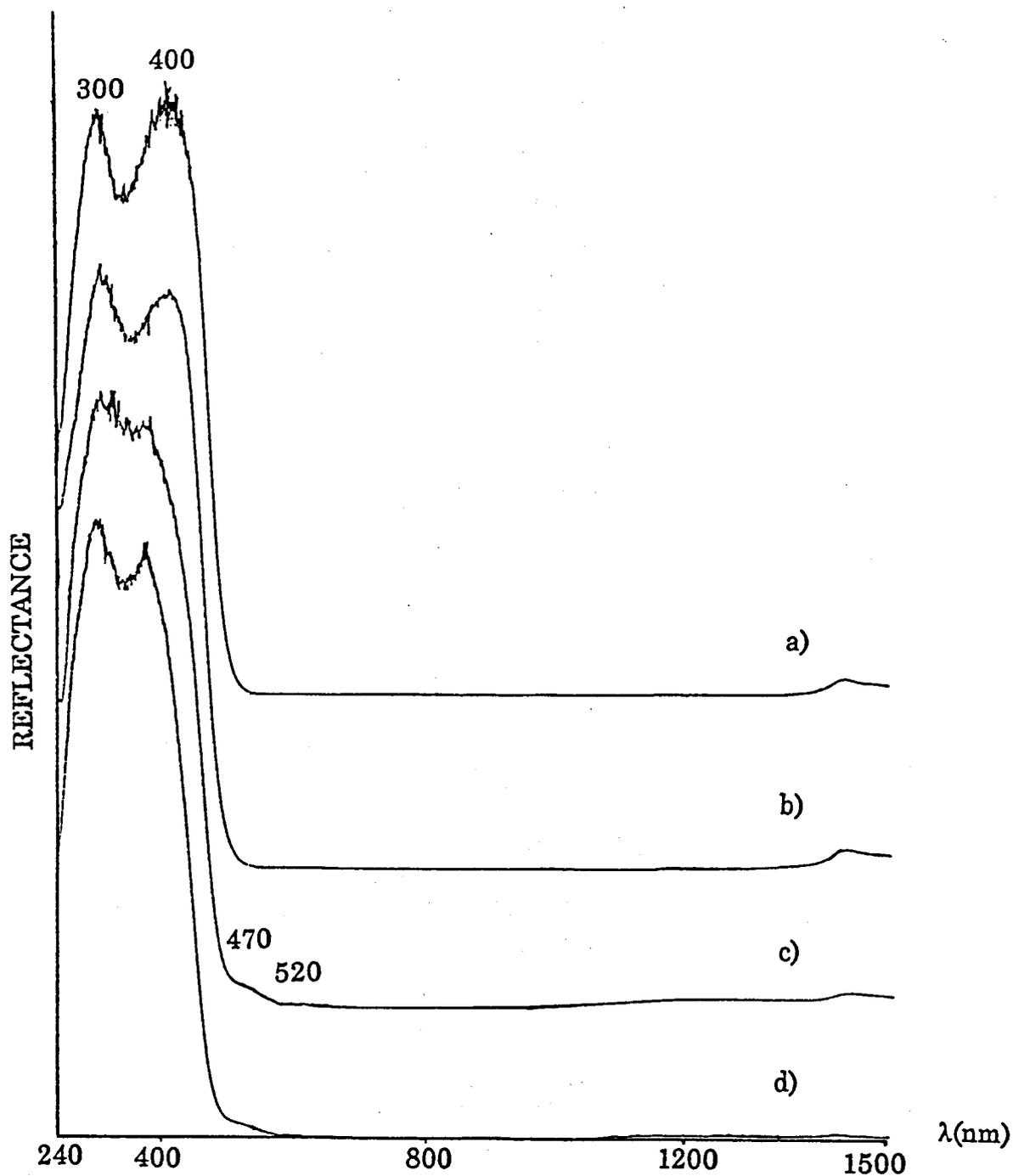


Figure B5 : Spectres UV-visible de : a) $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, b) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$,
c) $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} + 2 \text{CoSO}_4$, d) $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Les hétéropolyacides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ainsi que leurs sels de cobalt synthétisés serviront de précurseurs des éléments à déposer sur l'alumine.

B.II. Les hétéropolyanions réduits :

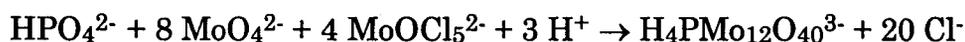
B.II.1. Synthèses réalisées :

Le rapport atomique Co/Mo est imposé par la stoechiométrie des sels et il est relativement faible (0,125 pour $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et 0,16 pour $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$). Les synthèses décrites précédemment ne permettent donc pas de préparer des catalyseurs à teneurs élevées en promoteur. Afin d'augmenter le rapport atomique Co/Mo, une réduction de l'hétéropolyanion est envisageable. Elle permet d'augmenter la charge, donc le nombre d'acidités du polyanion [13-15]. En effet, la réduction du polyanion induit une augmentation de sa charge négative et de sa basicité. Il a ainsi tendance à se protonner. Ces acidités supplémentaires (faibles) peuvent alors être également remplacées par des ions cobalt (Co^{2+}) ce qui permet d'augmenter le rapport Co/Mo. Pour obtenir une charge en cobalt maximale, nous avons choisi de **réduire le polyanion à 4 électrons**, car au delà de cet état de réduction la stabilité du composé n'est plus assurée [16]. Donc, 4 atomes de molybdène au plus peuvent passer du degré d'oxydation +VI au degré d'oxydation +V sans modification importante de la structure initiale. Cette représentation est schématique car dans la réalité les 4 électrons sont délocalisés sur toute la sphère de Keggin du polyanion [3,17-18].

Les différents modes de synthèse envisagés sont détaillés dans les paragraphes suivants.

B.II.1.1. Synthèse directe de $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (isomère β) :

$\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est préparé par réaction sous atmosphère inerte d'une solution de molybdate de sodium, d'acide phosphorique et de MoOCl_5^{2-} , selon la réaction [3] :



Cette synthèse suppose la préparation au préalable d'une solution de MoOCl_5^{2-} maintenue à pH acide. Cette solution est obtenue par hydrolyse de MoCl_5 dans une solution de HCl (3M). La réaction est très exothermique et il est conseillé de maintenir le milieu réactionnel dans un bain de glace. Cette solution peut être conservée à température ambiante sous argon.

Le schéma de principe de la synthèse est présenté **figure B6**.

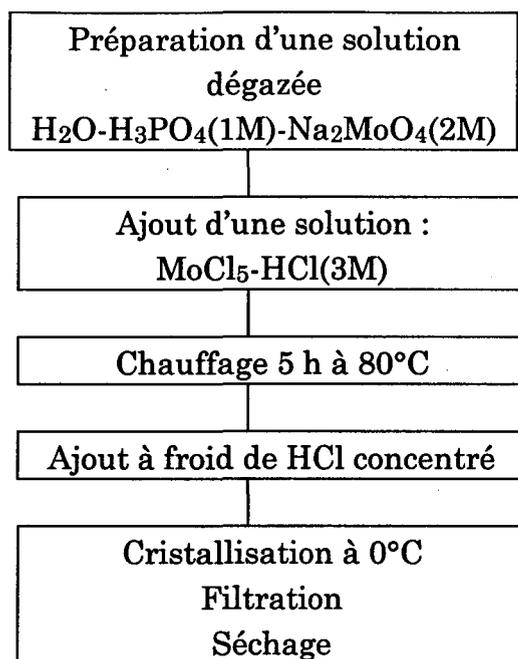


Figure B6 : Préparation de l'acide $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ($\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)

Les 7 protons de l'acide peuvent être substitués par les ions Co^{2+} pour former le composé de formule stoechiométrique : $\text{Co}_{3,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

Dans la suite du paragraphe B.II., les écritures correspondent à une stoechiométrie formelle sans préjuger de la nature exacte des espèces formées.

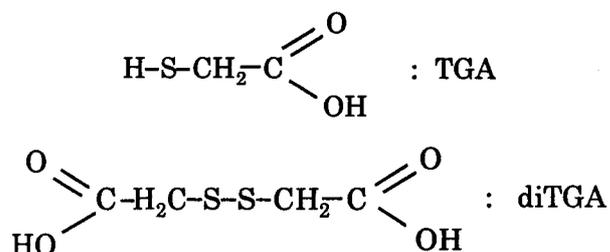
B.II.1.2. Réduction des précurseurs de départ :

B.II.1.2.1. Choix des réducteurs :

Nous avons choisi d'étudier l'effet de 3 réducteurs : le cobalt métallique, l'hydrazine et l'acide thioglycolique. Fortement oxydants, les hétéropolyanions du molybdène sont facilement réductibles par contact avec un métal de potentiel électrochimique inférieur aux valeurs des potentiels standards des couples de réduction de l'hétéropolyanion ; **le cobalt métallique**, conditionné sous forme de "billes", a donc été utilisé. L'utilisation de ce réducteur permet de plus de s'affranchir de l'existence en solution de sous-produits de réaction. Il en est de même avec **l'hydrazine**, qui donne lieu à un dégagement de N_2 lors de son oxydation totale. Ainsi seul l'hétéropolyanion réduit est présent en solution.

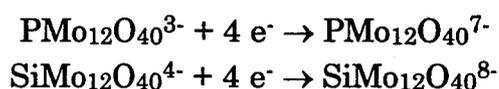
L'acide thioglycolique est également retenu comme réducteur. Il présente un intérêt industriel car il est produit par la société Elf Aquitaine dans l'usine de Lacq. De plus ce composé contient du soufre qui pourrait servir ultérieurement à l'activation du catalyseur.

Dans la suite de ce travail, l'acide thioglycolique et l'acide dithiodiglycolique seront notés respectivement TGA (ou tga) et diTGA. Les formules de ces composés sont les suivantes :



B.II.1.2.2. Principe de la réduction :

Les hétéropolyanions réduits à quatre électrons sont obtenus selon les équations rédox suivantes :



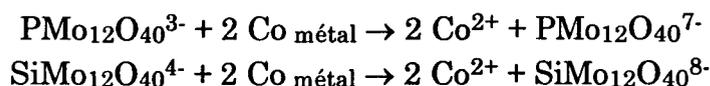
Les électrons nécessaires à la réduction sont apportés par les différents réducteurs selon les équations redox formelles :

- cobalt métallique : $2 \text{ Co métal} \leftrightarrow 2 \text{ Co}^{2+} + 4 e^-$
- hydrazine : $\text{NH}_2\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{N}_2 + 4 e^- + 4 \text{ H}^+$
- acide thioglycolique : $4 \text{ TGA} \leftrightarrow 2 \text{ diTGA} + 4 e^- + 4 \text{ H}^+$

B.II.1.2.3. Composés synthétisés :

a) Cas du cobalt métallique :

Le composé réduit à 4 électrons est obtenu par ajout en solution de 2 moles de cobalt métallique par mole de polyanion selon les équations :



La réduction de l'acide phosphomolybdique conduit à la présence d'une solution de composition ionique (3H^+ , 2Co^{2+} , $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$). Le composé est noté $\text{H}_3\text{Co}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. De même, La réduction de l'acide silicomolybdique conduit à un bilan ionique en solution de (4H^+ , 2Co^{2+} , $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$). L'état correspondant est noté $\text{H}_4\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Les protons issus des acides de départ peuvent alors être substitués par des ions Co^{2+} en introduisant du carbonate de cobalt dans la solution. Les composés formés ont alors pour formule stoechiométrique : $\text{Co}_{3,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

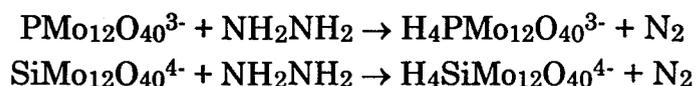
Lorsqu'une réduction à 4 électrons est effectuée sur les sels d'hétéropolyacide $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, elle conduit de la même manière et respectivement aux composés de formule $\text{Co}_{3,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Un composé de formule $\text{Co}_{2,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, obtenu par réduction à 2 électrons de $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, a également été synthétisé.

Les analyses élémentaires sur ces solides ont été effectuées par le Département Analyse Élémentaire du C.N.R.S à Vernaison et confirment la stoechiométrie des composés.

Remarque : Dans ces synthèses, le réducteur apporte lui-même le cobalt en substitution des acidités générées par la réduction. En revanche, dans le cas de la réduction par l'hydrazine ou par l'acide thioglycolique, la réduction génère des acidités qu'il faut ensuite remplacer par les ions cobalt. Nous utilisons la méthode au carbonate de cobalt vue au B.I.1.3. Cette méthode présente l'avantage de ne comporter qu'une seule étape.

b) Cas de l'hydrazine :

Une mole d'hydrazine ajoutée à la solution contenant l'acide phosphomolybdique ou silicomolybdique apporte 4 électrons (il y a dégagement de N_2). Il y a réduction de 4 atomes de molybdène selon les équations rédox suivantes :



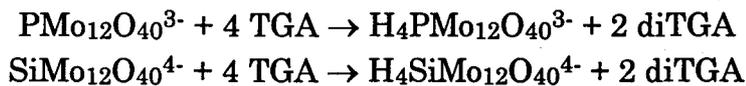
On substitue ensuite la totalité des protons (3 acidités de l'acide de départ et 4 acidités apportées par la réduction) par des ions cobalt. Les composés formés ont pour formule stoechiométrique : $\text{Co}_{3,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Lorsque la réduction est effectuée sur les sels d'hétéropolyacides $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, les mêmes composés de formule $\text{Co}_{3,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ sont obtenus après substitution des acidités apportées par la réduction.

Les analyses élémentaires sur ces solides confirment comme précédemment la stoechiométrie des composés.

c) Cas de l'acide thioglycolique :

Le composé réduit à 4 électrons est obtenu par ajout en solution de 4 moles d'acide thioglycolique par mole de polyanion selon les réactions :



La réduction peut également avoir lieu sur les sels de cobalt des hétéropolyacides : $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$.

On utilise ensuite la même méthode que précédemment pour substituer les acidités du polyanion. Cependant, le processus est plus complexe. Il faut noter que dans cette réduction l'acide dithiodiglycolique formé reste en solution avec l'hétéropolyanion réduit, et que ce produit de réaction comporte lui aussi des acidités faibles (acidités des 2 groupements $-\text{CO}_2\text{H}$). Ces acidités peuvent entrer en compétition avec certaines des acidités faibles du polyanion. Nous avons donc réalisé des courbes de titrage pour déterminer qu'elles sont les acidités qui réagissent en premier avec la base.

Tout d'abord nous avons dosé l'acide thioglycolique (10^{-2} mole) par la soude 1 M. La courbe donnant le pH en fonction du volume de soude versé est représentée sur la **figure B7**. On observe 2 sauts de pH. Le premier ($\text{pK}_A = 3,3$) correspond à la neutralisation des acidités faibles de l'acide (groupement $-\text{CO}_2\text{H}$). Le pH à l'équivalence est de 6,8, valeur qui s'explique par la présence du groupement $-\text{SH}$, qui est caractérisé par le second saut de pH ($\text{pK}_A \approx 8$).

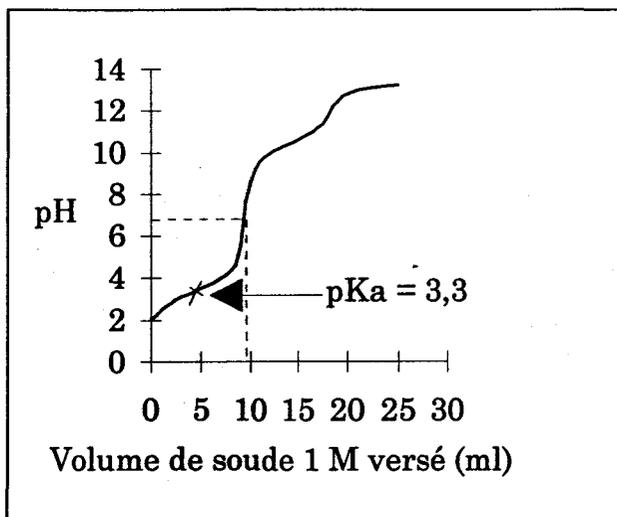


Figure B7 : Dosage de l'acide thioglycolique (10^{-2} mole) par la soude 1M

Nous avons ensuite dosé par la soude 1M le mélange constitué de 10^{-3} mole de $H_3PMo_{12}O_{40}$ et de $4 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide thioglycolique. En solution on trouve donc le composé réduit à 4 électrons ainsi que le diTGA, obtenus selon la réaction :



Le dosage est représenté **figure B8**.

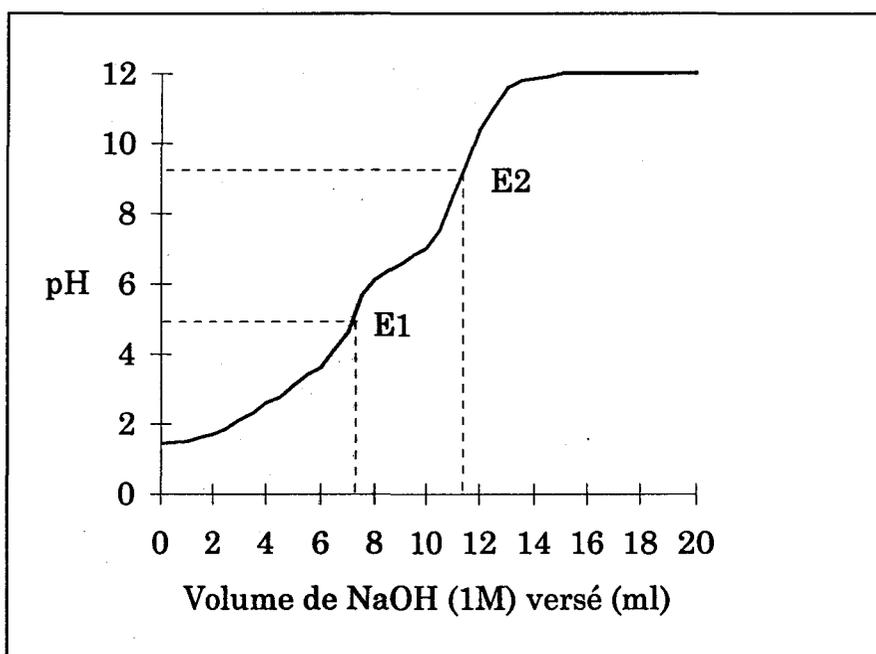


Figure B8 : Dosage par la soude 1M d'une solution contenant initialement 10^{-3} mole de $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide thioglycolique

On observe 2 sauts de pH. Le premier (E1 : pH = 4,7) correspond au dosage simultané de certaines acidités du polyanion et de celles de l'acide. L'acide thioglycolique et l'acide dithiodiglycolique peuvent être considérés comme équivalents en terme de neutralisation des groupements $\text{-CO}_2\text{H}$ présents dont le pK_A , voisin de 4, est proche du pK_A de l'hétéropolyanion. Par comparaison, on peut citer l'exemple de la cystéine pour laquelle les pK_A ont pour valeurs respectives 8,3 et 1,7 pour les groupements -SH et $\text{-CO}_2\text{H}$, et de la cystine pour laquelle les pK_A ont pour valeurs 1,65 et 2,26 pour les 2 groupements $\text{-CO}_2\text{H}$. Il y a donc compétition entre les acidités du polyanion et celles de l'acide pour le premier saut de pH.

Le deuxième saut (E2) correspond à la neutralisation totale de toutes les acidités présentes en solution. D'après la courbe, on trouve que le nombre d'acidités dosées à la deuxième équivalence vaut 11,2. La courbe expérimentale est en bon accord avec le nombre d'acidités attendu, égal à 11. En effet, pour une mole de polyanion réduite à 4 électrons, 2 moles d'acide dithiodiglycolique ont été formées ; 4 acidités dues à cet acide sont donc présentes en solution. On a par ailleurs 7 acidités pour le polyanion réduit (4 acidités apportées par la réduction et 3 acidités du polyanion de départ), soit un total de 11 acidités pour une solution de synthèse après réduction par l'acide thioglycolique.

Nous avons ensuite dosé par la soude 0,5 M la solution constituée de 10^{-3} mole de $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ réduite par $4 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide thioglycolique. La courbe de dosage est représentée **figure B9**. Le nombre total d'acidités dosées (à la deuxième équivalence) après la réduction vaut 8,3, valeur en accord avec le nombre d'acidités attendu, à savoir 4 acidités apportées par la réduction et 4 acidités de l'acide dithiodiglycolique.

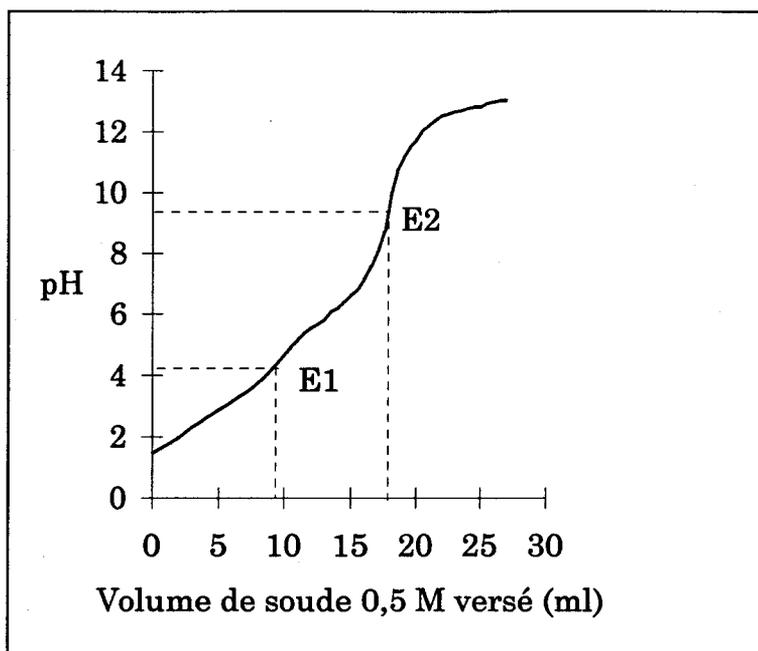


Figure B9 : Dosage par la soude 0,5 M d'une solution contenant initialement 10^{-3} mole de $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $4 \cdot 10^{-3}$ mole d'acide thioglycolique

Des courbes de dosage similaires sont obtenues avec l'hétéropolyanion à base de silicium. Là encore le nombre total d'acidités obtenu expérimentalement concorde bien avec la valeur théorique : 12 pour $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ réduit et 8 pour $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ réduit (en comptant celles de l'acide).

Nos bilans matière sont donc satisfaisants. Ceci suggère deux types de synthèses différentes :

- la première méthode de synthèse consiste à substituer par les ions cobalt la totalité des acidités présentes en solution (celles du polyanion réduit et celles de l'acide dithiodiglycolique présent en solution)
- la deuxième méthode de synthèse consiste à apporter un nombre d'atomes de cobalt correspondant à la substitution des acidités du polyanion réduit. Le nombre d'acidités du polyanion réduit est égal au nombre d'acidités du polyanion de départ augmenté des 4 acidités apportées par la réduction.

Les deux modes de préparation ont été étudiés et les synthèses sont récapitulées dans le **tableau B3**. Les deux protocoles permettent une variation importante du rapport atomique Co/Mo. Il est à noter que pour les solutions riches en cobalt, une partie des ions Co^{2+} reste sans doute en interaction avec l'ion dithiodiglycolate.

polyanion réduit par l'acide thioglycolique	nombre total d'acidités (polyanion + diTGA)	nombre d'acidités du polyanion réduit	formules des HPA après substitution des H ⁺ (acidités totales)	formules des HPA après substitution des H ⁺ (acidités du polyanion)
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	11	7	Co _{5,5} PMo ₁₂ O ₄₀	Co _{3,5} PMo ₁₂ O ₄₀
Co _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	8	4	Co ₄ Co _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀	Co ₂ Co _{1,5} PMo ₁₂ O ₄₀
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	12	8	Co ₆ SiMo ₁₂ O ₄₀	Co ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀
Co ₂ SiMo ₁₂ O ₄₀	8	4	Co ₄ Co ₂ SiMo ₁₂ O ₄₀	Co ₂ Co ₂ SiMo ₁₂ O ₄₀

Tableau B3 : Synthèses réalisées avec l'acide thioglycolique

Les modes opératoires ainsi qu'un schéma récapitulatif des différentes synthèses réalisées (B.I.1. et B.II.1.) sont présentés dans l'annexe 2.

B.II.2. Nomenclature utilisée :

La nomenclature ainsi que les schémas de synthèse sont reportés sur une double feuille en dernière page du manuscrit afin de faciliter la lecture du document.

Les hétéropolyanions non réduits H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀, Co_{1,5}PMo₁₂O₄₀, et Co₂SiMo₁₂O₄₀ sont notés respectivement H₃PMo, H₄SiMo, Co_{1,5}PMo et Co₂SiMo.

La nomenclature retenue pour les hétéropolyanions réduits est la suivante :



- X** hétéroatome P ou Si
- x** nombre total de Co introduit
- Red** type de réducteur :
 - tga** acide thioglycolique
 - hyd** hydrazine
 - Com** Co métal

Méth Méthode de réduction :

a $H_3PMo_{12}O_{40}$ et $H_4SiMo_{12}O_{40}$ sont réduits directement et les atomes de cobalt sont ajoutés après la réduction

s la réduction s'effectue sur les sels d'hétéropolyacides $Co_{1,5}PMo_{12}O_{40}$ et $Co_2SiMo_{12}O_{40}$. On ajoute ensuite du cobalt (sauf avec le Co métal, le Co étant le réducteur lui-même)

$H_7PMo_{12}O_{40}$ obtenu par synthèse directe est noté H_7PMo .

Avec cette nomenclature, les schémas de synthèses (annexe 2) deviennent (figure B10 et B11) :

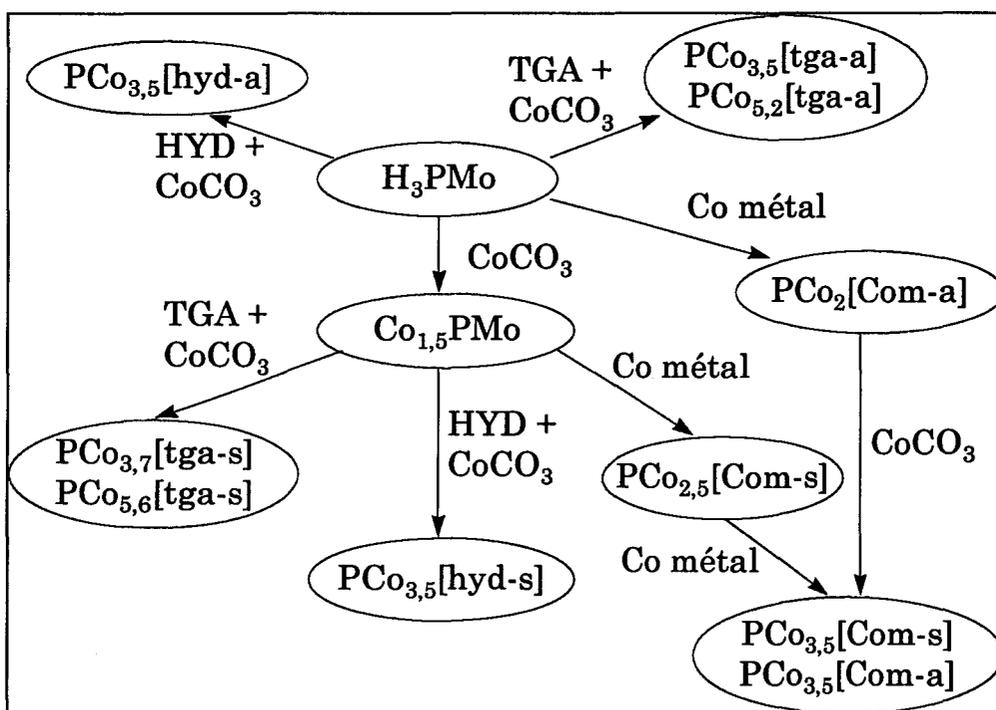


Figure B10 : Nomenclature des HPA synthétisés (polyanions à base de P)

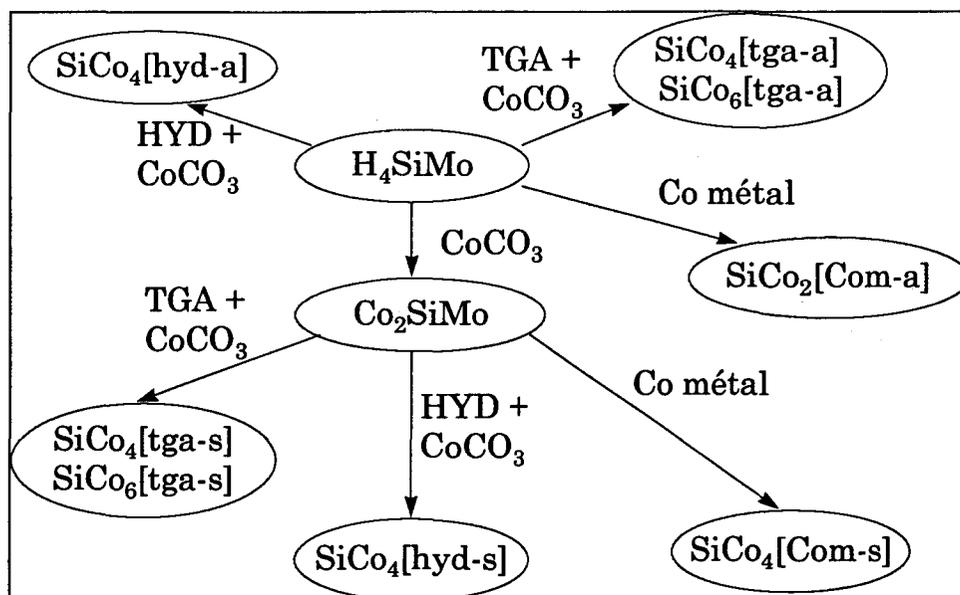


Figure B11 : Nomenclature des HPA synthétisés (polyanions à base de Si)

B.II.3. Caractérisations :

B.II.3.1. Nature des entités présentes :

La figure B12 présente les spectres infrarouge des hétéropolyanions réduits à base de phosphore.

Le spectre de H_7PMo (figure B12a) présente une bande à 955 cm^{-1} attribuable au mode d'élongation de la liaison Mo-Od (oxygène terminal). Aucun glissement n'est observé par comparaison à celle présente sur le spectre du composé non réduit H_3PMo . L'intensité des bandes caractéristiques des liaisons P-O et des ponts Mo-O-Mo, respectivement à 1064 et $865-780\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre infrarouge de l'acide phosphomolybdique, diminue et les bandes s'élargissent. Ces changements drastiques ont été décrits dans la littérature et attribués à l'effet bipolaron, induit par la délocalisation des électrons sur le polyanion [17]. En effet, cette délocalisation perturbe les vibrateurs "parallèles" à la surface de l'unité de Keggin c'est à dire les ponts Mo-O-Mo alors que les vibrateurs "perpendiculaires" (liaisons Mo-Od) ne sont pas ou peu perturbés. La liaison P-O est également affectée par la réduction car le tétraèdre PO_4 ne peut plus être considéré comme étant "isolé" comme dans le cas des hétéropolyanions non réduits.

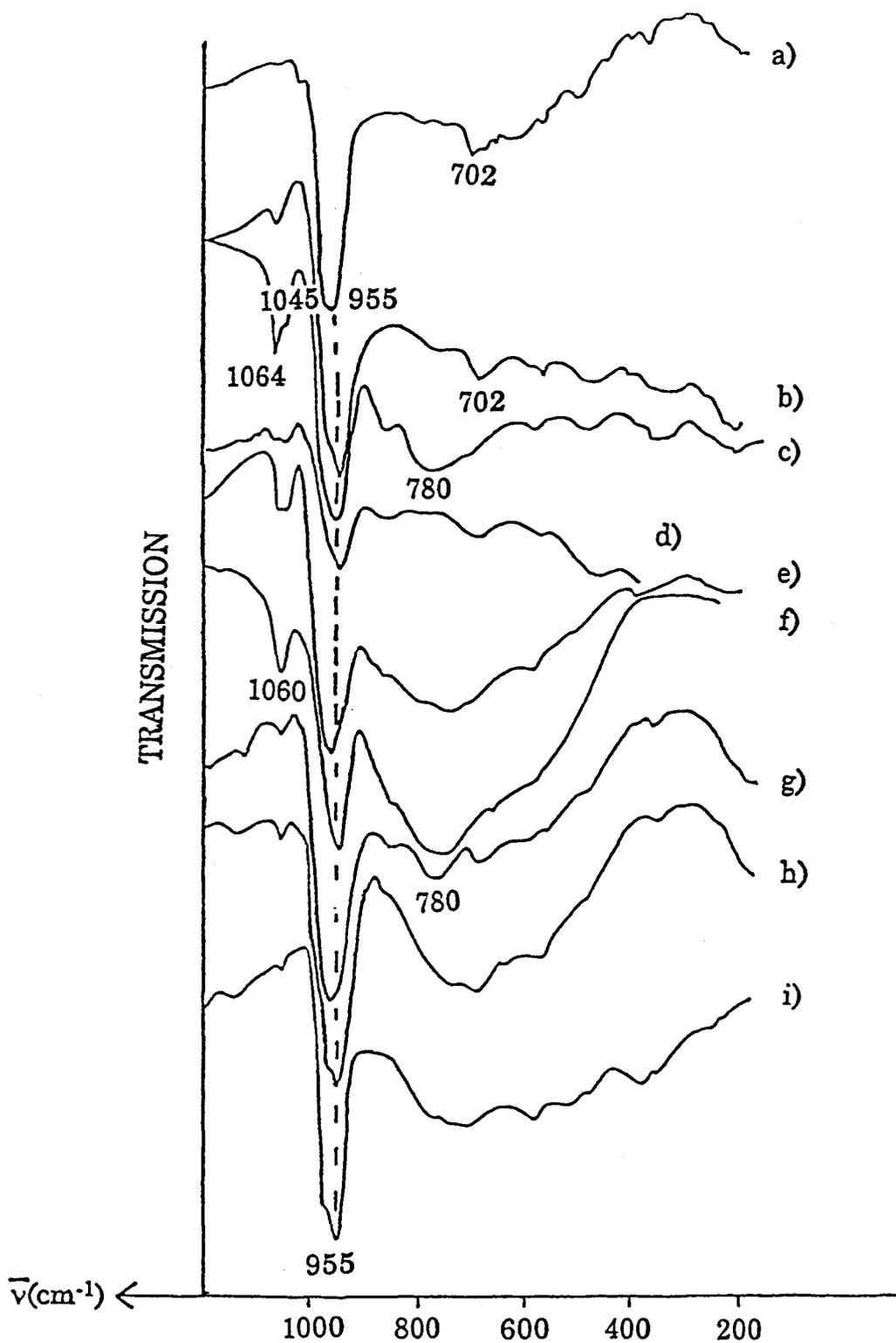


Figure B12 : Spectres IR de : a) H_7PMo , b) $\text{PCo}_2[\text{Com-a}]$, c) $\text{PCo}_{2,5}[\text{Com-s}]$, d) $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$, e) $\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-a}]$, f) $\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-s}]$, g) $\text{PCo}_{5,2}[\text{tga-a}]$, h) $\text{PCo}_{3,7}[\text{tga-s}]$, i) $\text{PCo}_{5,6}[\text{tga-s}]$

Quelle que soit la méthode de synthèse, les caractéristiques de l'hétéropolyanion réduit sont observées. Cependant, on note sur certains spectres (**figure 12b-e**) la présence d'une bande de faible intensité à 1045 cm^{-1} . Cette bande est attribuable au composé $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ [19-20] (cf **chapitre F**), dans lequel un atome de cobalt remplace un atome de molybdène dans la structure de Keggin. La formation de ce composé peut être due à une modification locale du pH dans la solution lors de la réduction. Une augmentation locale de pH peut en effet entraîner la formation d'un composé lacunaire, puis la formation de l'hétéropolyanion $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$, par pénétration d'un ion Co^{2+} à l'intérieur de la structure de Keggin. On note également la présence d'une bande de faible intensité à 1060 cm^{-1} , qui est attribuée à la forme non réduite de l'hétéropolyanion. Une partie du composé de départ ne serait pas réduite ou une réoxydation a eu lieu lors de l'échantillonnage. On observe une bande large autour de 700 cm^{-1} qui peut provenir d'une décomposition partielle de l'hétéropolyanion en isopolymolybdates. Cette réoxydation et/ou la décomposition interviennent lors de l'échantillonnage et en particulier lors du pastillage dans KBr sous air, comme le montreront les études de redissolution présentées dans le **chapitre C**. Par ailleurs, les spectres des composés réduits par l'hydrazine ou l'acide thioglycolique présentent les bandes caractéristiques des liaisons de ponts Mo-O-Mo du composé non réduit et la bande caractéristique de la liaison Mo-Od est élargie. Ceci indique l'existence de plusieurs espèces dans ces solides.

Dans les spectres des dérivés réduits synthétisés à partir de l'acide silicomolybdique (**figure B13**), la bande caractéristique du mode d'élongation de la vibration asymétrique $\nu_{\text{as}}\text{ Si-O}$, initialement observé à 905 cm^{-1} , pour le composé oxyde, est déplacée à 890 cm^{-1} . Or cette bande de vibration se situe à 886 cm^{-1} dans le composé $\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ [20] (cf **chapitre F**). Ainsi, une partie du cobalt entre dans la structure de Keggin lors de la réduction. La bande à 780 cm^{-1} caractéristique des ponts Mo-O-Mo reste intense et l'allure générale des spectres montre que les composés à base de silicium semblent moins bien réduits, quelle que soit la méthode de réduction, que les composés à base de phosphore.

L'étude infrarouge montre donc que l'hétéropolyanion réduit à structure de Keggin est l'entité majoritaire présente dans nos solides.

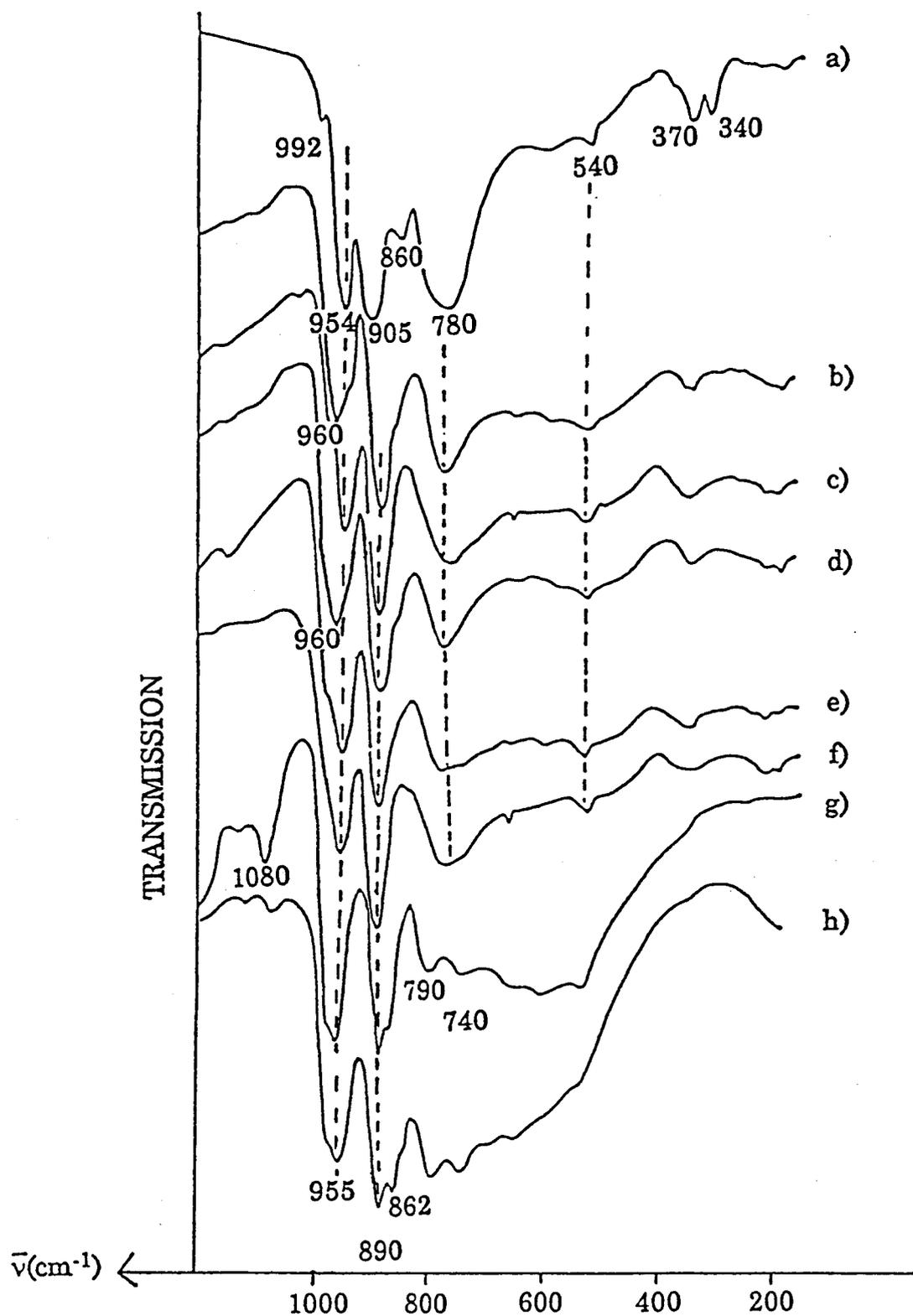


Figure B13 : Spectres IR de : a) H_4SiMo , b) $\text{SiCo}_4[\text{tga-a}]$, c) $\text{SiCo}_6[\text{tga-a}]$, d) $\text{SiCo}_4[\text{tga-s}]$, e) $\text{SiCo}_6[\text{tga-s}]$, f) $\text{SiCo}_4[\text{hyd-a}]$, g) $\text{SiCo}_4[\text{hyd-s}]$, h) $\text{SiCo}_4[\text{Com-s}]$

B.II.3.2. Degré de réduction :

Pour confirmer l'existence de polyanions réduits, une étude par spectroscopie UV-visible a été réalisée. Le spectre de H₇PMo massique est représenté figure B14a. On observe à 300 nm la bande due au transfert de charge de l'oxygène vers le molybdène +VI, dont l'éclatement en trois composantes est caractéristique de l'isomérisation et de l'abaissement de symétrie dus à la réduction. En effet, dans le cas du phosphore, par réduction à 4 électrons, l'hétéropolyanion passe de l'isomère α de symétrie T_d (structure de Keggin) à l'isomère β de symétrie C_{3v}. Entre 600 et 800 nm, on observe les transitions de type d→d attendues comme en solution [14] (600 et 720 nm). Vers 1000 nm, on observe une bande intense de transfert de charge du molybdène V vers le molybdène VI. Cette bande d'intervalence est liée à la mobilité des électrons délocalisés sur l'ensemble du polyanion [3,21-22]. Le spectre de PCo_{3,5}[Com-s] (figure B14b) est similaire au spectre du polyanion réduit sans cobalt. La présence du cobalt influe peu sur l'allure du spectre car il est présent en relativement faible quantité. La bande caractéristique du cobalt en position octaédrique à environ 500 nm [10-12] est masquée par la bande de l'hétéropolyanion réduit IV β . Les spectres confirment donc que ces composés sont bien réduits à 4 électrons et qu'ils ne se sont pas réoxydés.

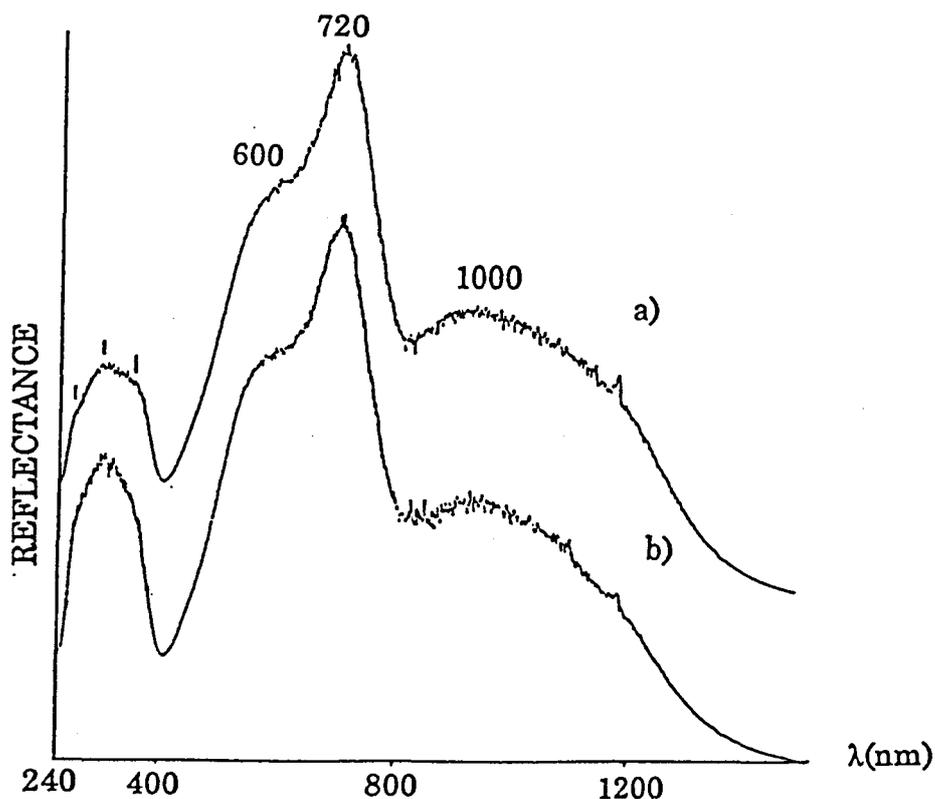


Figure B14 : Spectres UV-visible de : a) H₇PMo, b) PCo_{3,5}[Com-s]

Pour confirmer l'état d'oxydation du molybdène, une étude par spectroscopie de photoélectrons a également été réalisée. La référence prise pour tous les échantillons est le carbone 1s. Les énergies de liaison, calculées en eV à partir de cette référence, sont données dans le tableau suivant :

Formule	Mo 3d _{5/2}	O 1s	Co 2p _{3/2}	P 2p _{3/2}
Co _{1,5} PMo	233,6	531,7	782,1	133,9
PCo _{2,5} [Com-s]	233,4	531,7	782,2	134,4
PCo _{3,5} [Com-s]	233,1	531,3	782	134,1
PCo ₂ [Com-a]	232,6	532	782,2	134,2
PCo _{5,6} [tga-s]	232,6	531,7	782	134
PCo _{3,5} [hyd-s]	233,1	531,3	782	134,1

Tableau B4 : Energies de liaison en eV

Les courbes représentant le signal de Mo3d (spectromètre KRATOS AEI ES 200B, annexe 1) sont tracées figure B15.

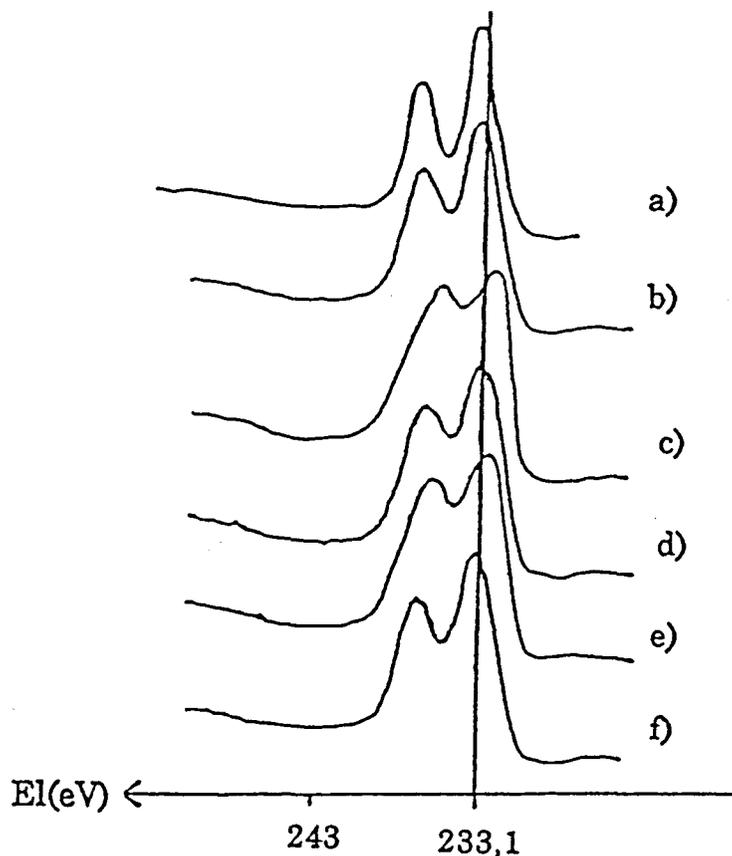


Figure B15 : Spectres SPX du Mo3d de : a) Co_{1,5}PMo, b) PCo_{2,5}[Com-s], c) PCo₂[Com-a], d) PCo_{3,5}[Com-s], e) PCo_{5,6}[tga-s], f) PCo_{3,5}[hyd-s]

On observe un élargissement du pic et une moins bonne résolution pour les hétéropolyanions réduits. Ce phénomène est attribuable à la présence d'atomes de molybdène de degré d'oxydation différent, comme le montre l'étude conduite avec un appareil dont la résolution spectrale est supérieure (ESCALAB 220XL). La séparation des pics du molybdène V et du molybdène VI est alors possible (figure B16).

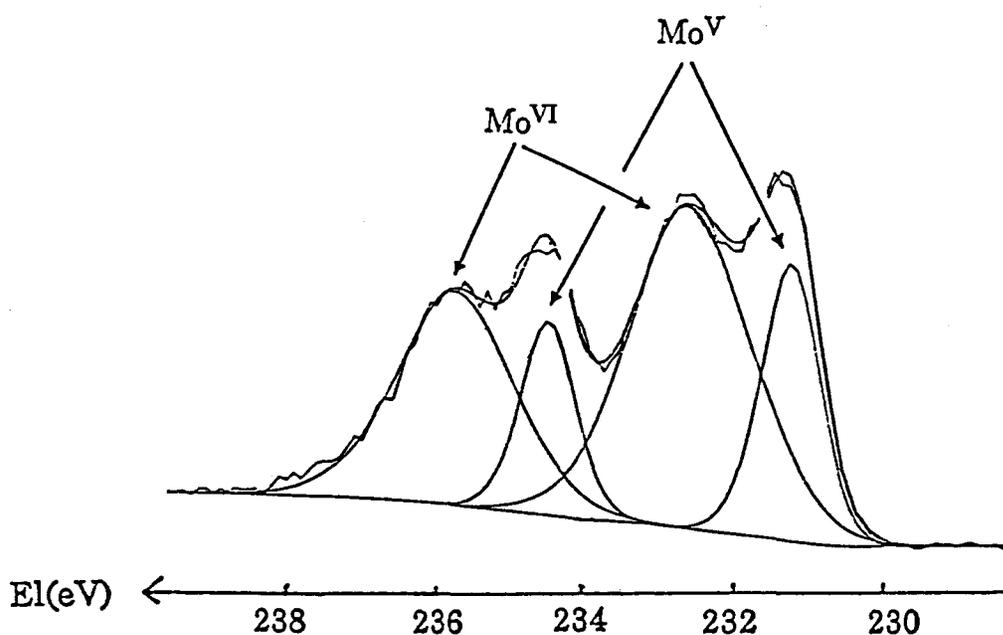


Figure B16 : Spectre SPX de Mo3d de $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$ (déconvolution)

Les énergies de liaisons mesurées sont alors les suivantes :

		El(eV)	Surface du pic (u.a)
Mo ^{VI}	Mo3d _{3/2}	235,7	15834
	Mo3d _{5/2}	232,6	23680
Mo ^V	Mo3d _{3/2}	234,5	6835
	Mo3d _{5/2}	231,3	9801

Tableau B5 : Energies de liaison du molybdène 3d

Le rapport $n\text{Mo}^{\text{VI}}/n\text{Mo}^{\text{V}}$ déduit des aires des pics attribuables au molybdène VI et au molybdène V est égal à 2,3. A l'erreur expérimentale prêt,

cette valeur confirme le degré de réduction de l'hétéropolyanion à 4 électrons ($n\text{Mo}^{\text{VI}}/n\text{Mo}^{\text{V}} = 8/4$).

Remarque : aucun spectre Raman n'a pu être obtenu sur les composés réduits.

B.III. Conclusion :

Les hétéropolyacides $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ainsi que leurs sels de cobalt ont été synthétisés et ont servi de précurseur pour la préparation des sels réduits. Ces derniers ont été préparés de manière à obtenir une réduction théorique à 4 électrons. Les caractérisations physico-chimiques ont permis de montrer que la structure de Keggin est alors maintenue.

Références bibliographiques du chapitre B

- [1] D. Zugazagoitia-Herranz, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, université de Paris VI, (1981).
- [2] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22(2) (1983), 207.
- [3] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982), 3194.
- [4] R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, P. Souchay, *C.R. Acad. Sci.*, t278 série C, Paris, (1974), 455.
- [5] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.*, 23 (1984), 598.
- [6] A. Spozhakina, N.G. Kostova, T.Kh. Shokhireva, T.M. Yurieva, A.A. Altynnikov, V.F. Anufrienko, *Kinet. Catal.*, 34(6) (1993), 976.
- [7] T.Kh. Shokhireva, T.M. Yurieva, A.A. Altynnikov, V.F. Anufrienko, L.M. Plyasova, A. Spozhakina, N.G. Kostova, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 47(2) (1992), 177.
- [8] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochimica Acta.*, 32A (1976), 587.
- [9] C.P. Cheng, G.L. Schrader, *J. Catal.*, 60 (1979), 276.
- [10] L.G. Roberts, F.H. Field, *J. Am. Soc.*, 72 (1950), 4232.
- [11] C.K. Jorgensen, *Adv. Chem. Phys.*, 5 (1963), 33.
- [12] C.S.G. Phillips, R.J.P. Williams, "Chimie Minérale", Paris, 2 (1971), et références incluses.
- [13] M.T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991), 34.
- [14] R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 285.
R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 365 et 441.
- [15] R. Massart, G. Hervé, *Rev. Chim. Min.*, t5 (1968), 501.
- [16] R. Constant, J.M. Fruchart, *Rev. Chim. Min.*, 11 (1974), 123.
- [17] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, *Chem. Phys. Lett.*, 223 (1994), 297.
- [18] C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983), 6817.
- [19] A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova, D. Shopov, T. Yrieva, *Proc. VI th Int. Symp. Heterogeneous Catalysis, Sofia, Part 1*, (1987), 503.
- [20] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, *J. Chem. Research (S)*, (1977), 46, miniprint (1976), 549.
- [21] M. Che, M. Fournier, J.P. Launay, *J. Chem. Phys.*, 71 (1979), 1954.
- [22] Y. Jeannin, J.P. Launay, C. Sanchez, J. Livage, M. Fournier, *Nouv. J. Chim.*, 4 (1980), 587.

Chapitre C :

SOLUTIONS D'IMPREGNATION

Chapitre C : SOLUTIONS D'IMPREGNATION

Les solutions sont préparées par dissolution de l'hétéropolyanion massique dans l'eau. L'eau est dégazée par l'argon afin d'éviter la réoxydation des hétéropolyanions massiques réduits lors de la dissolution. La concentration des solutions est choisie de manière à réaliser une imprégnation à sec de l'alumine ; le volume de solution utilisé est donc égal au volume poreux du support. La concentration des solutions d'imprégnation est dans ces conditions égale à 0,14M, pour avoir une teneur de 14 % en poids de MoO₃ sur le support.

Par la suite, on notera 0, II, IV, VI les degrés de réduction de l'hétéropolyanion. Les hétéropolyanions de degré 0, II, IV ou VI sont respectivement réduits à 0, 2, 4 ou 6 électrons par mole d'hétéropolyanion.

Les hétéropolyanions de forme isomère α et de degré de réduction 0, II, IV ou VI seront notés sur les courbes polarographiques 0a, IIa, IVa, VIa. Les hétéropolyanions de forme isomère β et de degré de réduction 0, II, IV ou VI seront notés 0b, IIb, IVb, VIb.

C.I. Etude des hétéropolyanions non réduits :

C.I.1. Etude par RMN de ³¹P :

Les conditions opératoires sont détaillées dans l'annexe 3.

C.I.1.1. Acide phosphomolybdique :

Le spectre de H₃PMo₁₂O₄₀ (figure C1) est en accord avec les données de la littérature [1-7]. La raie la plus intense à - 3,14 ppm caractérise le phosphore dans le polyanion H₃PMo₁₂O₄₀ à structure de Keggin. Le glissement par rapport à la référence (H₃PO₄) est dû à un effet diamagnétique. Il s'explique par une polarisation moins forte des atomes d'oxygène Oa (atomes d'oxygène du tétraèdre PO₄) par les atomes de molybdène de la cage MoO₃. Notons que cet effet

diamagnétique créé par la cage oxyde est lié au caractère ionique partiel des liaisons M-O. Cette position confirme le caractère "tétraèdre isolé" de l'ion PO_4^{3-} dans les hétéropolyanions, comme observé en spectroscopie infrarouge. Une faible décomposition du composé est observée en solution ; il apparaît deux pics de faible intensité : l'un à - 0,93 ppm et l'autre à + 0,17 ppm. Le premier pic est attribuable à l'espèce $\text{H}_6\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{3-}$ [1,5-7] ; le second correspond au phosphore présent sous forme d'ions dihydrogénophosphate H_2PO_4^- [5,7].

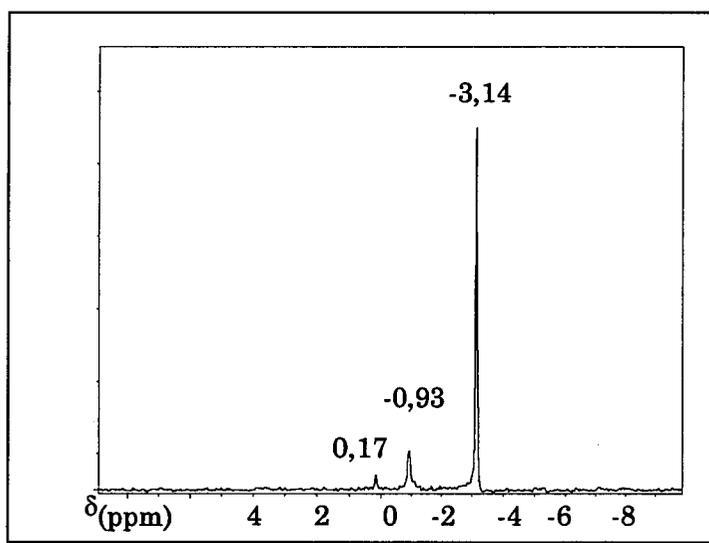


Figure C1 : Spectre RMN de ^{31}P de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

C.I.1.2. Influence du cobalt :

C.I.1.2.1. Effet paramagnétique :

Des solutions d'acide phosphomolybdique contenant différentes quantités de nitrate de cobalt sont préparées. Les solutions sont telles que le nombre de moles de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ajoutées par mole de polyanion, noté x , est compris entre 0 et 5. La concentration globale de la solution en hétéropolyanion est de $2 \cdot 10^{-2}$ M. Les spectres observés (**figure C3b**) sont similaires à ceux de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. On observe un glissement de l'ensemble du spectre vers les valeurs positives de δ . L'évolution de δ en fonction de x , où δ est la valeur du déplacement chimique de la raie caractéristique du phosphore dans l'unité de Keggin (- 3,14 ppm pour l'acide phosphomolybdique seul), est représentée **figure C2**. La courbe est assimilable à une droite de pente faible.

Par ajout de cobalt à la solution, le paramagnétisme des ions Co^{2+} induit un paramagnétisme de toute la solution. Il y a alors déblindage apparent du noyau observé et déplacement chimique vers les champs faibles, donc vers les valeurs positives de δ . L'augmentation de δ en fonction de la concentration en nitrate de cobalt est donc due au paramagnétisme du cobalt qui se manifeste par une variation de susceptibilité magnétique de la solution. Ici l'effet de susceptibilité magnétique de la solution est relativement faible (pente faible de la droite).

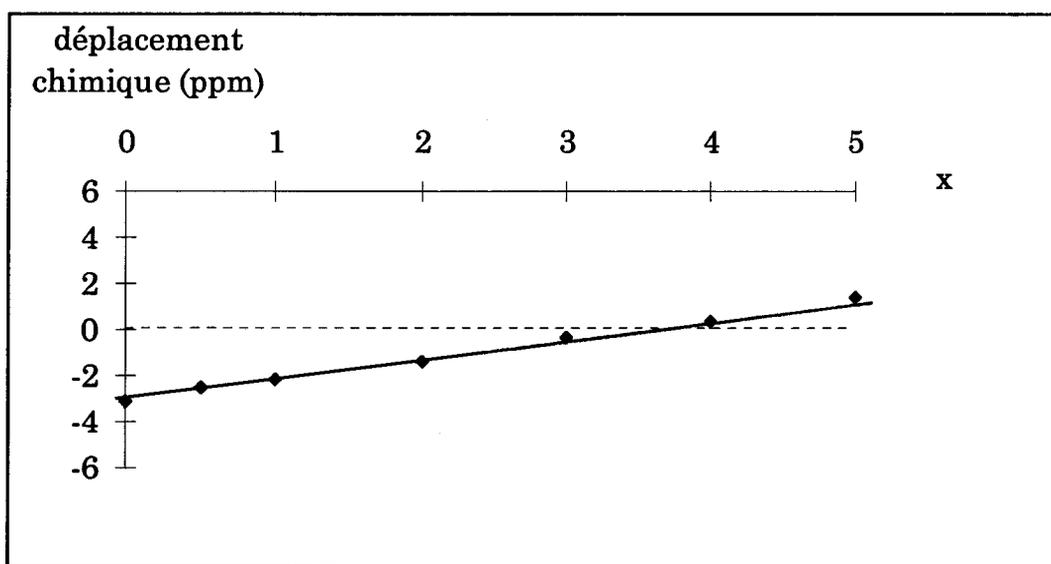


Figure C2 : Tracé de δ en fonction de x

C.I.1.2.2. Influence du contre-ion :

Comparons le spectre RMN de ^{31}P du composé $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$ (préparé par ajout de carbonate de cobalt à une solution d'acide phosphomolybdique) au spectre de la solution obtenue par addition de nitrate de cobalt dans une solution d'acide phosphomolybdique. Les spectres, représentés **figure C3**, sont enregistrés pour une même concentration C de la solution en hétéropolyanion égale à $5 \cdot 10^{-2}$ M et pour une même quantité de cobalt.

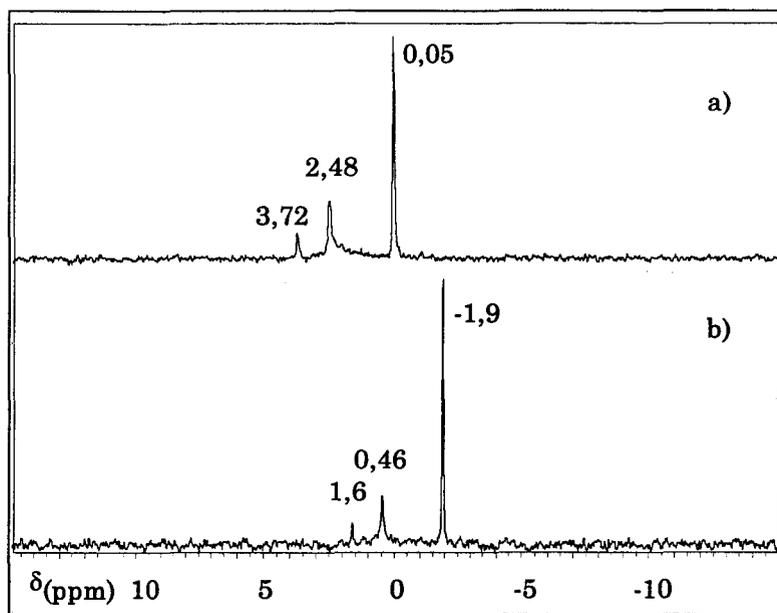


Figure C3 : Spectres RMN de ^{31}P pour $C = 5 \cdot 10^{-2}$ M de :
a) $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$ (carbonate de cobalt)
b) solution : $\text{H}_3\text{PMo} + 1,5 \text{Co}(\text{NO}_3)_2$

Comme précédemment, on observe un glissement des 3 pics vers les valeurs positives de δ , par rapport au spectre de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, sans variation de leurs intensités relatives. Globalement, l'état d'équilibre de la solution est conservé. L'hétéropolyanion $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$ conserve donc sa structure de Keggin lors de sa redissolution en milieu aqueux.

Cependant, pour $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$, l'ensemble du signal est déplacé vers des valeurs plus positives de δ par rapport à la solution de référence à base de nitrate de cobalt. Or la concentration en ions Co^{2+} ($x = 1,5$) reste constante, ainsi que la concentration globale de la solution en hétéropolyanion ($C = 5 \cdot 10^{-2}$ M). La différence observée pour les valeurs de δ doit donc être imputée au milieu environnant les ions $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. En effet, la solution de $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$ contient les ions $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, les ions Co^{2+} et des ions H_3O^+ . En revanche, dans la solution réalisée à partir de nitrate de cobalt, des ions NO_3^- sont également présents. L'effet paramagnétique du cobalt sur l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ se trouve ainsi affaibli et la variation de susceptibilité magnétique est moins importante dans ce deuxième cas (figure C4). Ainsi, il apparaît que le déplacement chimique renseigne sur la proximité des ions Co^{2+} et $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$.

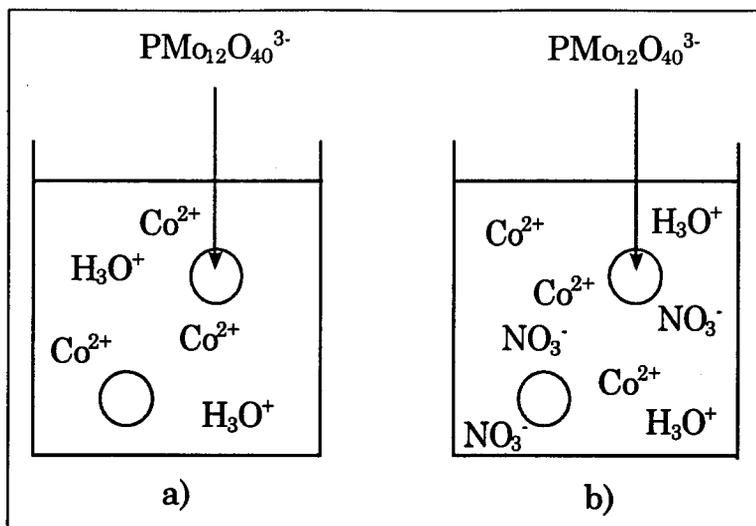


Figure C4 : Schéma représentatif des espèces présentes en solution
 a) $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$, b) $\text{H}_3\text{PMo} + 1,5 \text{Co}(\text{NO}_3)_2$

C.I.1.2.3. Influence de la concentration :

On constate qu'à taux de cobalt constant, le déplacement chimique varie avec la concentration en hétéropolyanion de la solution (figure C5). Plus la concentration est importante, plus les atomes de cobalt sont proches du polyanion, augmentant ainsi l'effet paramagnétique sur l'atome de ^{31}P .

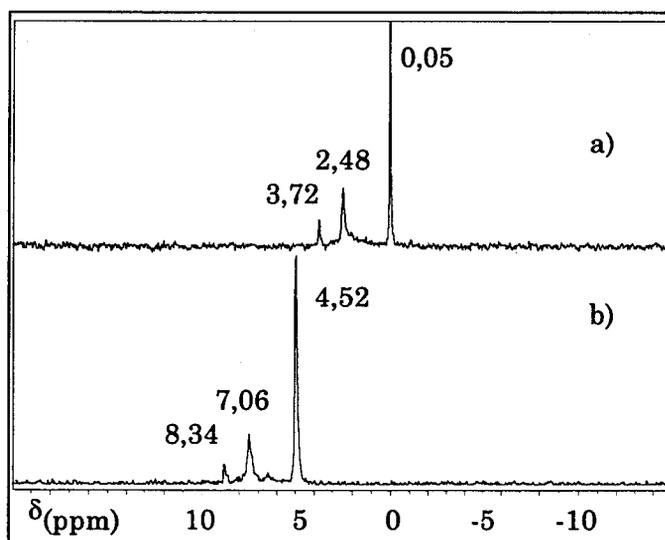


Figure C5 : Spectres RMN de ^{31}P de $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$
 a) C = 0,05 M, b) C = 0,14 M

Ainsi, dans le cas des solutions d'imprégnation (0,14 M), la proximité des ions cobalt par rapport au polyanion est due à la forte concentration des solutions mais aussi au précurseur de cobalt utilisé (le carbonate de cobalt), qui évite l'introduction d'ions étrangers compétitifs. Or, il a été montré qu'une bonne proximité du promoteur et du molybdène maintenue durant toute les phases de préparation des catalyseurs conduit à des catalyseurs plus actifs en hydrodésulfuration [8]. L'interaction directe entre les ions Co^{2+} et l'hétéropolyanion, ici mise en évidence, est donc un facteur qui peut s'avérer intéressant pour la synthèse de nos catalyseurs.

C.I.2. Etude par polarographie :

Le principe de la technique ainsi que le mode opératoire utilisé sont présentés dans l'annexe 3.

Pour les hétéropolyanions en milieu acide, les échanges sont des échanges biélectroniques ($0 \rightarrow \text{II}$, $\text{II} \rightarrow \text{IV}$, et $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$). Par ailleurs le système est réversible (système rapide). Le zéro de courant est atteint lorsque le potentiel imposé est égal au potentiel électrochimique de la solution. Ainsi pour une solution renfermant l'hétéropolyanion non réduit 0 (α ou β), la courbe est observée pour $i < 0$ (réduction correspondant aux échanges biélectroniques $0 \rightarrow \text{II}$, $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ et $\text{IV} \rightarrow \text{VI}$).

Les polarogrammes des hétéropolyanions de forme isomère α et β sont similaires mais diffèrent par leurs potentiels de demi-vague [9-13]. En effet, les deux premières vagues de réduction ($0 \rightarrow \text{II}$ et $\text{II} \rightarrow \text{IV}$) de l'isomère α sont déplacées vers les potentiels négatifs par rapport aux vagues de l'isomère β . La troisième vague ($\text{IV} \rightarrow \text{VI}$) de l'isomère α est quant à elle décalée vers les potentiels positifs par rapport à celle de l'isomère β (figure C6).

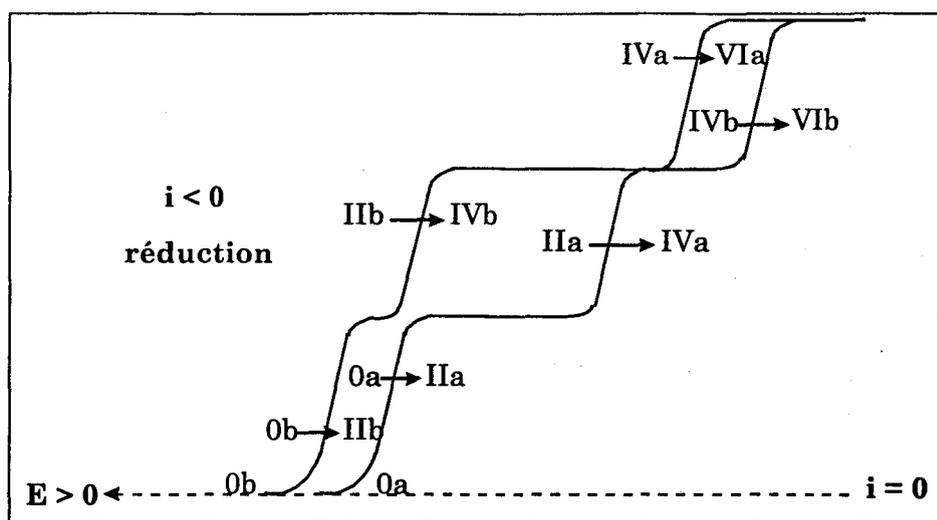


Figure C6 : Représentation schématique des polarogrammes des formes isomères α et β des hétéropolyanions de type Keggin d'après la littérature [9-13]

Pour l'étude polarographique de nos composés, il est d'abord nécessaire de trouver la solution adéquate : elle doit être suffisamment conductrice du courant et ne pas décomposer les espèces à analyser. Les hétéropolyanions H_4SiMo et Co_2SiMo peuvent être étudiés dans une solution $HCl(0,1M)-NaCl(0,9M)$. Les polarogrammes obtenus (**figure C7**) sont en bon accord avec le schéma théorique précédent. On observe en effet trois vagues polarographiques, d'égales hauteurs, correspondant aux échanges biélectroniques de réduction ($0 \rightarrow II$, $II \rightarrow IV$, et $IV \rightarrow VI$). Les composés sont sous leur forme isomère α , la plus stable à l'état non réduit [14-16].

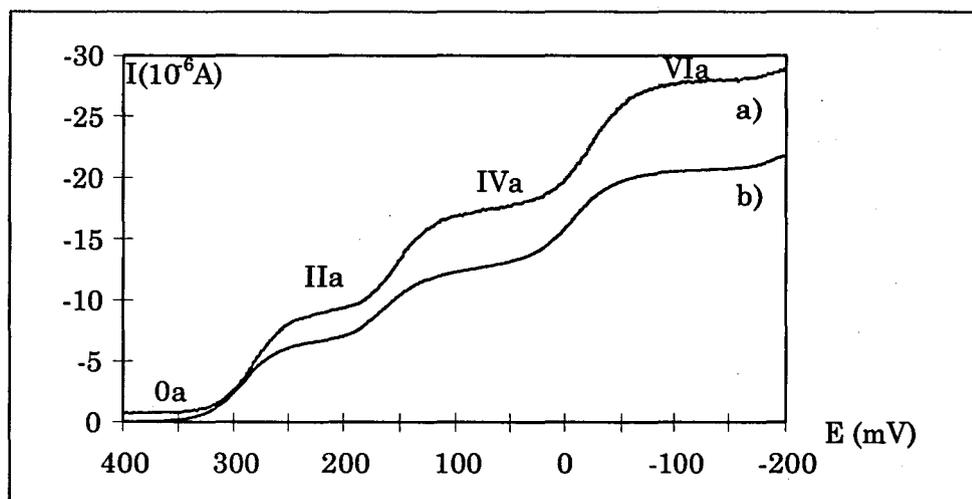
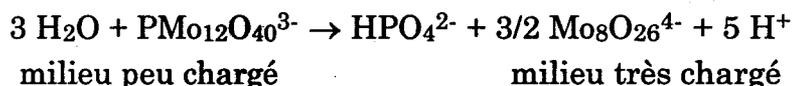


Figure C7 : Polarogrammes dans un milieu $HCl-NaCl$ de :
a) Co_2SiMo , b) H_4SiMo

La polarographie des hétéropolyanions H_3PMo et $Co_{1,5}PMo$ n'a pu être réalisée dans le milieu HCl-NaCl. En effet, ces composés se décomposent dans ce tampon, car l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ est très sensible à la dilution (cinétique de décomposition rapide). Lors de sa décomposition, l'ion $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ produit des espèces fortement chargées. On peut représenter formellement la réaction de décomposition de la façon suivante :



Cette décomposition est favorisée dans une solution ayant une constante diélectrique ϵ élevée, ce qui est le cas dans l'eau et dans HCl-NaCl. En revanche, elle sera défavorisée dans une solution ayant une constante diélectrique ϵ faible, ce qui est le cas dans un solvant hydro-organique. La polarographie de ces composés a donc été réalisée dans un mélange HCl (1M) équivolumique HCl-EtOH. Les courbes sont représentées **figure C8**. A des fins de comparaison, les polarogrammes de H_4SiMo et Co_2SiMo dans le même milieu HCl-EtOH ont été établis (**figure C9**). Les polarogrammes obtenus sont tous caractéristiques de la présence en solution de la forme isomère α de l'hétéropolyanion non réduit (0α).

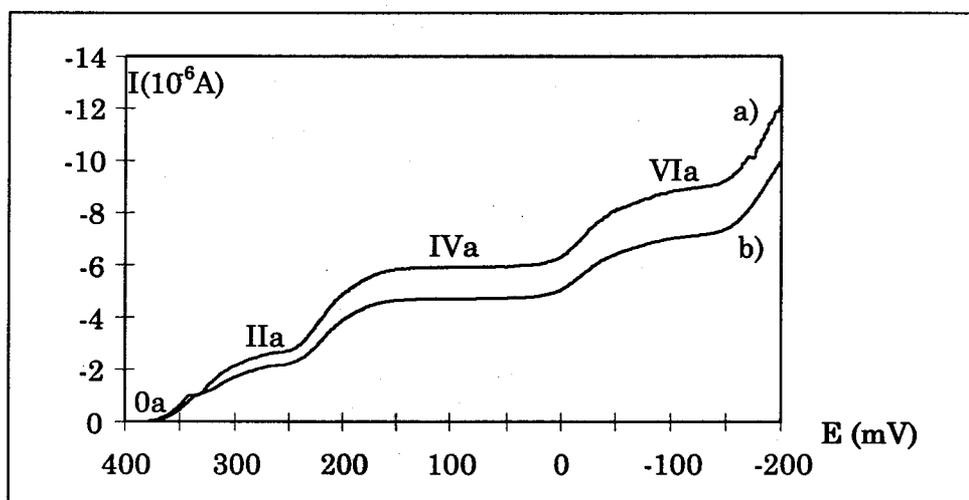


Figure C8 : Polarogrammes dans un milieu HCl-EtOH de :
a) H_3PMo , b) $Co_{1,5}PMo$

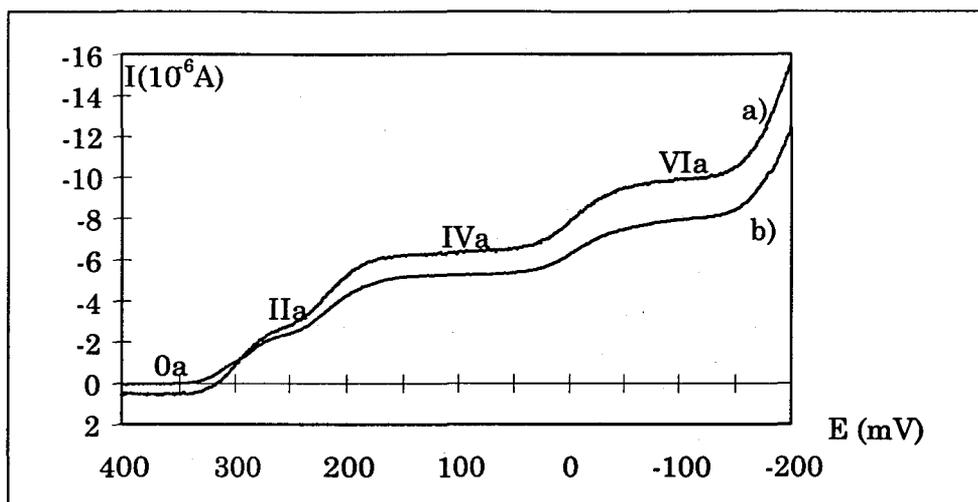


Figure C9 : Polarogrammes dans un milieu HCl-EtOH de :
a) Co_2SiMo , b) H_4SiMo

Les composés $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$ et Co_2SiMo ont des courbes intensité-potential semblables aux composés de départ H_3PMo et H_4SiMo . Les potentiels de demi-vague sont inchangés quand on substitue les acidités des hétéropolyanions par des ions cobalt Co^{2+} , ceci à solvant équivalent (**tableau C1**). Ces résultats montrent que le cobalt se trouve bien en position de contre-ion dans les hétéropolyanions non réduits. De plus, le cobalt ne modifie pas l'état d'équilibre de la solution. Par ailleurs, les potentiels de demi-vague varient peu mais de manière significative avec le tampon utilisé (**tableau C1**) [12-13].

vagues de réduction	H_4SiMo Co_2SiMo HCl-NaCl	H_4SiMo Co_2SiMo HCl-EtOH	H_3PMo $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$ HCl-EtOH
0-II	280	300	340
II-IV	150	200	220
IV-VI	-30	0	-50

Tableau C1 : Potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (mV) par rapport à Ag/AgCl

On remarque également que les potentiels de demi-vague de H_3PMo (et $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$) sont déplacés vers les valeurs positives par rapport aux potentiels de demi-vague de H_4SiMo (et Co_2SiMo), ceci pour les deux premières vagues de réduction. En effet, pour un système réversible et un ion peu solvaté (ce qui est le

cas ici), le potentiel apparent E° est fonction de la charge de l'ion [17]. Or, $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ a une charge négative plus grande que $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, ce qui explique cet écart de potentiel. La solvataion est un paramètre important qui influe sur la valeur du potentiel standard apparent par l'intermédiaire des coefficients d'activités. Pour H_4SiMo , les potentiels de demi-vague obtenus dans le milieu HCl-NaCl sont inférieurs à ceux obtenus dans le milieu HCl-EtOH, ceci pour les 3 vagues de réduction. En effet, le milieu HCl-NaCl est un milieu plus solvatant que le milieu HCl-EtOH (ϵ plus grand). L'importance de l'écart en potentiel entre les deux milieux dépend fortement de la différence de solvataion des espèces mises en jeu dans le processus d'échange électronique. L'ion réduit à 2 électrons paraît peu solvaté par rapport au composé réduit à 4 électrons ; ainsi l'écart des potentiels de demi-vague observé pour les 2 milieux différents est de 20 mV pour la première vague de réduction et de 50 mV pour la deuxième vague.

Remarques : Après chaque essai, une solution de H_4SiMo dans un milieu HCl-NaCl est utilisée comme référence pour vérifier le bon fonctionnement des électrodes. En effet avec une électrode solide, des films inhibiteurs peuvent se former à potentiel élevé si un des produits de la réaction électrochimique se décompose à la surface, perturbant durablement les mesures ultérieures. Par ailleurs, le décalage des courbes en intensité est dû à une variation de la concentration des solutions. En effet, la polarographie est une technique très sensible à la concentration et un faible écart sur le degré d'hydratation des solides conduit à un écart décelable sur la concentration réelle des solutions. Pour notre étude dans ce chapitre, ce paramètre est néanmoins peu important puisque l'on souhaite identifier ici la nature des espèces présentes et leur quantité relative dans chaque solution.

Les solutions d'imprégnation, obtenues par redissolution des composés massiques $\text{Co}_{1,5}\text{PMo}$ et Co_2SiMo , contiennent les ions Co^{2+} et respectivement les hétéropolyanions $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ et $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Une interaction directe entre ces ions a été mise en évidence. D'autre part, le pH des solutions est égal à 1,6.

C.II Etude des hétéropolyanions réduits :

C.II.1. Etude des HPA réduits à base de Phosphore :

C.II.1.1. pH des solutions :

Les pH des solutions d'imprégnation sont reportés dans le tableau C2. Le pH augmente avec le nombre d'ion cobalt introduit à concentration constante de la solution en hétéropolyanion. A taux de cobalt fixé, la nature du réducteur influe peu sur les valeurs de pH final. De plus, le pH des solutions varie peu avec la concentration et on observe un écart relatif de 5 % pour une concentration de 0,14 M par rapport aux valeurs obtenues pour une concentration de 2.10^{-2} M. Ainsi, le pH des solutions d'imprégnation reste toujours très inférieur à 7, ce qui assure la stabilité des hétéropolyanions réduits en solution [11-12].

Composé	pH
H ₇ PMo	2,3
PCo ₂ [Com-a]	2,7
PCo _{3,5} [Com-s]	4,2
PCo _{3,5} [Com-a]	4
PCo _{3,7} [tga-s]	4,2
PCo _{5,6} [tga-s]	5,8
PCo _{3,5} [tga-a]	3,8
PCo _{5,2} [tga-a]	5
PCo _{3,5} [hyd-a]	4,5
PCo _{3,5} [hyd-s]	4,5

Tableau C2 : pH des solutions (C = 2.10^{-2} M)

C.II.1.2. Nature des espèces présentes :

C.II.1.2.1. H₇PMo obtenu par synthèse directe :

Le spectre RMN de ³¹P de la solution (figure C10) présente un pic à -12,2 ppm, caractéristique de la présence en solution de l'espèce réduite à 4 électrons de forme isomère β [1]. Ce résultat confirme la présence du composé réduit à 4 électrons et montre que ce composé ne se réoxyde pas lorsqu'on le dissout dans l'eau.

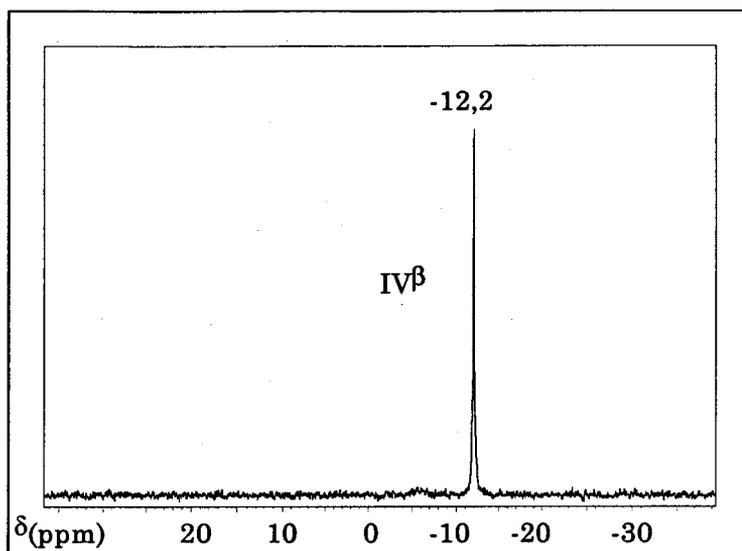


Figure C10 : Spectre RMN de ³¹P de H₇PMo

Ce résultat est confirmé par polarographie. H₇PMo est étudié dans différents milieux (**figure C11**) :

- HCl-NaCl respectivement à 0,1 M et 0,9 M
- HCl(1M)-EtOH à équivolume
- CH₃CO₂H(1M)- CH₃CO₂Na(1M)-NaCl (1M)
- HClO₄(1M)-CH₃CN(1M)

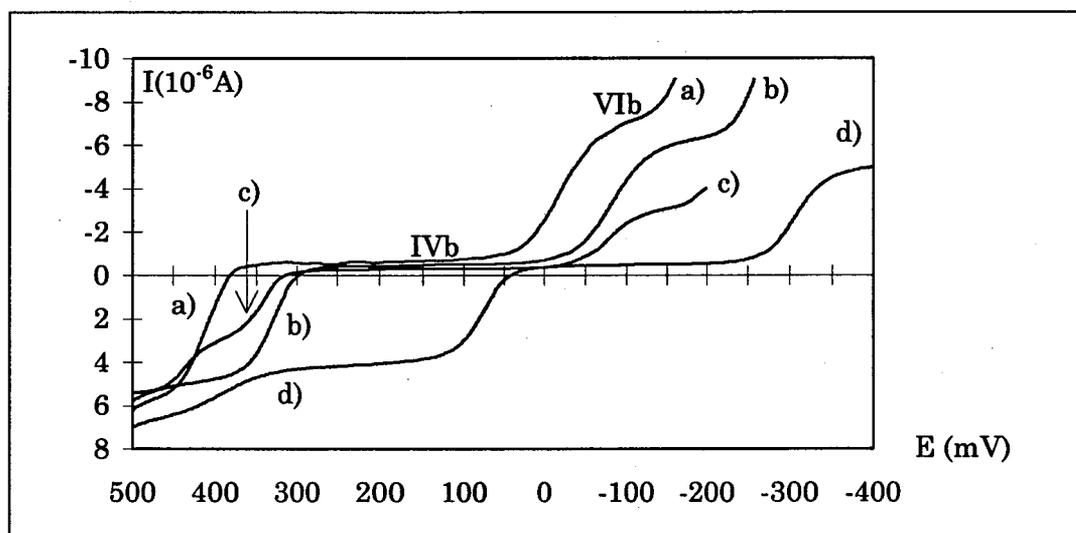


Figure C11 : Polarogrammes de H₇PMo dans différents milieux

a) HClO₄-CH₃CN, b) HCl-NaCl, c) HCl-EtOH, d) CH₃CO₂H-CH₃CO₂Na-NaCl

Les polarogrammes sont caractéristiques de l'hétéropolyanion réduit à 4 électrons de forme isomère β dans les différents solvants en accord avec la littérature [9]. Le déplacement des potentiels de demi-vague des échanges électroniques dépend du pH [11-12,18-19]. Il n'y a pas réoxydation du composé dans les différents milieux étudiés. Remarquons que dans les milieux HCl-NaCl et HClO₄-CH₃CN les hauteurs des vagues polarographiques ne sont pas respectées si on considère que la vague d'oxydation correspond à un échange de 4 électrons (IV β \rightarrow 0 β). En effet, la hauteur de la vague d'oxydation IV β \rightarrow 0 β devrait être le double de la hauteur de la vague de réduction IV β \rightarrow VI β (échange de 4 électrons au lieu de 2). On peut donc penser que dans ces milieux, la vague d'oxydation II β \rightarrow 0 β n'est pas observée. En revanche, dans la solution HCl-EtOH et dans la solution CH₃CO₂H-CH₃CO₂Na-NaCl, la vague d'oxydation II β \rightarrow 0 β est observée (les hauteurs des vagues sont bien respectées).

C.II.1.2.2. Réduction par le cobalt métallique :

La réduction de H₃PMo et de Co_{1,5}PMo par le cobalt métallique conduit bien au composé réduit IV β (figure C12) (sel redissous) ; il n'y a pas réoxydation du composé dans le tampon HClO₄-CH₃CN.

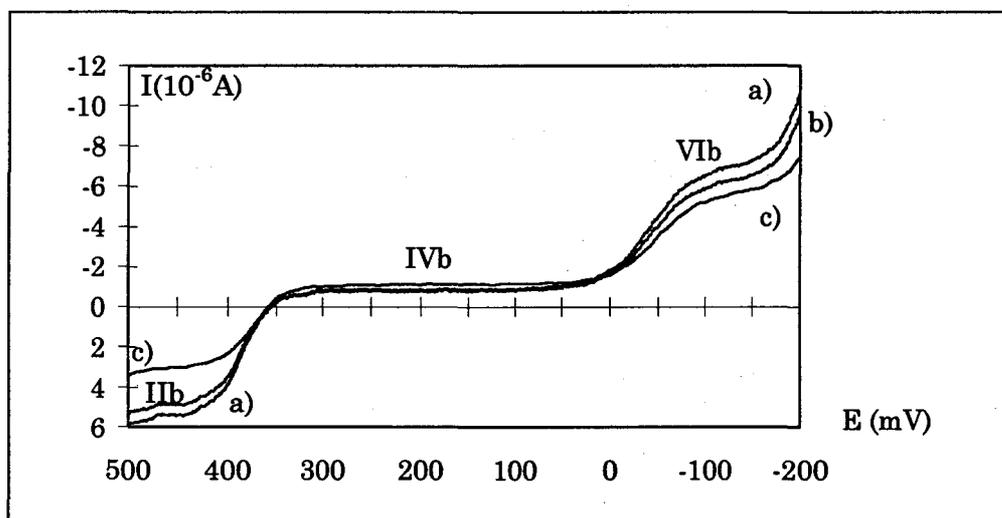


Figure C12 : Polarogrammes dans HClO₄-CH₃CN de :

a) PCo_{3,5}[Com-s], b) PCo_{3,5}[Com-a], c) PCo₂[Com-a]

Par RMN de ³¹P dans l'eau, on observe effectivement un seul pic caractéristique du composé réduit à 4 électrons IV β (figure C13). Ce pic, obtenu pour une concentration de la solution de 2.10⁻² M en hétéropolyanion, est déplacé

vers les valeurs positives de δ par rapport au pic de H_7PMo ($\delta = -12,2$ ppm), ceci par l'effet paramagnétique du cobalt.

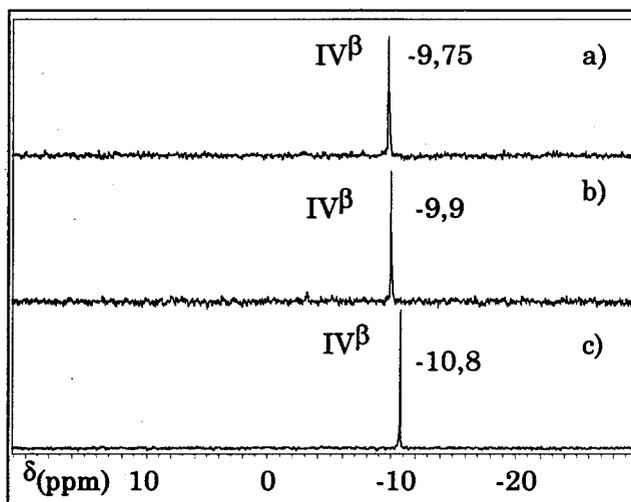


Figure C13 : Spectres RMN de ^{31}P de :
a) $PCo_{3,5}[Com-s]$, b) $PCo_{3,5}[Com-a]$, c) $PCo_2[Com-a]$

Les spectres de $PCo_{3,5}[Com-s]$ réalisés pour différentes concentrations des solutions en hétéropolyanion sont représentés **figure C14**. Quelle que soit la concentration, on observe toujours un seul signal. La composition en hétéropolyanion de la solution reste la même. Ainsi dans les solutions d'imprégnation, réalisées à une concentration de 0,14 M, on observe toujours le pic caractéristique de la présence du composé réduit $IV\beta$.

Par ailleurs, plus la concentration en hétéropolyanion est forte, plus le pic RMN de ^{31}P est déplacé vers les valeurs positives de δ . Pour la concentration des solutions d'imprégnation, le déplacement est très important. Ce glissement met en évidence une interaction du cobalt avec l'entité hétéropolyanionique, due à une concentration élevée des solutions mais aussi à l'absence d'ions étrangers compétitifs, comme cela a été vu auparavant (cf C.I.1.2.).

Une étude de l'interaction des ions Co^{2+} et de l'hétéropolyanion dans le cas des composés réduits est réalisée plus en détails au paragraphe C.II.1.3.

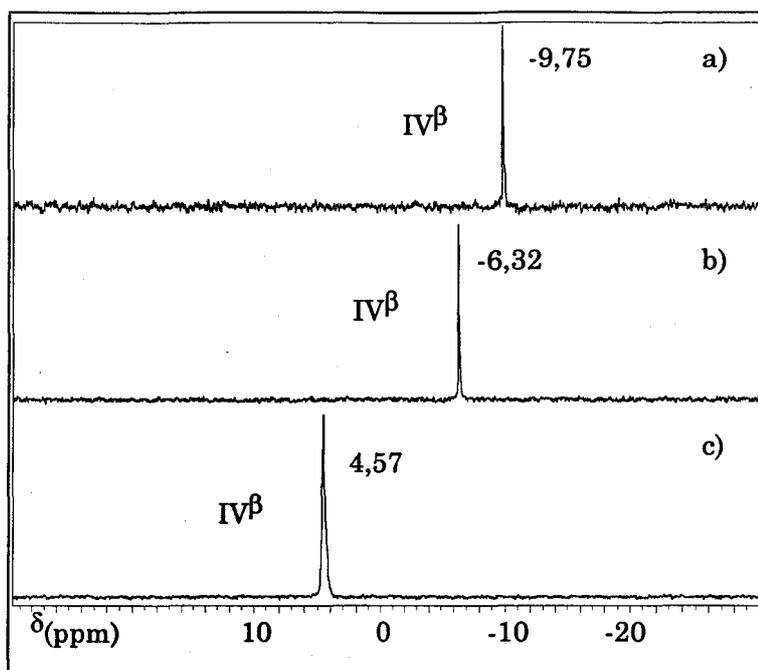


Figure C14 : Spectres RMN de ^{31}P de $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$ à différentes concentrations C : a) $2 \cdot 10^{-2}$ M, b) $5 \cdot 10^{-2}$ M, c) 0,14 M

Les spectres ne présentant qu'un seul signal, on ne note donc pas la présence d'ions phosphates libres en solution ni d'autres composés qui seraient issus de la décomposition du polyanion. Ceci indique qu'il n'y a pas de décomposition, même partielle, du composé. La présence de l'acide phosphomolybdique non réduit H_3PMo n'est pas détectée ni par polarographie, ni par RMN de ^{31}P . Ceci montre que la réoxydation partielle de l'hétéropolyanion réduit et la décomposition que nous avons mises en évidence lors de l'étude par infrarouge des solides (cf B.II.) sont dues à l'échantillonnage. Par ailleurs, nous avons mis en évidence par infrarouge la présence de l'ion $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$. Or le spectre RMN de ^{31}P de la solution ne présente pas le pic caractéristique de cet ion à 668 ppm (cf chapitre F). Ainsi, le composé $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ qui semble présent en faible quantité dans les solides massiques (spectres infrarouge) n'est pas observé en solution. L'élargissement du signal RMN peut induire la disparition de ce dernier dans le bruit si le composé est présent en très faible quantité. Il est à noter que le composé $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ n'est pas polarographiable dans le milieu $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$, du fait de sa forte instabilité ; il est totalement détruit (pas de polarogramme).

Les solutions d'imprégnation (redissolution des composés massiques) issues des hétéropolyanions réduits par le cobalt métallique, synthétisés à partir de l'acide phosphomolybdique ou de son sel de cobalt, sont donc constituées

essentiellement de l'espèce IV β . La présence de l'ion PCoMo₁₁O₄₀H⁶⁻ en faible quantité n'est cependant pas totalement exclue.

C.II.1.2.3. Réduction par l'hydrazine ou l'acide thioglycolique :

a) Etude polarographique :

Les polarogrammes obtenus pour les composés réduits par l'hydrazine ou l'acide thioglycolique (figures C18 et C19) sont plus complexes que les précédents. Une étude théorique a donc préalablement été réalisée.

• Etude théorique :

La polarographie permet d'apprécier le degré exact de réduction d'un hétéropolyanion. En effet, dans le cas d'un système réversible, si on appelle x la proportion du composé réduit [(1-x) celle du composé oxydé], le polarogramme peut être schématisé de la façon suivante (figure C15) :

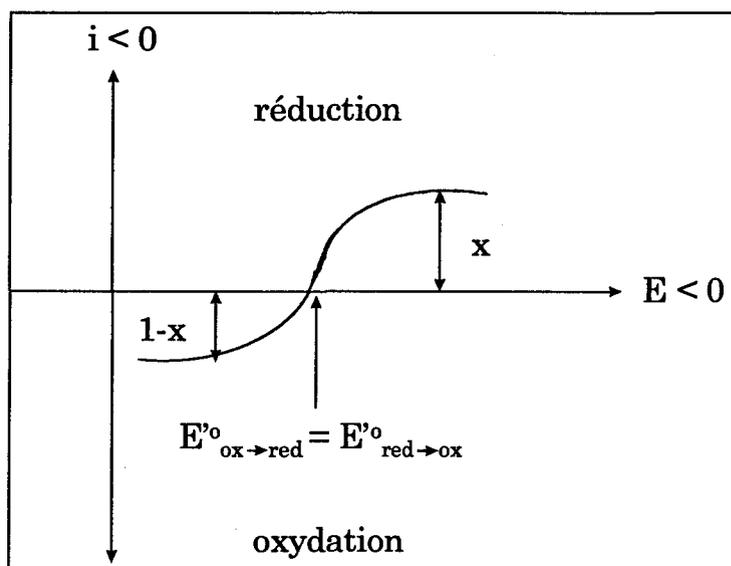


Figure C15 : Système réversible. Couple redox : $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + n e^-$
 $x \quad 1-x$

Ainsi, un mélange, en proportions égales (50/50), d'hétéropolyanions réduits à 2 électrons (II) et à 4 électrons (IV), de même forme isomère, présentera un polarogramme où le zéro de courant est observé pour un potentiel égal au potentiel de demi-vague de l'échange (figure C16).

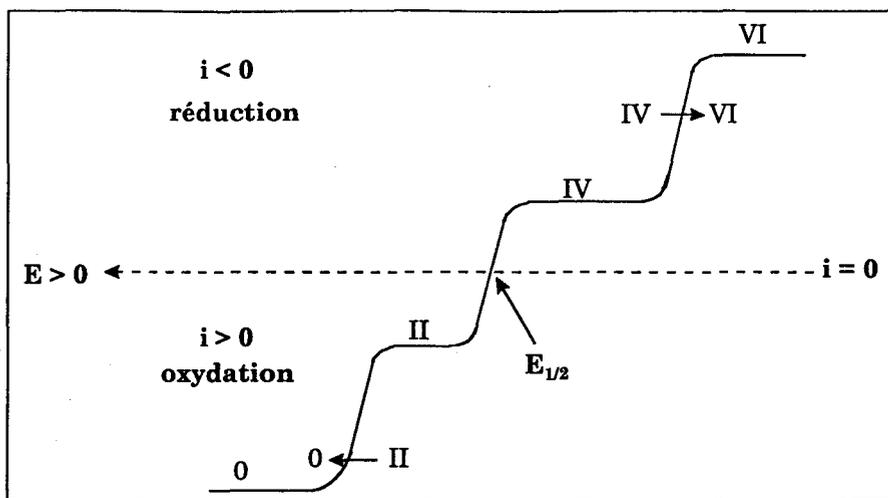


Figure C16 : Représentation schématique du polarogramme obtenu pour un mélange en proportion égale de composés réduits IV et II de même forme isomère

Or, lorsque l'on réduit le polyanion pour obtenir une réduction théorique de 4 électrons (forme IV β), il est possible que le composé réduit à 2 électrons (la forme isomère la plus stable est la forme II α) soit présent. En effet, il pourrait provenir d'une réduction partielle de l'hétéropolyanion ou d'une réoxydation du composé réduit à 4 électrons au cours des synthèses. Compte tenu des figures C6 et C16, lorsque les deux formes IV β et II α sont présentes, le polarogramme attendu est représenté figure C17.

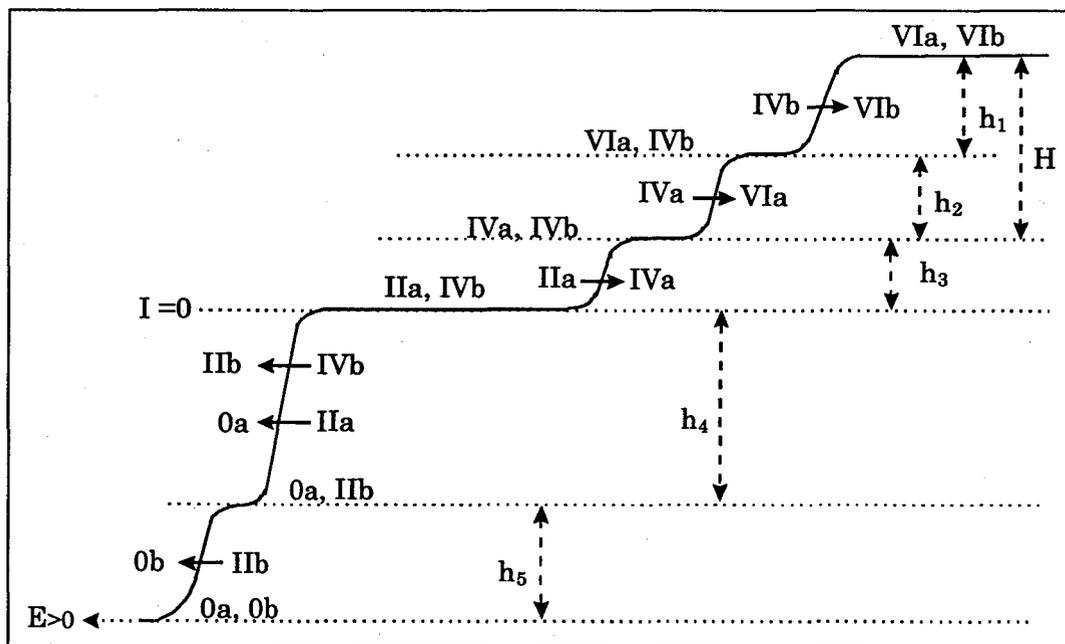


Figure C17 : Représentation schématique du polarogramme obtenu pour un mélange de composé IV β et II α

Si l'on considère que seuls les composés $IV\beta$ et $II\alpha$ sont présents en solution, notons x la fraction molaire de l'isomère α et y la fraction molaire de l'isomère β dans le mélange ($x + y = 1$).

Les hauteurs des vagues sont proportionnelles aux quantités relatives des produits présents et au nombre d'électrons échangés. La hauteur h_3 correspond au nombre d'électrons échangés quand on passe du composé $II\alpha$ au composé $IV\alpha$; donc à un échange de 2 moles d'électrons par mole de composé α . Donc $h_3 = 2x$. La hauteur h_2 correspond au nombre d'électrons échangés quand on passe du composé $IV\alpha$ au composé $VI\alpha$; donc à un échange de 2 moles d'électrons par mole de composé α . On a donc aussi $h_3 = h_2 = 2x$. La hauteur h_1 correspond au nombre d'électrons échangés quand on passe du composé $IV\beta$ au composé $VI\beta$; donc à un échange de 2 moles d'électrons par mole de composé β . On a donc $h_1 = 2y$. La hauteur H correspond au nombre d'électrons échangés quand on passe de $IV\alpha$ à $VI\alpha$ et de $IV\beta$ à $VI\beta$; on peut donc écrire la relation :

$$\frac{h_3}{H} = \frac{2x}{2x + 2y} = x$$

h_3/H représente donc la proportion de composé réduit à deux électrons de forme α dans le mélange. Cette méthode permettra dans le cas de mélange de déterminer les parts respectives des composés $II\alpha$ et $IV\beta$.

- Résultats expérimentaux :

Les figures C18 et C19 représentent les polarogrammes des composés réduits respectivement par l'acide thioglycolique et l'hydrazine. Les courbes sont enregistrées dans la solution $HClO_4-CH_3CN$. Nous avons vu que le composé réduit $IV\beta$ ne se réoxyde pas dans cette solution électrolytique (cf C.II.1.2.). D'après l'étude précédente, les courbes sont bien représentatives de l'existence en solution d'un mélange de composés : le composé réduit à 4 électrons de forme isomère β et le composé réduit à 2 électrons de forme isomère α . On constate que les vagues de réduction $IV\alpha \rightarrow VI\alpha$ et $IV\beta \rightarrow VI\beta$ ne sont pas séparées.

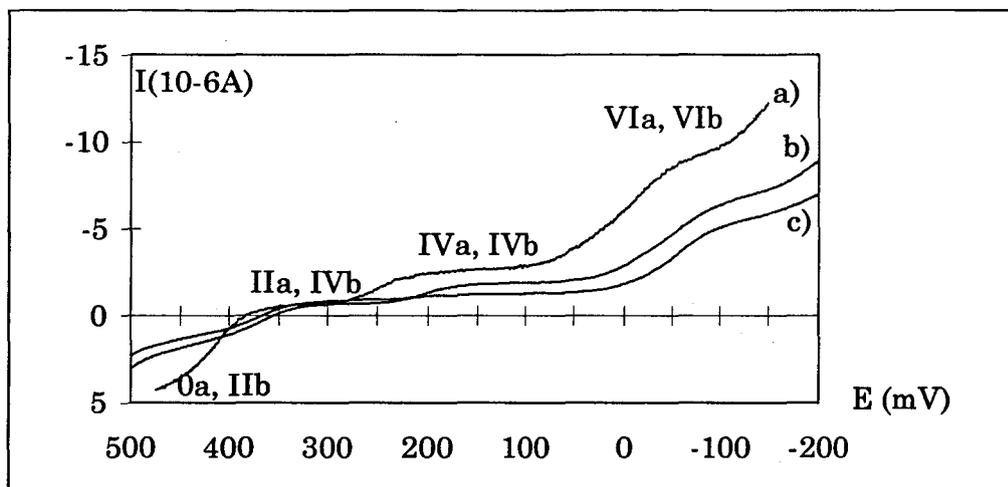


Figure C18 : Polarogrammes dans HClO₄-CH₃CN de :
a) PCo_{5,2}[tga-a], b) PCo_{3,7}[tga-s], c) PCo_{5,6}[tga-s]

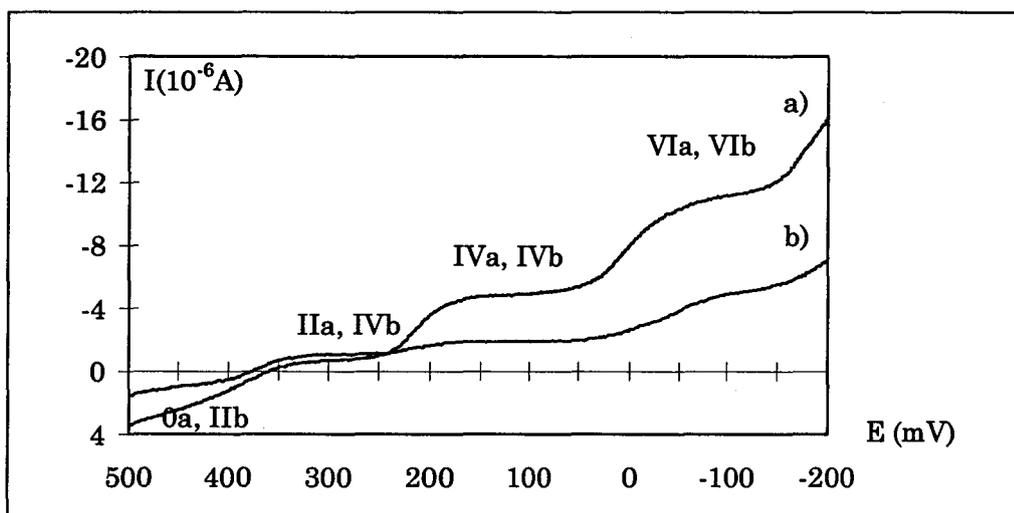


Figure C19 : Polarogrammes dans HClO₄-CH₃CN de :
a) PCo_{3,5}[hyd-s], b) PCo_{3,5}[hyd-a]

En supposant que seuls les composés IV β et II α sont présents en solution, la quantité de composé II α présente dans la solution est donnée par le rapport h_3/H mesuré sur les polarogrammes. Les résultats obtenus, regroupés dans le **tableau C3**, montrent que le pourcentage de composé II α est aléatoire. Ainsi la présence de l'hétéropolyanion réduit à 2 électrons (II α) peut être due à la réoxydation du composé IV β en composé II β , suivie d'une isomérisation en l'espèce II α , et/ou à une réduction partielle de l'hétéropolyanion lors de la préparation des composés massiques.

composé	% II α polarographie
PCo _{3,5} [hyd-a]	20
PCo _{3,5} [hyd-s]	50
PCo _{3,7} [tga-s]	17
PCo _{5,2} [tga-a]	31
PCo _{5,6} [tga-s]	8

Tableau C3 : Proportions de composé II α dans les solutions mesurées par polarographie (milieu HClO₄-CH₃CN)

b) Etude par RMN de ³¹P :

Les solutions ont également été étudiées par RMN de ³¹P à une concentration de 2.10⁻² M (figures C20 et C21). Comme dans le cas du cobalt métallique, la nature des entités présentes ne dépend pas de la concentration ; on observe les mêmes spectres RMN (nature des espèces conservée de façon qualitative et quantitative), aux déplacements chimiques près, pour une concentration de 2.10⁻² M et pour la concentration des solutions d'imprégnation (C = 0,14 M). On observe uniquement deux pics, qui d'après les résultats polarographiques sont attribuables aux espèces II α et IV β en solution aqueuse.

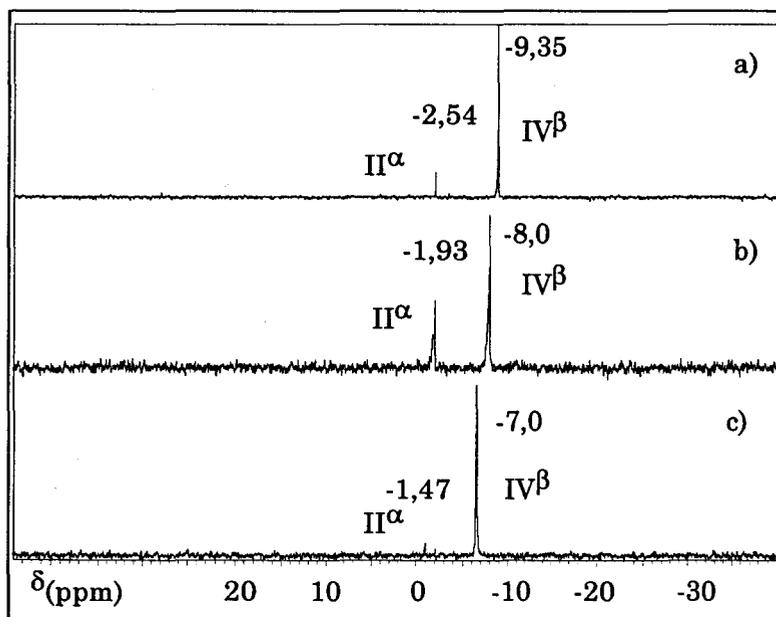


Figure C20 : Spectres RMN de ³¹P des composés réduits par l'acide thioglycolique (C = 2.10⁻²M) : a) PCo_{3,7}[tga-s], b) PCo_{5,2}[tga-a], c) PCo_{5,6}[tga-s]

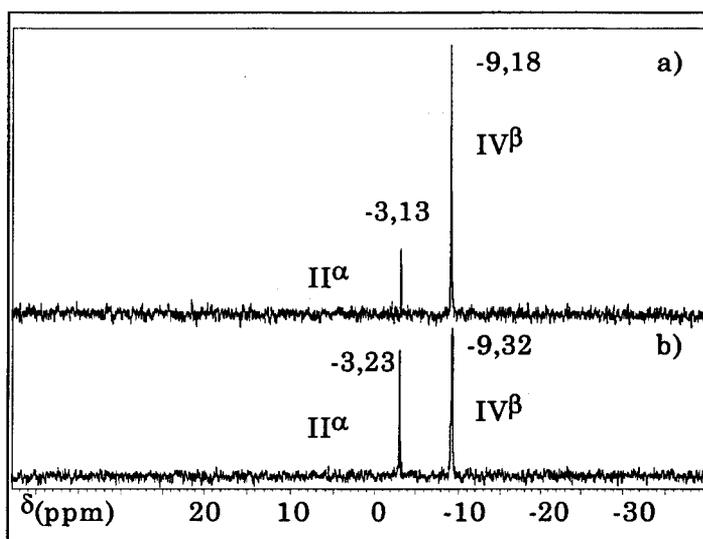


Figure C21 : Spectres RMN de ^{31}P des composés réduits par l'hydrazine ($C = 2.10^{-2}\text{M}$) : a) $\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-a}]$, b) $\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-s}]$

L'existence d'une très faible quantité de l'hétéropolyanion non réduit, détectée par spectroscopie infrarouge (cf B.II.) dans les composés massiques, n'est pas observée par RMN de ^{31}P des solutions préparées par redissolution de ces composés massiques. Cette espèce provient alors vraisemblablement de la réoxydation partielle du composé réduit lors du pastillage effectué sous air. De plus, il n'y a pas d'ions phosphates en solution, ce qui indique que l'hétéropolyanion n'est pas décomposé lors de sa remise en solution. Ainsi, la présence d'une bande large autour de 700 cm^{-1} sur les spectres infrarouge de ces composés massiques est également due à l'échantillonnage.

Les entités présentes en solution sont donc essentiellement l'espèce réduite à 4 électrons de forme isomère β , espèce majoritaire, et l'espèce réduite à 2 électrons de forme isomère α .

La quantité de composé $\text{II}\alpha$ présente dans la solution est calculée par intégration des pics RMN (tableau C4). Les valeurs sont comparées à celles obtenues par polarographie.

composé	% II α polarographie	% II α RMN de ^{31}P
PCo _{3,5} [hyd-a]	20	18
PCo _{3,5} [hyd-s]	50	47
PCo _{3,7} [tga-s]	17	16
PCo _{5,2} [tga-a]	31	32
PCo _{5,6} [tga-s]	8	8

Tableau C4 : Comparaison de la proportion de composé II α présente dans les solutions, mesurée par polarographie (milieu HClO₄-CH₃CN) et par RMN de ^{31}P

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en accord ; ils donnent des valeurs similaires pour le pourcentage de composé II α présent dans les solutions. Le pourcentage complémentaire correspond au composé IV β . Ces résultats montrent de nouveau que le tampon électrolytique utilisé pour l'étude polarographique ne réoxyde pas les composés réduits. Les deux méthodes d'analyse conduisant aux mêmes résultats, on peut penser que les composés massiques ne se réoxydent pas lors de leur redissolution pour la préparation des solutions d'imprégnation. Le composé II α est donc présent dans les composés massiques préparés par réduction par l'hydrazine ou l'acide thioglycolique. Ce résultat est en accord avec l'étude infrarouge (cf B.II.3.1.), qui a montré que plusieurs espèces sont présentes dans ces solides. Le composé II α apparaît donc lors de la préparation des solides massiques, vraisemblablement avant évaporation de la solution. Cette espèce II α peut provenir d'une réoxydation partielle du composé IV β en composé II β , suivie d'une isomérisation rapide du composé II β en composé II α , le plus stable, et/ou d'une réduction incomplète de l'hétéropolyanion O α .

Remarque : Le polyanion PCo_{3,5}[tga-a] présente un spectre RMN différent des précédents (figure C22), puisque l'on distingue en plus des espèces II α et IV β la présence d'une espèce non identifiée caractérisée par un pic à - 1,67 ppm.

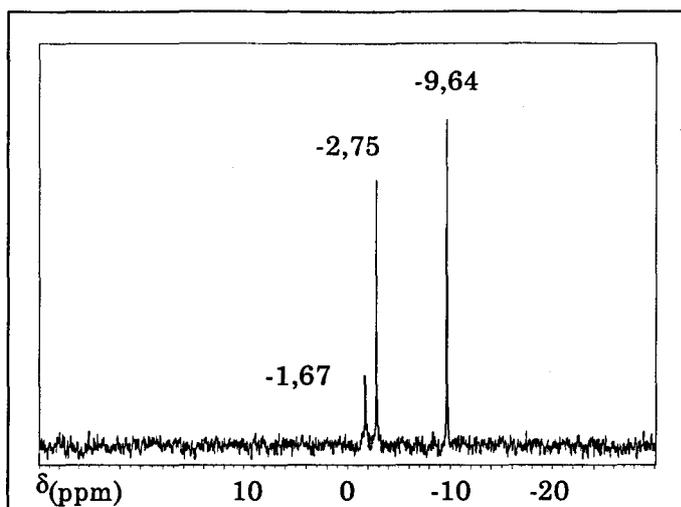


Figure C22 : Spectre RMN de ^{31}P de $\text{PCo}_{3,5}[\text{tga-a}]$

C.II.1.3. Interaction de type paire d'ions :

A concentration constante en hétéropolyanion ($C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) et à taux de cobalt constant, on observe des différences sur les valeurs des déplacements chimiques selon les différents modes de préparation (figures C13 et C21).

Nous avons observé pour les solutions d'imprégnation (cf C.II.1.2.2.) des glissements importants du pic caractéristique de l'espèce $\text{IV}\beta$ par rapport au pic du phosphore observé pour H_7PMo ($\delta = -12,2 \text{ ppm}$). Ce déplacement est dû à deux phénomènes couplés :

- un effet important de concentration, qui entraîne un effet de proximité des ions Co^{2+} et de l'hétéropolyanion en solution.
- un effet d'interaction de type "paires d'ions" entre les ions cobalt et l'hétéropolyanion (absence d'ions étrangers compétitifs) ; les paires d'ions sont favorisées à forte concentration.

A faible concentration des solutions ($2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$), le déplacement chimique du phosphore (pic $\text{IV}\beta$) dans les solutions d'hétéropolyanions réduits est relativement proche de celui observé dans la solution de H_7PMo . Nous avons donc étudié les solutions à cette concentration, afin de minimiser l'effet important de la concentration des solutions en hétéropolyanion sur les déplacements chimiques.

Nous avons vu (cf C.I.1.2.1.) que pour une concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ l'effet de susceptibilité est relativement faible. On observe le même effet de susceptibilité paramagnétique de solution dans une solution contenant le

composé réduit H₇PMo et du nitrate de cobalt. Le spectre RMN de la solution obtenue lorsque l'on ajoute 3,5 mole de nitrate de cobalt par mole de H₇PMo est par exemple représenté figure C23.

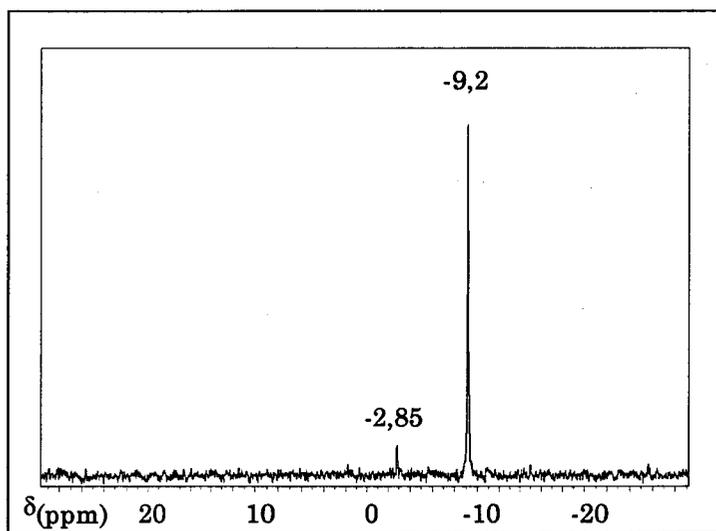


Figure C23 : Spectre RMN de ³¹P d'une solution (H₇PMo + 3,5 Co(NO₃)₂)

A taux de cobalt constant, l'écart de déplacement chimique par rapport à une solution de H₇PMo est identique à l'écart observé pour une solution de H₃PMo et de nitrate de cobalt par rapport à la solution d'acide phosphomolybdique. Ceci est vérifié pour différentes quantités de nitrate de cobalt. On peut ainsi écrire la relation suivante qui traduit l'effet paramagnétique des ions Co²⁺ introduits en l'absence d'interaction spécifique entre les ions Co²⁺ et l'hétéropolyanion :

$$\Delta\delta 1 = \delta(\text{H}_3\text{PMo} + x \text{Co}(\text{NO}_3)_2) - \delta(\text{H}_3\text{PMo}) = \delta(\text{H}_7\text{PMo} + x \text{Co}(\text{NO}_3)_2) - \delta(\text{H}_7\text{PMo})$$

Ces différences de déplacement chimique sont significatives puisqu'elles sont réalisées entre des signaux déterminés pour un même pH de la solution. En effet, le pH des solutions de H₃PMo et de H₇PMo varie peu avec la quantité de nitrate de cobalt ajouté.

Comparons ce résultat avec ceux obtenus pour nos hétéropolyanions réduits synthétisés avec le carbonate de cobalt. Nous allons calculer la valeur de $\Delta\delta 2$ définie comme suit :

$$\Delta\delta 2 = \delta(\text{PCox}[\text{red.}-\text{meth.}]) - \delta(\text{H}_7\text{PMo})$$

Le pH des solutions varie de façon significative quand on utilise le carbonate de cobalt (cf C.II.1.1.). Or le déplacement chimique de H₇PMo varie

Chapitre C : Solutions d'imprégnation

avec le pH [1]. Pour calculer la différence $\Delta\delta_2$, il faut donc que les déplacements chimiques soient établis au même pH pour chaque composé. Les valeurs de $\delta(\text{H}_7\text{PMo})$ sont corrigées en fonction du pH des solutions d'hétéropolyanions réduits [1]. Les valeurs de $\Delta\delta_2$ calculées sont reportées dans le **tableau C5**.

composé	pH	$\delta(\text{H}_7\text{PMo})$	$\delta(\text{Pcox}[\text{red.}-\text{meth.}])$	$\Delta\delta_2$
$\text{PCo}_2[\text{Com-a}]$	2,7	-12,2	-10,8	1,4
$\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$	4,2	-11,3	-9,75	1,5
$\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-a}]$	4	-11,3	-9,9	1,4
$\text{PCo}_{3,7}[\text{tga-s}]$	4,2	-11,3	-9,35	1,9
$\text{PCo}_{5,6}[\text{tga-s}]$	5,8	-10,2	-7,0	3,2
$\text{PCo}_{5,2}[\text{tga-a}]$	5	-10,4	-8,0	2,4
$\text{PCo}_{3,5}[\text{tga-a}]$	3,8	-11,6	-9,6	2,0
$\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-a}]$	4,5	-11,3	-9,18	2,1
$\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-s}]$	4,5	-11,3	-9,32	2,0

Tableau C5 : Calcul de $\Delta\delta_2$

Comparons ces valeurs aux valeurs de $\Delta\delta_1$ obtenues à partir de la courbe d'étalonnage réalisée avec le nitrate de cobalt pour une concentration globale de la solution égale à $2 \cdot 10^{-2}$ M (**tableau C6**).

composé	$\Delta\delta_2$	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_1 - \Delta\delta_2$
$\text{PCo}_2[\text{Com-a}]$	1,4	1,8	0,4
$\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$	1,5	3	1,4
$\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-a}]$	1,4	3	1,6
$\text{PCo}_{3,7}[\text{tga-s}]$	1,9	3,2	1,2
$\text{PCo}_{5,6}[\text{tga-s}]$	3,2	5	1,8
$\text{PCo}_{5,2}[\text{tga-a}]$	2,4	4,6	2,2
$\text{PCo}_{3,5}[\text{tga-a}]$	2,0	3	1,0
$\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-a}]$	2,1	3	0,9
$\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-s}]$	2,0	3	1,0

Tableau C6 : Comparaison de $\Delta\delta_1$ et de $\Delta\delta_2$

La constante d'écran σ peut s'écrire comme la somme de deux composantes, une composante diamagnétique et une composante paramagnétique (**annexe 3**). Il en est alors de même pour le déplacement chimique : $\delta = \delta_{\text{dia.}} + \delta_{\text{para.}}$

Or l'hétéropolyanion réduit H_7PMo reste globalement diamagnétique, car les 4 électrons apportés par la réduction se déplacent par paires sur la sphère de Keggin (l'effet "bipolaron") [20]. La présence de cobalt modifie le déplacement chimique en agissant sur la contribution paramagnétique de δ .

Dans le cas d'une interaction entre les ions cobalt et l'hétéropolyanion, les électrons de l'hétéropolyanion réduit peuvent interagir avec les spins des électrons célibataires des ions Co^{2+} (figure C24). Dans le cas d'une situation de couplage antiferromagnétique comme supposée figure C24, la contribution paramagnétique du cobalt diminue. Mais une contribution paramagnétique de l'hétéropolyanion réduit apparaît. Cependant cette contribution nouvelle reste inférieure à l'affaiblissement de la contribution de Co^{2+} du fait de la mobilité des électrons dans la structure de Keggin. Ainsi, une interaction forte de type paire d'ions entre l'ion cobalt et l'hétéropolyanion réduit conduit à un déplacement chimique observé plus faible que celui attendu s'il n'y avait pas interaction. Cependant globalement dans nos solutions le déplacement chimique se fait vers les δ positifs. En effet l'interaction des ions cobalt avec l'hétéropolyanion implique un déplacement de δ vers les valeurs négatives ; ce déplacement demeure cependant plus faible que celui induit vers les valeurs positives par le paramagnétisme du cobalt.

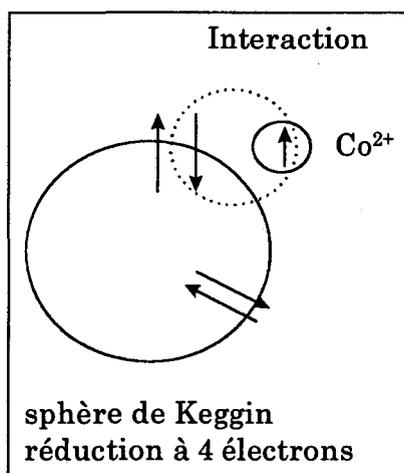


Figure C24 : Représentation schématique de l'interaction entre les ions cobalt et l'hétéropolyanion

Pour l'hétéropolyanion non réduit H_3PMo , un ajout de cobalt, dans les mêmes proportions que pour le composé réduit, induit un déplacement plus important vers les valeurs positives de δ . En effet, la contribution due aux électrons de l'hétéropolyanion n'existe plus.

Dans nos solutions d'hétéropolyanions réduits, on observe effectivement la relation (tableau C6): $\Delta\delta_2 < \Delta\delta_1$. A taux de cobalt constant, l'écart entre $\Delta\delta_2$ et $\Delta\delta_1$ reste pratiquement inchangé. Lorsque la quantité de cobalt augmente, l'écart augmente légèrement. De plus, nous avons vu que l'effet de susceptibilité magnétique dû au cobalt est identique sur une solution d'hétéropolyanion réduit H_7PMo et sur une solution de composé H_3PMo , lorsque l'on utilise le nitrate de cobalt. Ainsi, il semble que l'interaction décrite précédemment entre les ions Co^{2+} et l'hétéropolyanion, pour nos composés réduits synthétisés avec le carbonate de cobalt, n'existe plus avec le nitrate de cobalt. Ceci peut s'expliquer par la présence en solution des ions NO_3^- , dont le rôle sur la force ionique ou sur la polarité des solutions limite l'efficacité de création de paires d'ions. Lorsque l'on utilise le carbonate de cobalt, seuls les ions Co^{2+} et le polyanion sont présents en solution.

Ainsi, dans les solutions diluées ($2 \cdot 10^{-2}M$), une interaction entre les ions cobalt et l'hétéropolyanion a pu être mise en évidence. Elle sera d'autant plus présente dans les solutions d'imprégnation, où la concentration est plus importante.

C.II.2. Etude des HPA réduits à base de silicium :

Les figures C25 à C27 représentent les polarogrammes des solutions obtenues par redissolution des composés massiques réduits préparés à partir de l'acide silicomolybdique.

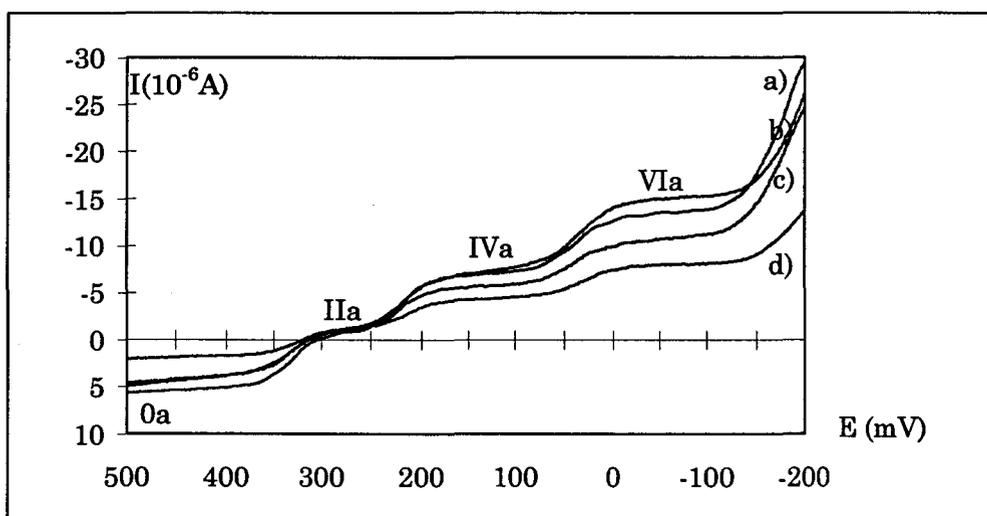


Figure C25 : Polarogrammes dans $HClO_4-CH_3CN$ de :
a) $SiCo_4[tga-s]$, b) $SiCo_6[tga-a]$, c) $SiCo_6[tga-s]$, d) $SiCo_4[tga-a]$

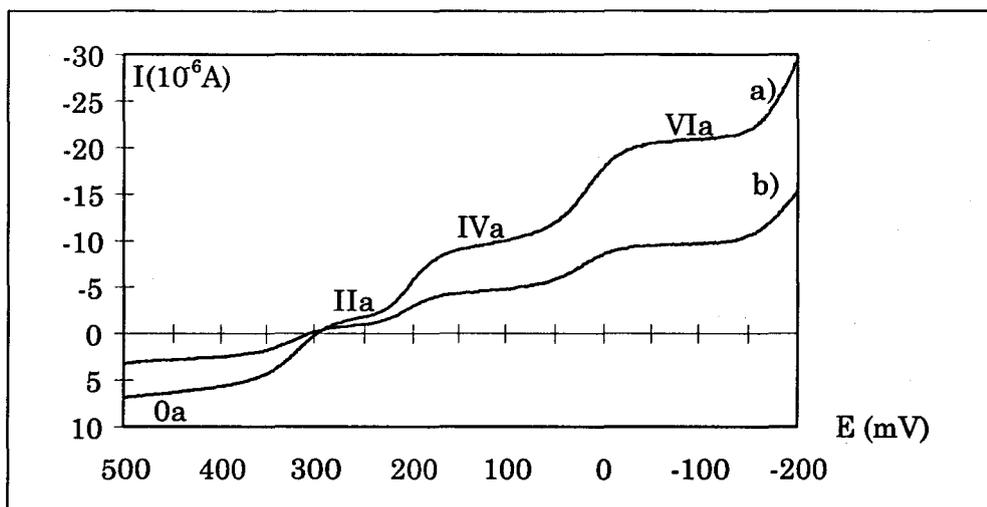


Figure C26 : Polarogrammes dans $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ de :
a) $\text{SiCo}_4[\text{hyd-a}]$, b) $\text{SiCo}_4[\text{hyd-s}]$

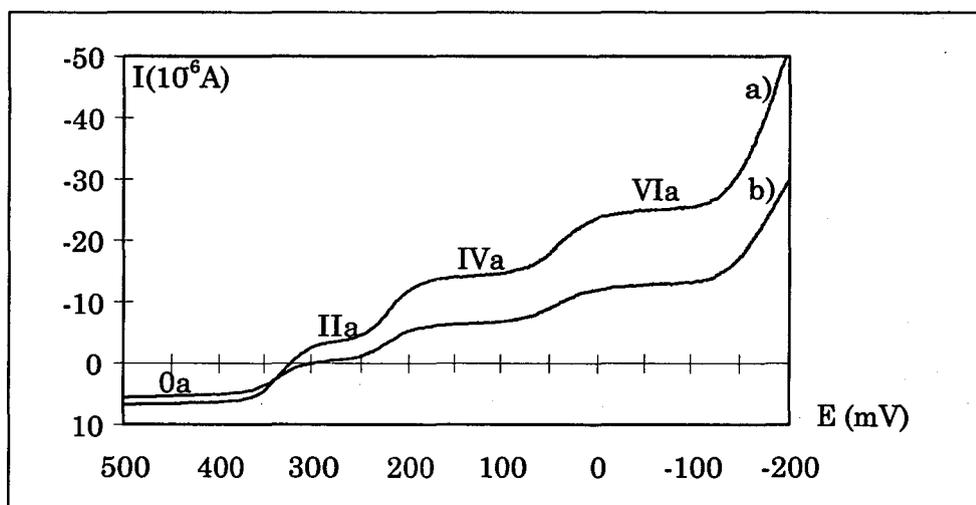


Figure C27 : Polarogrammes dans $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ de :
a) $\text{SiCo}_2[\text{Com-a}]$, b) $\text{SiCo}_4[\text{Com-s}]$

Il est à noter que toutes les solutions d'imprégnation ont un pH inférieur à 7, comme dans le cas des composés à base de phosphore. La stabilité des hétéropolyanions réduits est donc préservée.

Tous les composés présentent des polarogrammes similaires indiquant que l'unique espèce présente en solution est le composé réduit à 2 électrons de forme isomère α . Or nous avons vu que le tampon électrolytique ne réoxyde pas les composés réduits. Il y a alors vraisemblablement réoxydation des hétéropolyanions lors de la synthèse des composés massiques. En effet, la réoxydation est d'autant plus facile que le potentiel des espèces est plus négatif ;

la réoxydation des silicomolybdates est donc plus facile que celle des phosphomolybdates. Cependant, une réduction partielle de l'hétéropolyanion n'est pas exclue. En outre nous avons mis en évidence par infrarouge l'existence de $\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ dans le solide massique. Celui-ci est vraisemblablement présent dans les solutions d'imprégnation ; cependant on ne l'observe pas par polarographie car il est instable et se décompose dans le tampon.

L'étude de l'interaction des ions cobalt avec l'hétéropolyanion n'a pas été réalisée car la RMN de ^{29}Si est plus difficilement interprétable. Cependant, les hétéropolyanions de départ étant tout à fait similaires, on peut penser que l'interaction observée dans le cas des composés à base de phosphore existe toujours. Dans les solutions d'imprégnation très concentrées, la proximité des ions cobalt et de l'hétéropolyanion entraîne de toute façon une interaction forte des ions en solution.

C.III. Conclusion :

La structure de Keggin est préservée lors de la préparation des solutions d'imprégnation (dissolution dans l'eau dégazée). La nature des espèces présentes en solution a pu être déterminée de façon qualitative et quantitative par RMN et par polarographie.

Dans le cas des composés réduits synthétisés à partir de H_3PMo , on obtient le composé réduit à 4 électrons de forme isomère β ($\text{IV}\beta$), lorsque la réduction est effectuée par le cobalt métallique. En revanche, dans les composés réduits par l'hydrazine ou par l'acide thioglycolique, on note en plus du composé $\text{IV}\beta$ majoritaire, la présence du composé réduit à 2 électrons de forme isomère α ($\text{II}\alpha$). Une faible quantité de cobalt semble rentrer dans la structure de Keggin pour former l'ion $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$. Le pH de stabilité de cette dernière espèce est de l'ordre de 4-5, ce qui correspond au pH final de ces solutions. Dans le cas des composés réduits synthétisés à partir de H_4SiMo , on obtient l'espèce réduite à 2 électrons, de forme isomère α , quel que soit le réducteur utilisé. Le composé $\text{SiCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2^{6-}$ est vraisemblablement présent en solution. La présence de l'espèce $\text{II}\alpha$ peut être due à une réoxydation, au cours de la synthèse des composés massiques, des composés $\text{IV}\beta$ (cas de P) ou $\text{IV}\alpha$ (cas de Si) et/ou une réoxydation incomplète de l'hétéropolyanion 0α .

Une interaction de type paire d'ions a été mise en évidence entre les ions cobalt et l'hétéropolyanion dans les solutions peu concentrées (2.10^{-2}M) et à fortiori dans les solutions d'imprégnation (0,14M).

Références bibliographiques du chapitre C

- [1] D. Zugazagoitia-Herranz, Thèse de doctorat 3^{ème} cycle, université de Paris VI, (1981).
- [2] R.I. Maksimovskaya, V.M. Bondera, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 39(8) (1994), 1238.
- [3] W.C. Cheng, N.P. Lutra, J. Catal., 109 (1988), 163.
- [4] R. Massart, R. Constant, J.M. Fruchart, J.P. Ciabrini, M. Fournier, Inorg. Chem., 16(11) (1977), 2916.
- [5] J.A.R. Van Veen, O. Sudmeijer, C.A. Emeis, H. de Wit, J. Chem. Dalton Trans., (1986), 1825.
- [6] C. Rabia, M.M. Bettahar, S. Launay, G. Hervé, M. Fournier, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 92 (1995), 1442.
- [7] L. Petterson, I. Anderson, L.O. Oehman, Acta. Chem. Scand., A39, (1985), 53.
- [8] J.A.R. Van Veen, E. Gerkema, A.M. Van der Kraan, A. Knoester, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1684.
- [9] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, Inorg. Chem., 22(2) (1983), 207.
- [10] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, Inorg. Chem., 23 (1984), 598.
- [11] R. Massart, Ann. Chim., t4 (1969), 285.
R. Massart, Ann. Chim., t4 (1969), 365.
R. Massart, Ann. Chim., t4 (1969), 441.
- [12] R. Massart, G. Hervé, Rev. Chim. Min., t5 (1968), 501.
- [13] P. Souchay, R. Massart, G. Hervé, Review of polarography (japan), 14 (1967), 271.
- [14] R. Constant, J.M. Fruchart, G. Hervé and A. Teze, C. R., série C, 278, (1974), 199.
- [15] M.S. Kasprzak, S.R. Crouch, G.E. Leroi, Appl. Spectr., 32(6) (1978), 537.
- [16] K. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. (japan), 48 (1975), 3146.
- [17] M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin (1983), et références incluses.
- [18] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay, J. of the Less Common Metals, 36 (1974), 139.
- [19] R. Massart, Ann. Chim., (1968), t3, 507.
- [20] M. Fournier, C. Rocchiccioli-Deltcheff, L.P. Kazansky, Chem. Phys. Lett., 223 (1994), 297.

Chapitre D :

PRECURSEUR OXYDE

Chapitre D : PRECURSEUR OXYDE

D.I. Préparation du précurseur oxyde :

Pour tous les catalyseurs préparés dans ce travail, le support utilisé est une alumine γ de surface spécifique égale à $227 \text{ m}^2/\text{g}$ et de volume poreux V_p égal à $0,68 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le support se présente sous la forme d'extrudés de longueur moyenne 4 mm et de diamètre environ 1 mm. Le solide est mésoporeux avec un diamètre moyen des pores égal à 120 Å. Les solutions d'imprégnation (cf chapitre C) sont obtenues par dissolution des composés massiques dans l'eau dégazée par un flux d'argon. Le volume total de solution est égal au volume poreux du support à imprégner, afin de réaliser une imprégnation à sec. La concentration de la solution est ajustée pour obtenir une teneur de **14% en poids de MoO_3** sur le catalyseur. L'imprégnation se fait en agitant le support afin de mouiller l'ensemble des extrudés. L'alumine imprégnée est laissée à maturation pendant 2 heures, sous air pour les catalyseurs préparés à partir des hétéropolyanions non réduits, et sous argon pour les catalyseurs préparés à partir des hétéropolyanions réduits.

Le catalyseur est ensuite séché à 80°C pendant 12 heures ; le séchage est effectué sous air dans le cas des composés non réduits et sous azote dans le cas des composés réduits. Le séchage est suivi d'une étape de calcination sous air ou sous azote à 400°C pendant 4 heures.

La nomenclature utilisée, dans la suite du manuscrit, pour définir les précurseurs oxydes se déduit de celle du composé massique. Le nom de ce dernier (cf chapitre B) est suivi de la lettre S ou C. Lorsqu'il n'est pas précisé, le support utilisé est l'alumine γ , décrite précédemment. La signification de cette notation est la suivante :

- S désigne le **catalyseur séché** : le séchage est effectué sous air dans le cas des composés non réduits et sous azote dans le cas des composés réduits. La notation est la suivante :
nom du composé massique - S
- C désigne le **catalyseur calciné**. La calcination (comme le séchage) du précurseur oxyde synthétisé à partir d'un hétéropolyanion non réduit

est effectuée sous air. Dans le cas des hétéropolyanions réduits, la calcination est réalisée sous air ou sous azote, de façon à étudier l'influence de l'atmosphère de calcination sur la nature des espèces présentes sur le support et sur l'activité catalytique des solides préparés. Lorsque la température de calcination n'est pas précisée, elle est égale à 400°C. La notation est la suivante :

nom du composé massique - C(air ou N₂)

D.II. Nature des entités présentes sur le support :

La confrontation des résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation a permis de déterminer la nature des espèces présentes sur le support après les étapes de séchage et de calcination. Les techniques utilisées sont la polarographie, la spectroscopie Raman et la spectroscopie UV-visible.

Pour l'étude polarographique, le catalyseur est placé dans un tampon électrolytique sous agitation. Il y a alors désorption des espèces présentes sur le support dans la solution, qui est ensuite polarographiée.

D.II.1. Les hétéropolyanions non réduits :

D.II.1.1. Catalyseurs séchés :

D.II.1.1.1. Etude par spectroscopie Raman :

Le spectre Raman des catalyseurs séchés (figure D1) présente une raie large à 952 cm⁻¹ caractéristique d'une phase polymolybdate sur alumine [1-2]. Des études récentes ont permis de montrer que cette phase oxomolybdate correspondait à une dispersion d'entités 6-molybdoaluminates à la surface des cristallites d'alumine. La formation de ces entités est liée à la solubilisation d'atomes d'aluminium de la surface, solubilisation d'autant plus forte que la solution d'imprégnation est acide [3-4]. Les spectres sont réalisés avec une puissance laser très faible (20 mW) de manière à ne pas décomposer le composé sous le faisceau. Il y a donc décomposition de l'hétéropolyanion lors de l'imprégnation sur le support. Cette décomposition est due à l'effet tampon du support [5-6]. En effet, au delà de pH 3, les hétéropolyanions non réduits sont décomposés en solution. Le pH de stabilité de ces hétéropolyanions en solution est donc acide et nettement inférieur au point isoélectrique de l'alumine, qui est

de l'ordre de 8. On observe également une raie large vers 1100 cm^{-1} , correspondant aux entités phosphates en interaction avec l'alumine. Cette raie est donc en accord avec la décomposition de l'hétéropolyanion lors de l'imprégnation.

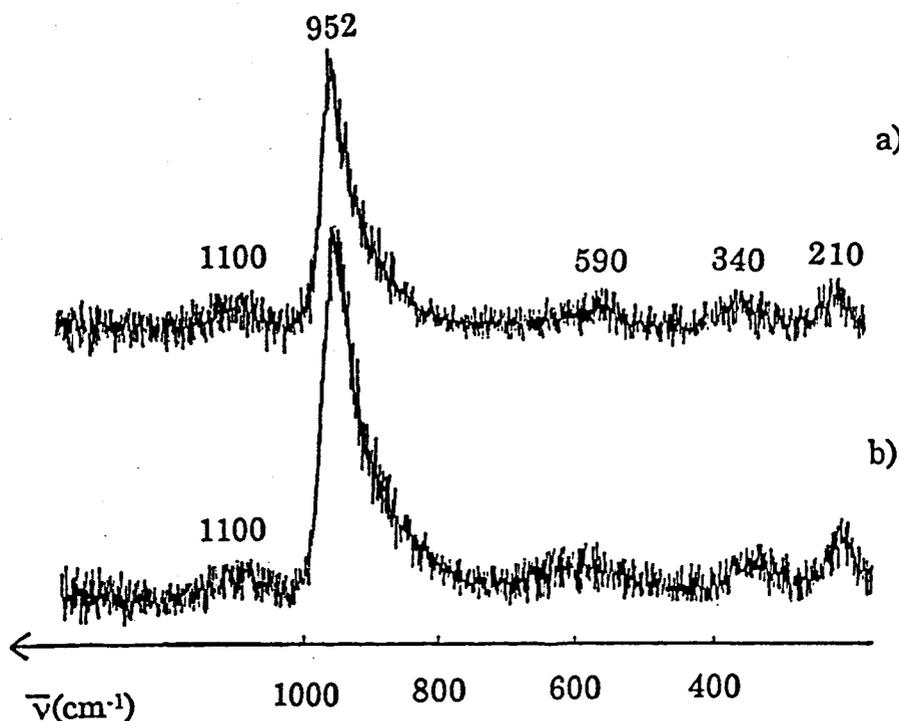


Figure D1 : Spectres Raman des catalyseurs séchés sous air :
a) $\text{Co}_{1,5}\text{PMoS}$, b) Co_2SiMoS

D.II.1.1.2. Etude par spectroscopie UV-visible :

La bande de transfert de charge de l'oxygène sur le molybdène VI des composés massiques n'est plus observée (cf B.I.2.2.). On observe une bande étroite à 270 nm (figure D2) caractéristique d'une structure polymolybdate sur alumine [7-8]. Ces spectres confirment donc la décomposition de l'hétéropolyanion non réduit lors de l'imprégnation sur l'alumine, observée par spectroscopie Raman. On observe également sur les spectres une bande large autour de 530 nm, qui caractérise le cobalt en position octaédrique [9-10] en surface de l'alumine, c'est à dire le complexe $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. A l'étape de séchage, peu de cobalt se trouve en position tétraédrique dans les sites superficiels de l'alumine.

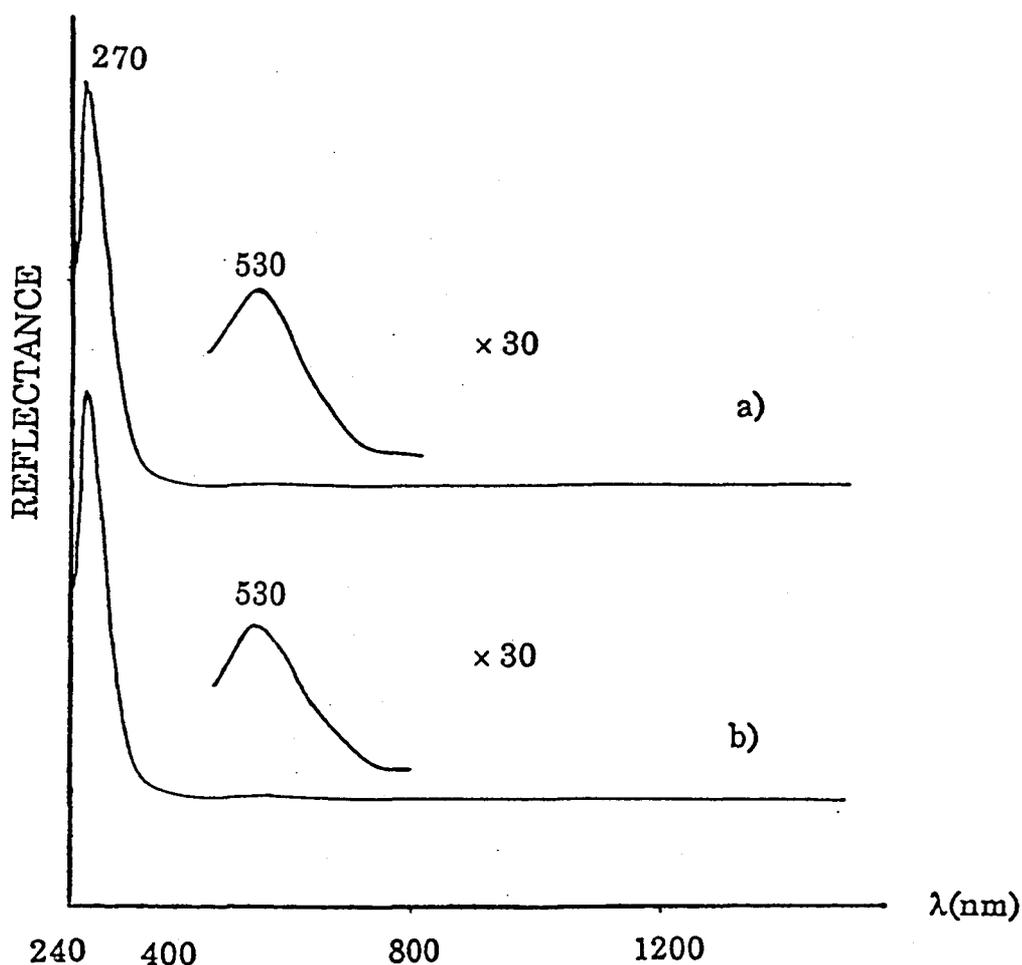


Figure D2 : Spectres UV-visible des catalyseurs séchés sous air :
a) $\text{Co}_{1,5}\text{PMoS}$, b) Co_2SiMoS

D.II.1.1.3. Etude par polarographie :

Le catalyseur sous forme d'extrudés est versé dans le tampon électrolytique sous agitation. Il y a désorption des espèces présentes sur le support. On polarographie alors cette solution, obtenue après lavage du catalyseur.

Pour l'étude polarographique, nous avons utilisé 2 tampons :

- $\text{HCl}(1\text{M})\text{-EtOH}$ à équivolume : milieu dans lequel le polyanion non réduit à base de phosphore a la possibilité de se reformer en partie s'il est dégradé. La reconstruction est impossible pour les composés à base de silicium [11].
- $\text{HClO}_4(1\text{M})\text{-CH}_3\text{CN}(1\text{M})$: tampon dans lequel la reconstruction de l'hétéropolyanion non réduit est très lente (cas de P) ou même impossible (cas de Si) s'il est détruit [11].

La figure D3 représente les polarogrammes, dans le milieu HCl-EtOH, des solutions obtenues après lavage, par la solution électrolytique, des catalyseurs H_4SiMo et Co_2SiMo supportés sur alumine et séchés sous air. On observe les courbes caractéristiques de la présence en solution d'un mélange environ équimolaire des deux formes isomères α et β de l'hétéropolyanion non réduit de type $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ (0α et 0β) [12-17]. En effet, les hauteurs de vagues correspondant à la réduction de l'isomère α ($II\alpha \rightarrow IV\alpha$) et à la réduction de l'isomère β ($0\beta \rightarrow II\beta$) sont pratiquement égales.

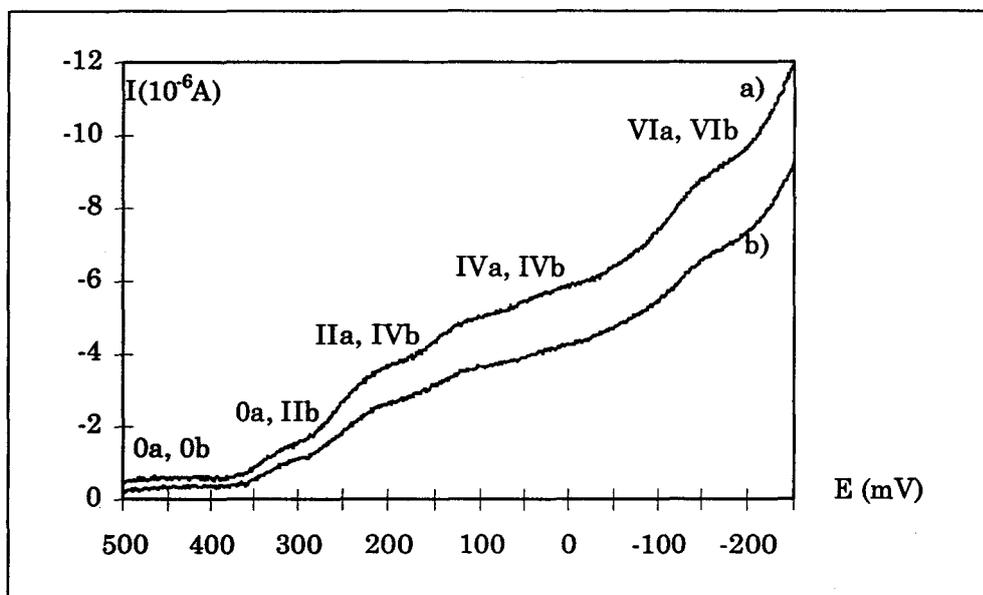


Figure D3 : Polarogrammes dans HCl-EtOH des catalyseurs séchés sous air :
a) H_4SiMoS , b) Co_2SiMoS

Nous avons vu par spectroscopie Raman et UV-visible que l'hétéropolyanion non réduit $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ (0α) est décomposé en entités polymolybdates lors de son imprégnation sur l'alumine, par effet de pH. En revanche, le pH de stabilité du composé $SiMo_9O_{34}^{10-}$ en solution se situe vers 8 [18] ; il est donc voisin du point isoélectrique de l'alumine. Cette espèce pourrait donc être présente sur le support.

L'ion $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ ne peut pas se reformer dans la solution électrolytique HCl-EtOH, lors de la désorption dans cette solution des entités polymolybdates. Les composés 0α et 0β , observés par polarographie, sont donc issus de la présence sur le support d'une espèce autre que ces entités polymolybdates. Le composé 0β peut alors provenir de l'hétéropolyanion faiblement dégradé du type lacunaire $SiMo_9O_{34}^{10-}$, qui serait présent sur le support. A partir de ce composé, l'hétéropolyanion $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ de forme isomère β se reforme dans la solution

électrolytique ; ce composé s'isomérise ensuite progressivement en la forme la plus stable 0α .

Dans le tampon HCl-EtOH, l'espèce présente sur le catalyseur H_4SiMo imprégné sur silice et séché sous air est 0α (figure D4). Le composé est conservé lors son imprégnation sur ce support [19-20], le point isoélectrique de la silice étant proche du pH de stabilité de l'ion $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$. On n'observe plus la présence du composé 0β , ce qui conforte l'idée de la présence d'une espèce lacunaire dans le cas de l'imprégnation sur l'alumine. En effet, le point isoélectrique de la silice est proche du pH de stabilité de l'ion $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$, alors que celui de l'alumine est proche du pH de stabilité de l'ion $SiMo_9O_{34}^{10-}$.

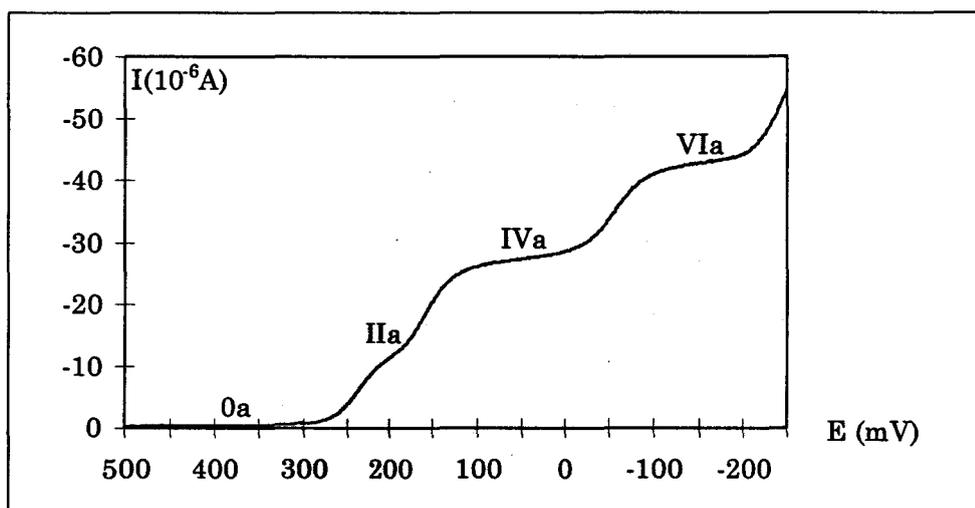


Figure D4 : Polarogramme dans HCl-EtOH de H_4SiMo/SiO_2 séché sous air

Dans le cas des catalyseurs synthétisés par imprégnation de H_3PMo et $Co_{1,5}PMo$ sur alumine, on observe par polarographie la présence comme dans le cas des catalyseurs à base de silicium, d'un mélange de composés 0α et 0β . La présence de 0β dans le milieu HCl-EtOH (figure D5) pourrait provenir de la recombinaison dans ce tampon de l'hétéropolyanion détruit en espèces polymolybdates et la présence du composé 0α proviendrait alors de l'isomérisation rapide du composé 0β . Rappelons que pour $H_3PMo_{12}O_{40}$ l'isomérisation $\beta \rightarrow \alpha$ est quasi instantanée en milieu purement aqueux [13,18]. Or dans le tampon $HClO_4-CH_3CN$, un résultat similaire est observé (figure D6), alors que dans ce milieu la reconstruction de l'hétéropolyanion détruit est très lente et donc impossible ici, le temps de préparation et d'analyse de la solution étant très court (10 minutes). Ainsi le composé 0β peut provenir de la

recomposition dans le tampon de $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (sous la forme β) à partir d'un hétéropolyanion faiblement dégradé $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ présent sur le support, comme dans le cas de $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ imprégné sur l'alumine.

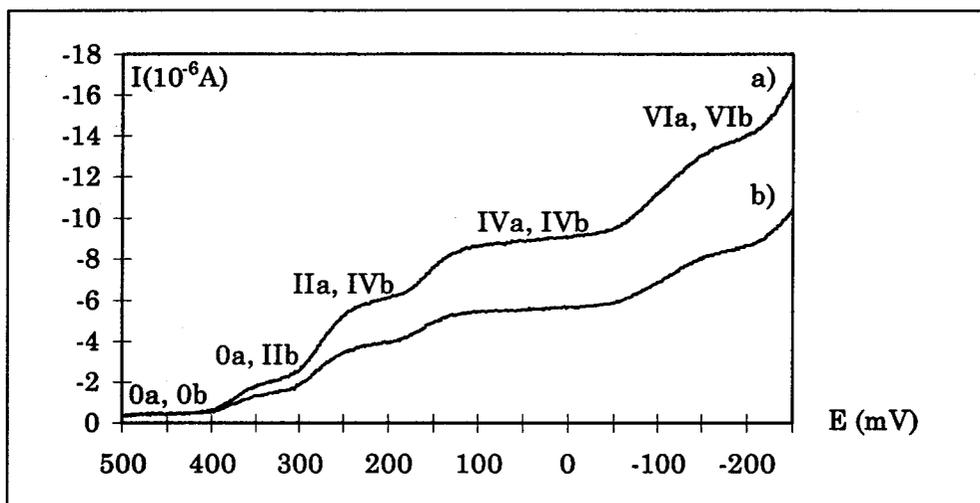


Figure D5 : Polarogrammes dans HCl-EtOH des catalyseurs séchés sous air :
a) H_3PMoS , b) $\text{Co}_{1,5}\text{PMoS}$

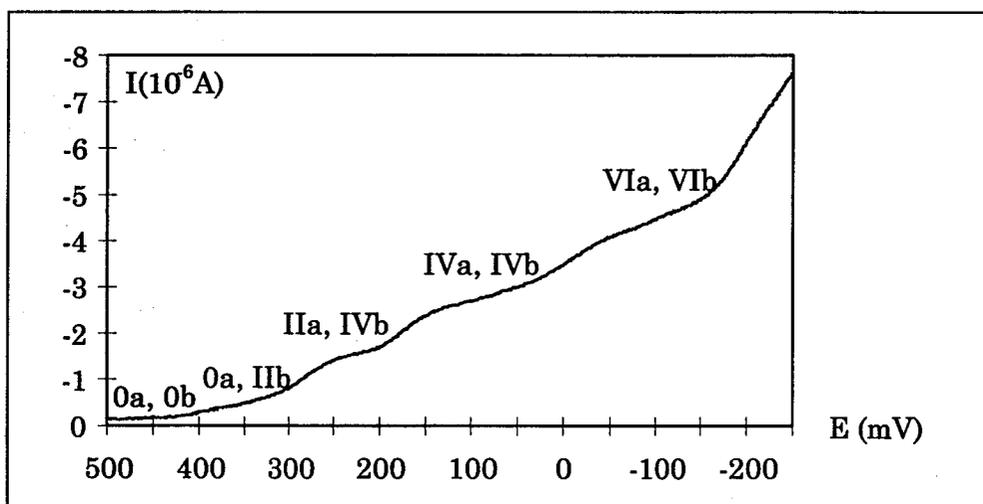


Figure D6 : Polarogramme dans $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ de H_3PMoS

D.II.1.1.4. Discussion :

Ainsi, bien que l'hétéropolyanion non réduit soit en grande partie décomposé, par effet de pH, en entités polymolybdates lors de son imprégnation sur l'alumine, un composé de type lacunaire $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ ou $\text{SiMo}_9\text{O}_{34}^{10-}$ semble également présent sur le support. Cependant il est présent en très faible quantité. En effet, les courbes polarographiques, présentées précédemment, sont obtenues à partir d'une grande quantité de catalyseur, environ 10 g placés dans 20 ml de solution électrolytique. Cela correspondrait à une concentration de $4 \cdot 10^{-2}$ M de polyanion en solution, si la totalité de l'hétéropolyanion imprégné sur le support était préservée sous la forme de l'espèce lacunaire ($\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ ou $\text{SiMo}_9\text{O}_{34}^{10-}$) et si la désorption des espèces était totale dans la solution électrolytique. Or, la désorption des espèces n'est pas totale mais elle est relativement importante. En effet, l'analyse élémentaire des extrudés après désorption des espèces (pour la solution à polarographier) montre que 15 % des éléments restent présents sur le support. La concentration attendue pour la solution polarographiée est alors de $3,4 \cdot 10^{-2}$ M (85% de $4 \cdot 10^{-2}$ M) en espèce $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ ou $\text{SiMo}_9\text{O}_{34}^{10-}$. Or l'intensité des courbes obtenue pour les catalyseurs séchés est voisine de celle obtenue pour l'hétéropolyanion massique à une concentration de 10^{-3} M (cf figures C8 et C9). Ainsi la solution polarographiée, issue du catalyseur supporté, a une concentration réelle de environ 10^{-3} M en hétéropolyanion de type lacunaire. L'hétéropolyanion de type lacunaire $\text{PMo}_9\text{O}_{34}^{9-}$ ou $\text{SiMo}_9\text{O}_{34}^{10-}$ représente donc 3% de la solution extraite. Le reste de la solution correspond aux entités polymolybdates non polarographiables. D'autre part, les 15% restant adsorbés sur le solide correspondent vraisemblablement à des entités polymolybdates. En outre, par spectroscopie Raman, le composé lacunaire n'est pas observé, malgré la faible intensité choisie pour le faisceau laser, ce qui confirme sa faible abondance.

D.II.1.2. Catalyseurs calcinés :

D.II.1.2.1. Etude par spectroscopie Raman :

Les spectres Raman des catalyseurs calcinés (figure D7) présentent comme dans le cas des catalyseurs séchés une raie large à 952 cm^{-1} caractéristique d'une phase polymolybdate sur alumine.

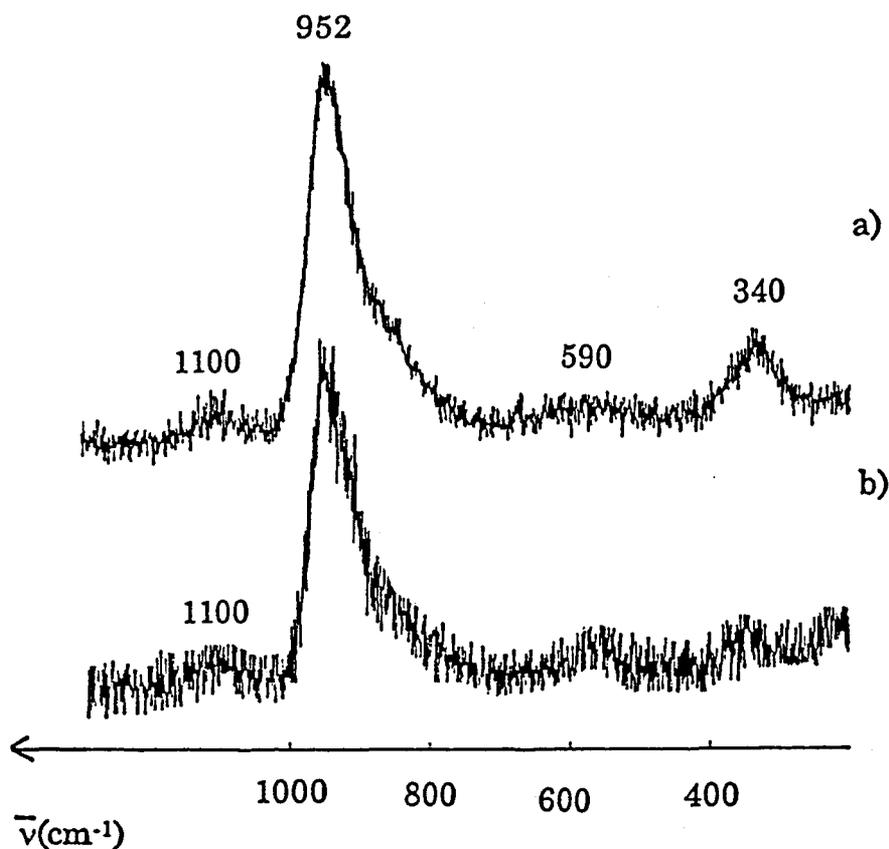


Figure D7 : Spectres Raman des catalyseurs calcinés sous air :
a) $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$, b) $\text{Co}_2\text{SiMoC}(\text{air})$

D.II.1.2.2. Etude par spectroscopie UV-visible :

On observe une bande de transfert de charge de l'oxygène sur le molybdène VI à 270 nm (**figure D8**), caractéristique des composés polymolybdates sur le support. Les spectres UV des catalyseurs calcinés présentent un triplet de bandes à 540, 580 et 630 nm, caractéristique de la présence du cobalt Co^{2+} en position tétraédrique en interaction avec l'alumine [21]. Il est généralement observé lors de la calcination d'un catalyseur classique $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [22-23]. Les atomes de cobalt en environnement octaédrique à la surface de l'alumine ne peuvent être mis en évidence par la spectroscopie UV car cette technique n'est pas appropriée à la caractérisation de cette espèce [24].

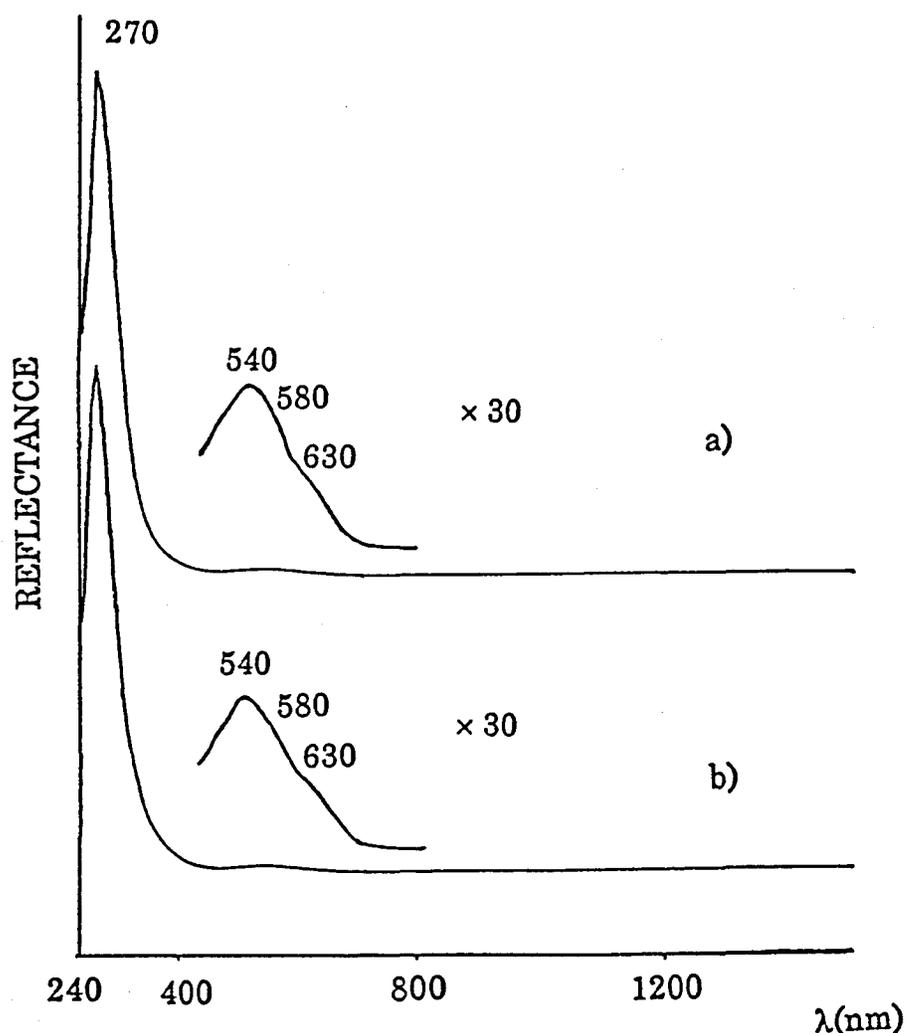


Figure D8 : Spectres UV-visible des catalyseurs calcinés sous air :
a) $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$, b) $\text{Co}_2\text{SiMoC}(\text{air})$

D.II.1.2.3. Etude par polarographie :

Selon la même procédure que celle décrite au paragraphe D.II.1.1.3., les solutions issues du lavage des catalyseurs ont été analysées par polarographie. On n'observe pas de polarogramme si l'étude a lieu dans le tampon HCl-EtOH pour $\text{Co}_2\text{SiMoC}(\text{air})$. Ceci montre que l'hétéropolyanion est totalement décomposé après calcination à 400°C sous air. Le polarogramme dans HCl-EtOH de la solution de lavage de $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$ est caractéristique de l'espèce 0α (figure D9). Dans le milieu $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$, aucun polarogramme n'est observé, ce qui montre que là encore l'hétéropolyanion est totalement dégradé après calcination à 400°C. L'espèce 0α , présente dans le milieu HCl-EtOH provient donc de la

reconstruction de l'hétéropolyanion en solution. On n'observe pas la présence du composé 0β comme dans le cas du catalyseur séché, ce qui tend à confirmer qu'il n'existe plus de composé de type lacunaire après calcination.

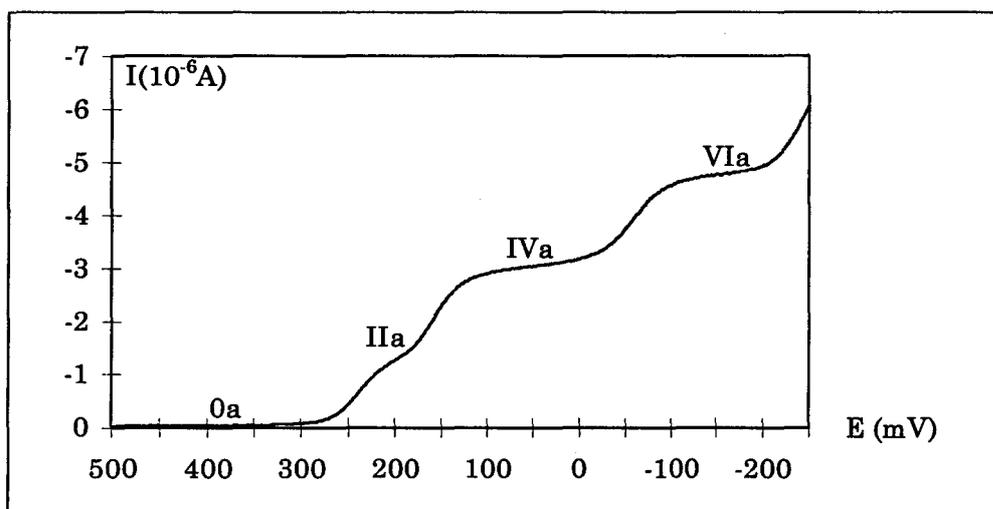


Figure D9 : Polarogramme dans HCl-EtOH de $Co_{1,5}PMoC(air)$

L'étude des catalyseurs calcinés sous air à $400^{\circ}C$ montre donc que l'hétéropolyanion est totalement dégradé en polymolybdates sur le support. Une partie du cobalt se trouve alors en position tétraédrique dans l'alumine, une autre partie se trouvant probablement en interaction avec les espèces oxomolybdates supportées [22-23].

D.II.1.3. Conclusion :

Les hétéropolyanions non réduits (H_3PMo , H_4SiMo , $Co_{1,5}PMo$, et Co_2SiMo) sont décomposés en entités polymolybdates dès l'imprégnation sur alumine. Sur le catalyseur séché, un hétéropolyanion lacunaire du type $PMo_9O_{34}^{9-}$ ou $SiMo_9O_{34}^{10-}$ est cependant présent en très faible quantité (environ 3% de l'hétéropolyanion de départ est dégradé sous cette forme). Ce composé est totalement décomposé par la calcination sous air à $400^{\circ}C$.

D.II.2. Les hétéropolyanions réduits :

Nous avons vu (cf C.II.) que dans les solutions d'imprégnation obtenues à partir de l'acide phosphomolybdique ou de son sel de cobalt, l'espèce $IV\beta$ est majoritaire. On a cependant noté la présence du composé $II\alpha$ dans le cas d'une

réduction par l'hydrazine et par l'acide thioglycolique, alors que lors de la réduction par le cobalt métallique, seul le composé IV β est présent. Dans les solutions d'imprégnation obtenues à partir de l'acide silicomolybdique ou de son sel de cobalt, l'espèce II α est l'unique hétéropolyanion réduit présent en solution. Nous avons étudié ici la nature des espèces présentes sur le support après imprégnation du composé réduit à 4 électrons IV β ou du composé réduit à 2 électrons II α .

D.II.2.1. Catalyseurs séchés :

D.II.2.1.1. Etude par polarographie :

On polarographie la solution obtenue après lavage du catalyseur par la solution électrolytique. Nous avons utilisé un tampon de pH = 5 dans lequel l'hétéropolyanion réduit ne peut pas se reformer s'il est détruit [11] :



On observe la désorption d'un composé de couleur bleue lors du lavage du solide $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{S}$. Le polarogramme de cette solution (figure D10b) est caractéristique de l'hétéropolyanion réduit IV β . L'hétéropolyanion IV β est donc préservé lors de l'imprégnation sur alumine, ce qui est en accord avec la stabilité des hétéropolyanions réduits jusqu'à un pH voisin de 7-8 [14], valeur voisine du point isoélectrique de l'alumine.

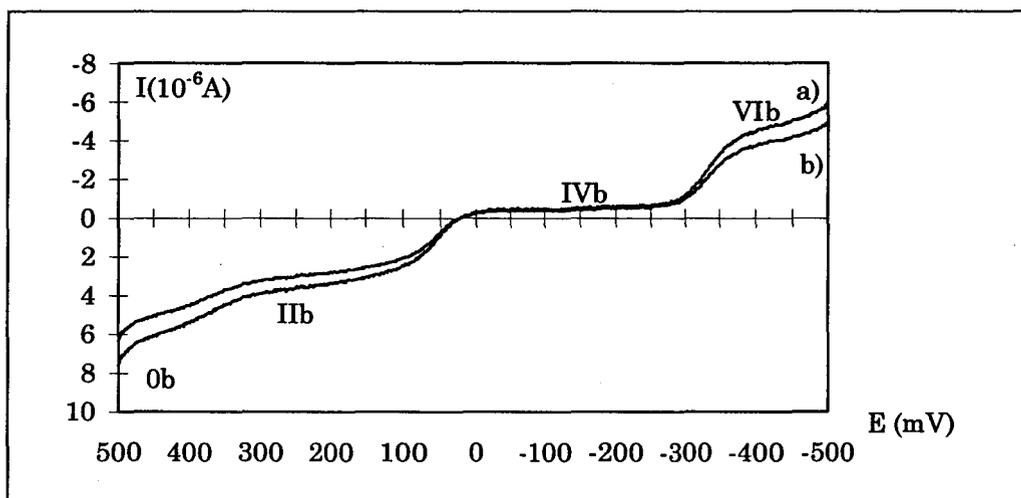


Figure D10 : Polarogrammes dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\text{-CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\text{-NaCl}$ de :
a) $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$ massique ($C = 10^{-3} \text{ M}$), b) $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{S}$

Le polarogramme (**figure D10b**) est réalisé sur une solution de 20 ml dans laquelle on a placé sous agitation 250 mg du catalyseur séché. La quantité de catalyseur et le volume de solution ont été choisis de manière à obtenir une concentration en polyanion de $10^{-3}M$, s'il y a désorption totale du polyanion. Or si on compare les hauteurs de vagues obtenues pour le polyanion massique (**figure D10a**) et pour le catalyseur supporté (**figure D10b**), on observe que la solution issue du catalyseur supporté a une concentration de $0,85 \cdot 10^{-3}M$. Donc 85 % au moins du polyanion est préservé lors de l'imprégnation. Or la totalité du polyanion n'est pas désorbée. En effet, l'analyse élémentaire réalisée sur les extrudés, après lavage du catalyseur, montre que 15 % des éléments restent présents sur le support. On peut donc considérer que l'hétéropolyanion réduit $IV\beta$ est majoritairement conservé ($\approx 85\%$) lors de l'imprégnation. Les composés restant adsorbés sur le support sont vraisemblablement des entités polymolybdates issues d'une décomposition partielle de l'hétéropolyanion réduit.

Notons en outre qu'il n'y a pas réoxydation du composé $IV\beta$ dans le milieu $HClO_4-CH_3CN$ (**figure D11**). On observe en effet uniquement la présence du composé $IV\beta$ comme dans le tampon $CH_3CO_2H-CH_3CO_2Na-NaCl$.

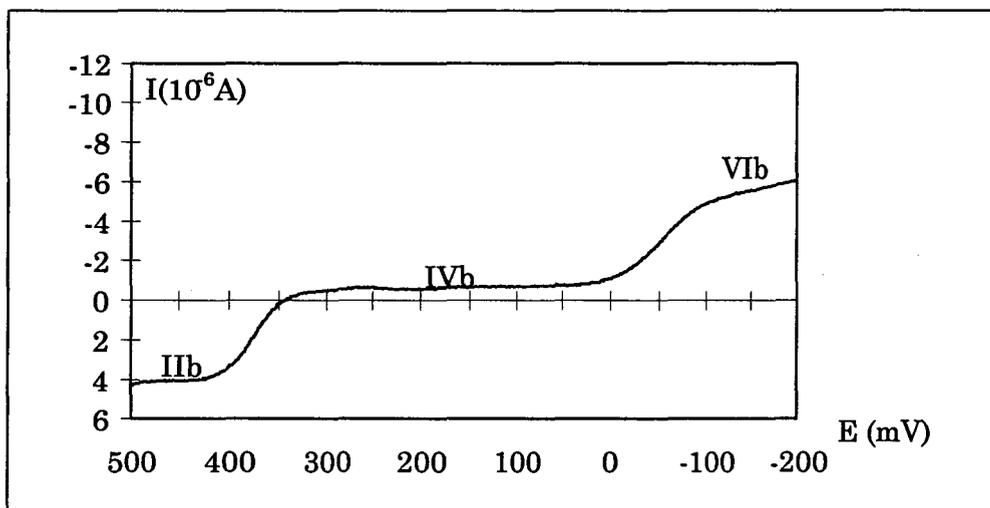


Figure D11 : Polarogramme dans $HClO_4-CH_3CN$ de $PCo_{3,5}[Com-s]S$

La solution obtenue après lavage du catalyseur $SiCo_4[Com-s]S$, par la solution électrolytique $CH_3CO_2H-CH_3CO_2Na-NaCl$, a également été étudiée. La **figure D12** représente le polarogramme de cette solution. On rappelle que dans la solution d'imprégnation, seul le composé $II\alpha$ est présent.

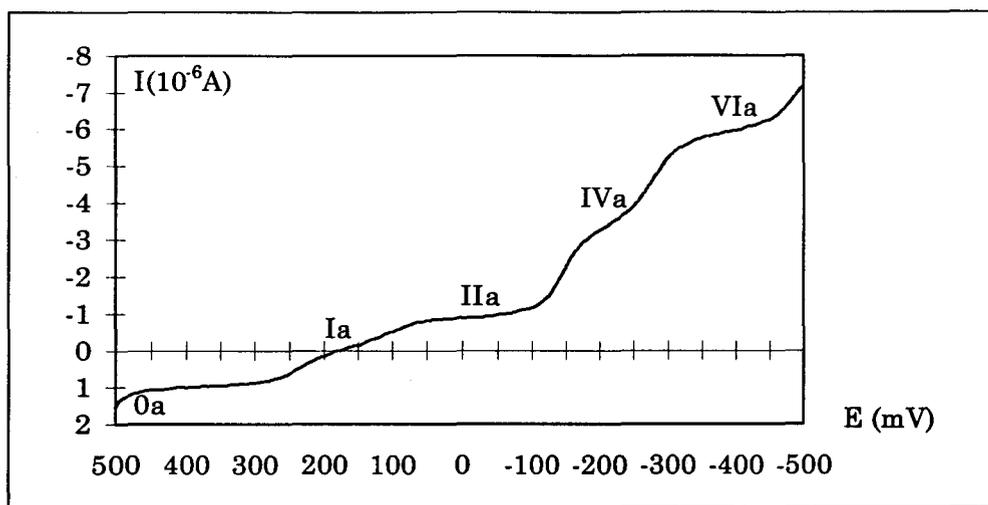


Figure D12 : Polarogramme dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}-\text{NaCl}$ de $\text{SiCo}_4[\text{Com-s}]\text{S}$

La courbe est caractéristique de la présence en solution de l'espèce $\text{I}\alpha$ (hétéropolyanion réduit à un électron de forme isomère α). Dans le tampon choisi, les espèces observées sont celles réellement présentes sur le catalyseur séché. En effet, les espèces ne peuvent pas se reformer dans ce milieu. Comme dans le cas de $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{S}$, le polarogramme correspond à environ 85% du polyanion présent sur le catalyseur. Or là encore la désorption du polyanion n'est pas totale (environ 15 % des éléments restent présents sur le support après lavage du catalyseur).

L'hétéropolyanion réduit $\text{II}\alpha$ se réoxyde donc lors de l'imprégnation sur alumine en composé $\text{I}\alpha$ sur le support. 85 % environ de l'hétéropolyanion à structure de Keggin est ainsi préservé sous cette forme $\text{I}\alpha$. Ce résultat est en accord avec la littérature [12-17], car le composé $\text{II}\alpha$ se réoxyde plus facilement que le composé $\text{IV}\beta$. Comme dans le cas de $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{S}$, les composés restant adsorbés sur le support sont vraisemblablement des entités polymolybdates, issues d'une faible décomposition partielle de l'hétéropolyanion réduit.

D.II.2.1.2. Etude par spectroscopie UV-visibe :

La **figure D13** représente les spectres des catalyseurs séchés sous N_2 .

Les spectres de H_7PMoS et $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{S}$ présentent une bande à 720nm, caractéristique du composé réduit à 4 électrons [14]. On observe un élargissement de cette bande et l'épaule à 600 nm, présent sur les spectres des composés massiques (cf B.II.3.2.), n'est plus observable ici. Cependant, la bande d'intervalle présente autour de 1000 nm dans le cas des composés

massiques, est toujours observée. Ces résultats confirment la préservation de l'hétéropolyanion réduit $IV\beta$ lors de l'imprégnation et du séchage sous N_2 . Le spectre de $SiCo_4[Com-s]S$ présente également une bande à 720 nm mais qui est élargie par rapport à celle des spectres précédents. D'autre part, la bande d'intervallence à 1000 nm est encore observée mais elle est de faible intensité. Ce spectre correspondrait au composé réduit à un électron $I\alpha$ d'après Massart [14], ce qui corrobore l'étude polarographique précédente. Sur les différents spectres, on note la présence de bandes à 270 nm et à 350 nm, attribuables à des polymolybdates, ce qui suggère qu'il existe une faible décomposition de l'hétéropolyanion réduit en polymolybdates lors de l'imprégnation.

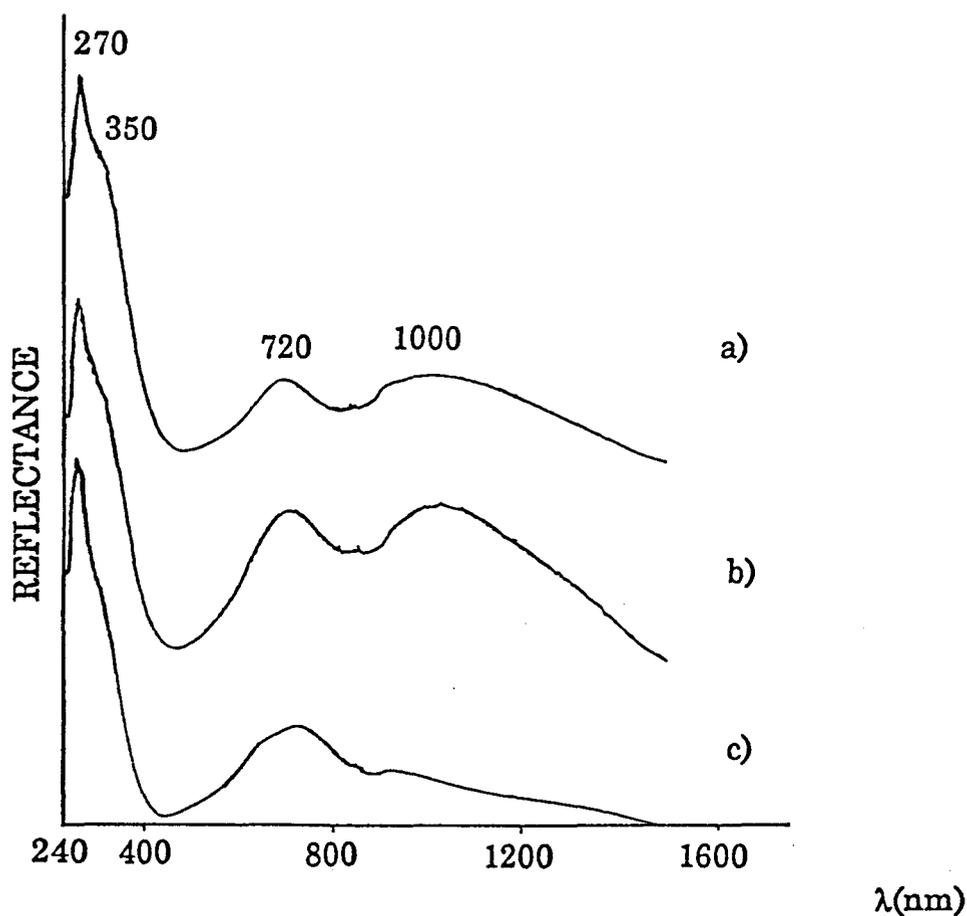


Figure D13 : Spectres UV-visible des catalyseurs séchés sous N_2 :
a) H_7PMoS , b) $PCo_{3,5}[Com-s]S$, c) $SiCo_4[Com-s]S$

Ainsi, l'hétéropolyanion réduit à 4 électrons $IV\beta$ est majoritairement préservé lors de son imprégnation sur alumine. L'espèce réduite à 2 électrons $II\alpha$ est réoxydée en composé $I\alpha$ sur le support. Dans les deux cas, une faible partie de l'hétéropolyanion ($\leq 15\%$) est décomposée en polymolybdates sur le support. Or aucun spectre Raman n'a pu être obtenu sur ces solides supportés. Il est donc

vraisemblable que ces espèces polymolybdates soient majoritairement des entités isopolymolybdates réduites, non observables par spectroscopie Raman. Il est à noter qu'aucun spectre Raman n'avait pu être obtenu sur les composés massiques réduits (cf B.II.3.2.).

D.II.2.2. Catalyseurs calcinés :

D.II.2.2.1. Etude par polarographie :

On polarographie la solution obtenue après lavage du catalyseur par la solution électrolytique. Nous avons utilisé 2 tampons :

- $HClO_4$ (1M)- CH_3CN (1M) : milieu acide dans lequel le polyanion réduit à base de P a la possibilité de se reformer en partie s'il est dégradé [11]
- CH_3CO_2H (1M)- CH_3CO_2Na (1M)- $NaCl$ (1M) : tampon de pH = 5 dans lequel l'hétéropolyanion réduit ne peut pas se reformer s'il est détruit [11]

Comme précédemment, les catalyseurs étudiés sont $PCo_{3,5}[Com-s]$ et $SiCo_4[Com-s]$ imprégnés sur l'alumine et calcinés sous air ou sous azote à 400°C.

Contrairement au cas des catalyseurs séchés, on n'observe pas de polarogramme pour la solution de lavage du catalyseur $PCo_{3,5}[Com-s]C(N_2)$, dans le milieu $CH_3CO_2H-CH_3CO_2Na-NaCl$. L'hétéropolyanion réduit $IV\beta$ est donc totalement décomposé après calcination sous azote à 400°C. En effet, le composé réduit, s'il est dégradé sur l'alumine, ne peut pas se reformer après désorption des espèces dans cette solution électrolytique. Dans le milieu $HClO_4-CH_3CN$, on observe au contraire un polarogramme (**figure D14**) caractéristique de la présence du composé $II\alpha$ en solution. En effet, l'hétéropolyanion réduit décomposé après calcination peut se reformer dans ce tampon. Le composé $II\alpha$ ne peut pas provenir de la réoxydation dans le milieu $HClO_4-CH_3CN$ du composé $IV\beta$, qui se serait reformé dans le tampon, car nous avons montré que le composé $IV\beta$ ne se réoxyde pas dans cette solution (**figure D11**). Le composé $II\alpha$ présent dans la solution $HClO_4-CH_3CN$ provient donc de la reconstruction de l'hétéropolyanion à partir d'un mélange d'oxydes réduits et non réduits présents sur le catalyseur calciné.

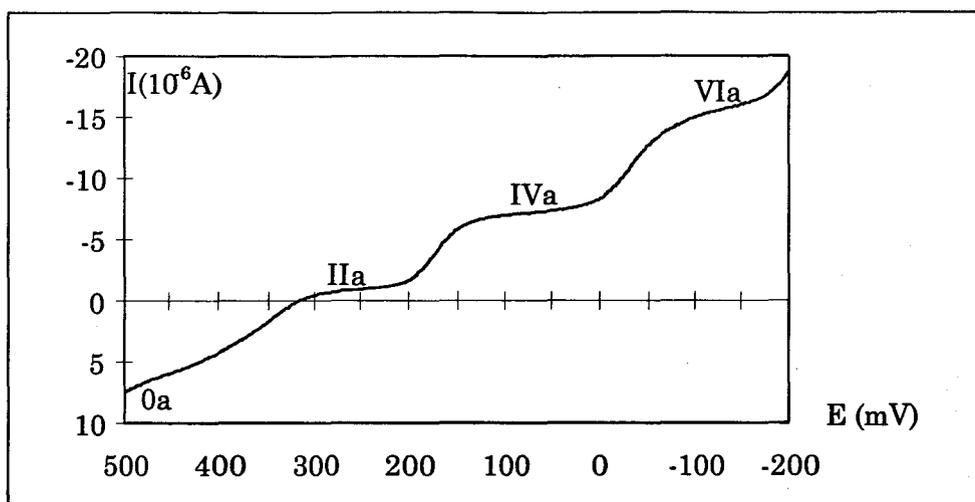


Figure D14 : Polarogramme dans $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ de $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$

Dans le cas du catalyseur $\text{SiCo}_4[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$, aucun polarogramme n'est observé quel que soit le milieu électrolytique choisi. En effet, le composé réduit à base de silicium, contrairement au composé à base de phosphore, ne peut pas se reformer dans la solution $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$, ce qui explique l'absence de polarogramme dans ce milieu. Comme pour le catalyseur $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$, il y a donc décomposition totale de l'hétéropolyanion réduit après calcination sous azote à 400°C en un mélange d'oxydes réduits et non réduits.

Dans le cas des catalyseurs calcinés à 400°C sous air, aucun polarogramme n'est observé quel que soit le milieu électrolytique choisi. Ceci est également vérifié pour $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ dans le milieu $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$. Or la reconstruction dans $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{CN}$ de l'hétéropolyanion détruit sur alumine n'est possible que lorsque des entités isopolymolybdates réduites sont présentes sur le support. Ainsi après calcination sous air à 400°C , l'hétéropolyanion est totalement détruit en oxydes non réduits.

D.II.2.2.2. Etude par spectroscopie UV-visible :

Les spectres des catalyseurs calcinés sous N_2 ou sous air (**figure D15**) sont caractéristiques de l'hétéropolyanion décomposé. En effet, la bande de transfert de charge de l'oxygène sur le molybdène à 270 nm est très intense. Le spectre du composé $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ présente une bande très étalée vers 700 nm , qui correspond aux produits de décomposition de l'hétéropolyanion réduit en isopolymolybdates réduits [25]. En revanche, lorsque le catalyseur est calciné sous air à 400°C , cette bande n'est plus observée.

Sur le spectre de $\text{SiCo}_4[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$, on note encore la présence d'espèces réduites issues de la décomposition du polyanion (très faible bande large vers 700 nm). Cependant, ces espèces sont en moindre quantité par rapport au catalyseur $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$.

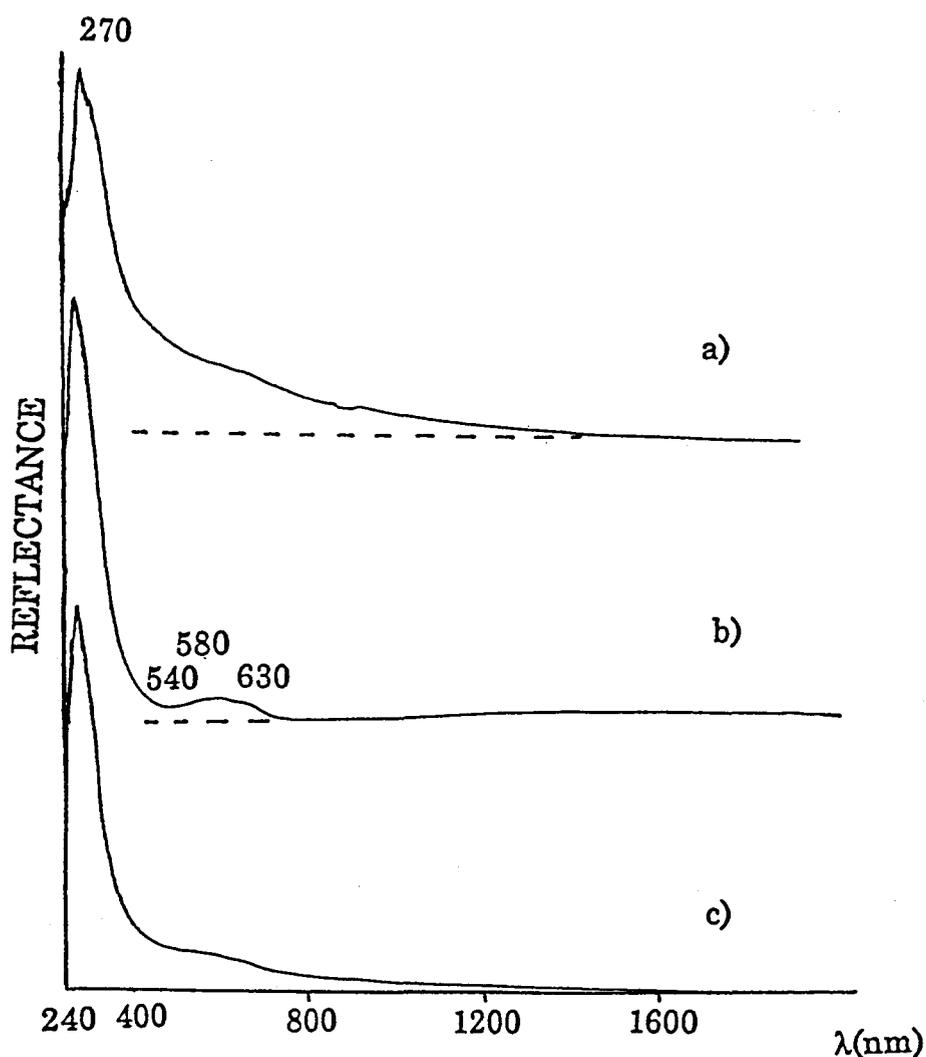


Figure D15 : Spectres UV-visible des catalyseurs calcinés :
a) $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$, b) $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{air})$, c) $\text{SiCo}_4[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$

Ces résultats rejoignent l'étude polarographique, qui a montré que l'hétéropolyanion réduit est totalement décomposé après calcination sous azote en un mélange d'oxydes réduits et non réduits, alors qu'il est décomposé en polymolybdates non réduits après calcination sous air. De plus, quel que soit l'échantillon, la décomposition de l'hétéropolyanion induit l'apparition de cobalt en site tétraédrique (triplet à 540, 580, 630 nm).

D.II.2.2.3. Etude par spectroscopie Raman :

Quelle que soit la méthode de calcination, on observe par spectroscopie Raman (figure D16) la présence des espèces polymolybdates non réduites sur le support, avec une raie à 952 cm^{-1} . Comme dans le cas des composés massiques réduits et des catalyseurs séchés, on n'observe pas les entités réduites.

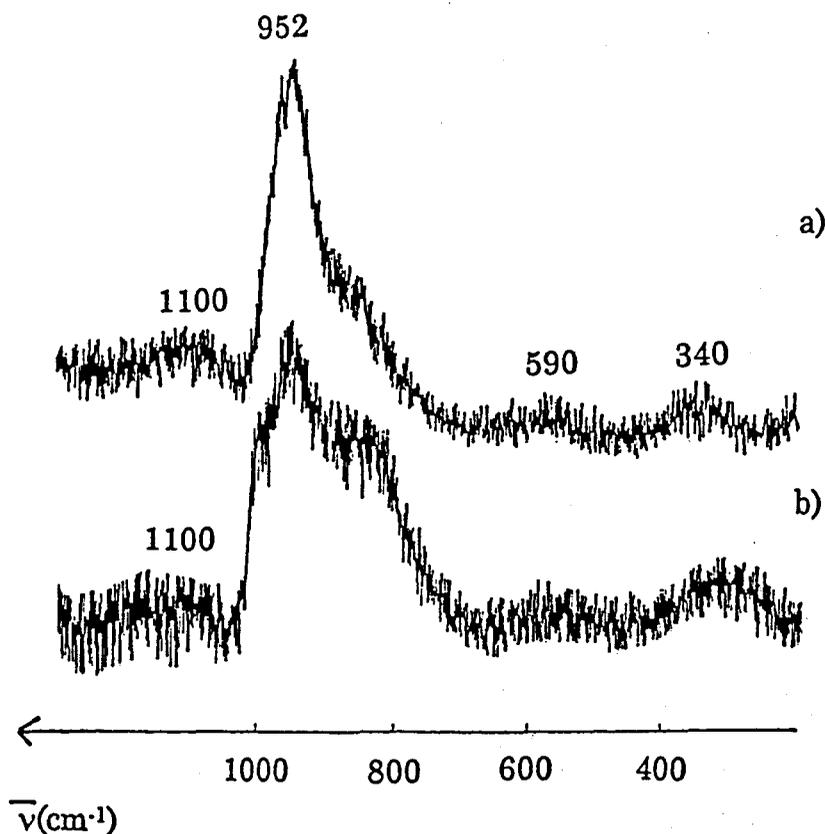


Figure D16 : Spectres Raman de : a) $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{air})$, b) $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$

Dans le cas des hétéropolyanions non réduits (cf D.II.1.1.), nous avons vu qu'une phase polymolybdate, correspondant à une dispersion d'entité 6-molybdoaluminates à la surface des cristallites d'alumine, est présente sur les catalyseurs séchés. La formation de ces entités est due à l'acidité des solutions d'imprégnation de ces hétéropolyacides ($\text{pH} \approx 1,5$) qui entraîne une solubilisation d'atomes d'aluminium de la surface [2-4]. Ces atomes s'associent aux entités polymolybdates issues de la décomposition de l'hétéropolyanion pour former l'entité 6-molybdoaluminate (structure de type Anderson d'aluminium). Dans le cas des hétéropolyanions réduits, cette espèce n'est pas observée sur les catalyseurs séchés. Ce résultat est cohérent avec la préservation de l'hétéropolyanion réduit. Il a été montré que, bien qu'une faible partie de

l'hétéropolyanion réduit soit décomposée en isopolymolybdates réduits, on ne note pas la présence de polymolybdates non réduits. L'entité 6-molybdoaluminate n'est donc pas formée sur le solide séché, dans le cas d'une préparation avec les hétéropolyanions réduits. En revanche cette entité est présente sur le catalyseur calciné, que la calcination soit réalisée sous air ou sous azote. Ceci est dû à la décomposition de l'hétéropolyanion lors du traitement thermique. Les produits de décomposition peuvent alors permettre la formation de l'entité 6-molybdoaluminate, en s'associant à des atomes d'aluminium du support.

D.II.2.3. Conclusion :

L'étude des catalyseurs synthétisés à partir des hétéropolyanions réduits montre que l'espèce $IV\beta$ est majoritairement préservée lors de l'imprégnation sur alumine (au moins 85 %). Ceci est en accord avec la stabilité de ces composés avec le pH. L'espèce $II\alpha$ se réoxyde lors de son imprégnation en un composé $I\alpha$. Une partie minoritaire de l'hétéropolyanion ($\leq 15\%$) est décomposée en isopolymolybdates réduits sur le support. Après calcination sous N_2 à $400^\circ C$, il y a décomposition de l'hétéropolyanion réduit ($IV\beta$ et $I\alpha$) en un mélange d'oxydes réduits et d'oxydes non réduits. Après calcination sous Air à $400^\circ C$, il y a décomposition totale de l'hétéropolyanion en oxydes non réduits. La décomposition de l'hétéropolyanion induit l'apparition de cobalt en sites tétraédriques de l'alumine.

D.III. Dispersion des espèces :

D.III.1. Etude par microanalyse X :

Les imprégnations sont réalisées sur des extrudés (longueur moyenne 4 mm et de diamètre environ 1 mm) et il est donc important de vérifier la bonne pénétration des hétéropolyanions dans ces extrudés.

L'étude a été réalisée pour différentes valeurs du taux de cobalt sur les catalyseurs : $Co_{1,5}PMoC(air)$, $PCo_2[Com-a]C(N_2)$, $PCo_{3,5}[Com-s]C(N_2)$ et $PCo_{5,2}[tga-a]C(N_2)$. Les clichés obtenus sont présentés sur les figures **D17** et **D18**.

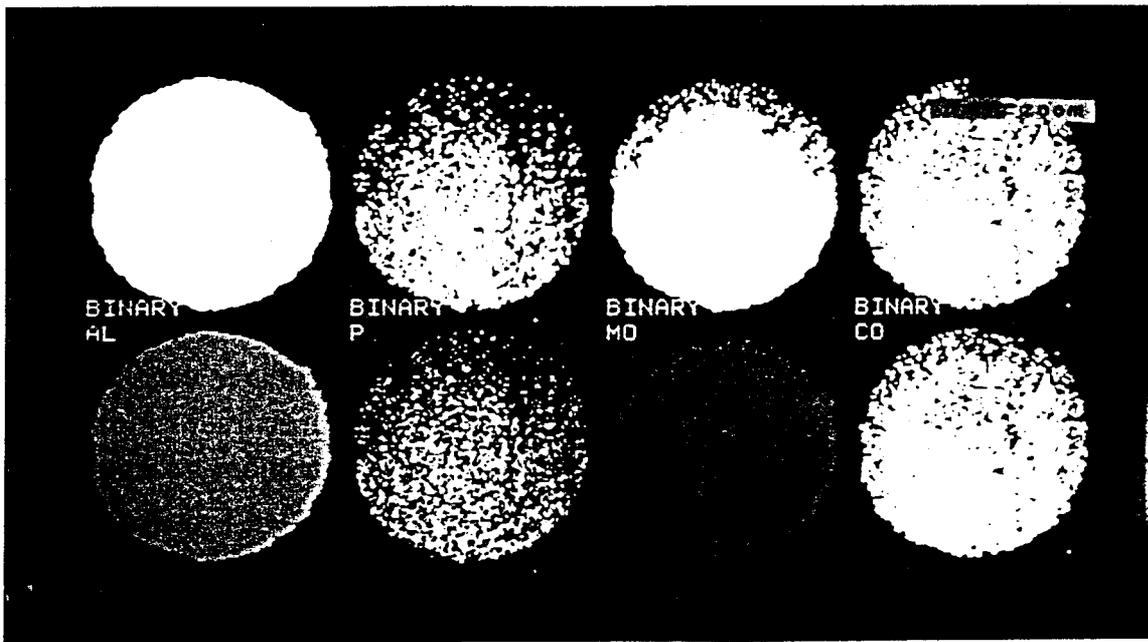


Figure D17 : Cliché représentant la dispersion des éléments Co, Mo, P et Al dans le support

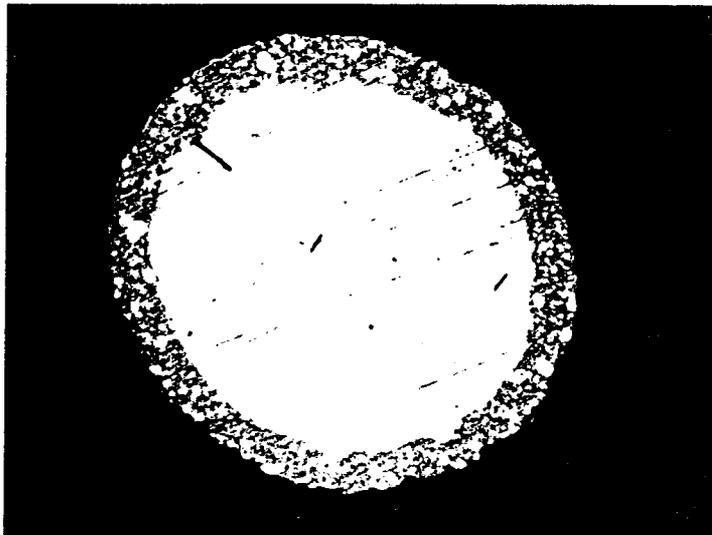


Figure D18 : Cliché représentant l'extrudé en coupe (vue en lumière blanche)

Les clichés sont tous semblables et montrent que les éléments Co, Mo et P sont bien répartis dans la totalité de l'extrudé après calcination (figure D17). Ils restent par ailleurs proches les uns des autres ; la distribution des éléments est homogène. Nous avons vu que l'hétéropolyanion réduit est majoritairement préservé par imprégnation sur l'alumine. Or, le solide est mésoporeux ; le diamètre moyen des pores de l'alumine est égal à 120 Å. Par ailleurs, le diamètre de la sphère de Keggin est environ égal à 12Å [26]. Ces paramètres sont donc cohérents avec une bonne pénétration de l'hétéropolyanion dans les pores de l'alumine.

Cependant, on peut noter que les éléments sont moins concentrés sur le bord des extrudés (figure D18). Il y a concentration des éléments à l'intérieur des grains de catalyseur. Or il a été montré que l'étape du séchage est une étape importante car elle peut conduire à des redistributions du précurseur métallique dans les grains de catalyseur [27]. Le séchage est un phénomène complexe qui fait intervenir un nombre important de paramètres et notamment la porosité du solide (volume poreux, forme et taille des pores), les caractéristiques de la solution (viscosité, concentration) et les conditions de séchage (température, débit et humidité du gaz de séchage). En outre, un séchage trop rapide a tendance à redistribuer le précurseur vers l'intérieur du grain de catalyseur [28-29]. Ceci pourrait donc être à l'origine de la présence d'une couronne moins concentrée en éléments actifs sur le bord des extrudés, pour nos catalyseurs.

D.III.2. Etude par SPX :

Les spectres des niveaux Al2p, O1s, Mo3d et Co2p des différents échantillons ont été enregistrés. Les énergies de liaison du niveau 1 s de l'oxygène et du niveau 2p_{3/2} du cobalt restent constantes respectivement à 531,6 et 782 eV.

Quel que soit le précurseur analysé, l'énergie de liaison du niveau 3d_{5/2} du molybdène vaut $233,2 \pm 0,2$ eV, ce qui correspond à des atomes de molybdène de degré d'oxydation VI dans un environnement oxo. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour les précurseurs préparés de façon conventionnelle [30]. Le spectre du molybdène est large et mal résolu (figure D19), même lorsque les spectres sont réalisés avec le spectromètre ESCALAB 220XL, dont la résolution spectrale est supérieure. La résolution des pics Mo^{VI}/Mo^V, qui a pu être réalisée dans le cas des composés massiques réduits (cf B.II.3.2.), est impossible ici dans le cas des catalyseurs supportés. L'élargissement du pic observé peut être dû à un effet de charge ou à une interaction avec le support.

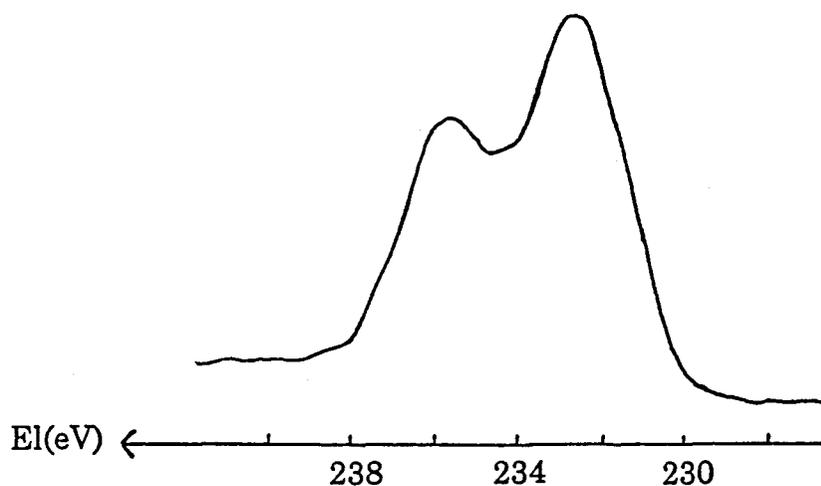


Figure D19 : Spectre SPX du Mo3d de PC_{03,5}[Com-s]S

Les imprégnations étant réalisées à une teneur de 14% en poids en MoO₃, le rapport molaire $n(\text{Mo})/n(\text{Al})$ est égal à 0,06. Selon le modèle de Kerkhof et Moulijn [31], le rapport théorique des intensités SPX $I(\text{Mo})/I(\text{Al})$ correspondant à une bonne dispersion vaut 0,9. Ces valeurs du rapport $I(\text{Mo})/I(\text{Al})$ déduites des intensités observées, sont reportées dans le **tableau D1**. Elles montrent que quel que soit le précurseur, les espèces sont bien dispersées en monocouche sur l'alumine.

Catalyseur	I(Mo)/I(Al)
H ₃ PMoS	1,0
H ₃ PMoC(air)	1,1
H ₄ SiMoS	1,0
H ₄ SiMoC(air)	1,1
Co _{1,5} PMoS	0,9
Co _{1,5} PMoC(air)	1,0
H ₇ PMoS	0,9
H ₇ PMoC(N ₂)	1,0
PCo _{3,5} [Com-s]S	0,7
PCo _{3,5} [Com-s]C(air)	0,9
PCo _{3,5} [Com-s]C(N ₂)	0,8
PCo ₂ [Com-a]C(N ₂)	1,0
PCo _{3,5} [hyd-a]C(N ₂)	0,9
PCo _{3,5} [hyd-s]C(N ₂)	1,0
PCo _{3,5} [tga-a]C(N ₂)	0,8
PCo _{5,2} [tga-a]C(N ₂)	0,85
PCo _{5,6} [tga-s]C(N ₂)	0,9
SiCo ₄ [Com-s]C(N ₂)	0,9
SiCo ₄ [hyd-a]C(N ₂)	0,9
SiCo ₄ [hyd-s]C(N ₂)	0,7
SiCo ₆ [tga-a]C(N ₂)	0,9
SiCo ₆ [tga-s]C(N ₂)	0,8

Tableau D1 : Valeurs expérimentales du rapport I(Mo)/I(Al)

D.IV. Conclusion :

Les hétéropolyanions non réduits sont décomposés à l'imprégnation sur l'alumine en entités polymolybdates par un effet de pH. Un hétéropolyanion du type lacunaire PMo₉O₃₄⁹⁻ et SiMo₉O₃₄¹⁰⁻ est également présent en très faible quantité (≈ 3%) sur le catalyseur séché ; le pH de stabilité de cette espèce en solution est proche de la valeur du point isoélectrique de l'alumine. Cet hétéropolyanion est totalement décomposé à la calcination.

L'hétéropolyanion réduit $IV\beta$ est majoritairement préservé sur le support lors de l'imprégnation et l'espèce $II\alpha$ est réoxydée sur le solide en composé $I\alpha$. On note également une décomposition partielle des composés ($\leq 15\%$) en entités isopolymolybdates vraisemblablement réduites. Les composés sont totalement décomposés lors de la calcination à 400°C . Ils sont dégradés en polymolybdates non réduits dans le cas d'une calcination sous air. Lorsque la calcination est effectuée sous azote, on observe la présence d'entités isopolymolybdates réduites.

Quel que soit le catalyseur, la décomposition induit l'apparition de cobalt en position tétraédrique dans les sites de l'alumine, ce qui est généralement observé dans les catalyseurs classiques. D'autre part, on observe une bonne dispersion des espèces (Mo, Co et P ou Si) sur le support.

Références bibliographiques du chapitre D

- [1] E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Spectr. Lett.*, 11 (1978), 997.
- [2] E. Payen, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 48(3) (1993), 207.
- [3] X. Carrier, J.F. Lambert, M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997), 10137.
- [4] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, In Press.
- [5] K.M. Rao, R. Gobetto, A. Iannibello, A. Zecchina, *J. Catal.*, 119 (1989), 512.
- [6] J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.M. Romers, A.E. Wilson, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990), 1831.
- [7] R.S. Weber, *J. Catal.*, 151 (1995), 470.
- [8] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, 119 (1989), 400.
- [9] L.G. Roberts, F.H. Field, *J. Am. Soc.*, 72 (1950), 4232.
- [10] C.K. Jorgensen, *Adv. Chem. Phys.*, 5 (1963), 33.
- [11] M. Fournier, Travaux non publiés.
- [12] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, 22(2) (1983), 207.
- [13] R. Thouvenot, M. Fournier, R. Franck, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *Inorg. Chem.*, 23 (1984), 598.
- [14] R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 285.
R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 365.
R. Massart, *Ann. Chim.*, t4 (1969), 441.
- [15] R. Massart, G. Hervé, *Rev. Chim. Min.*, t5 (1968), 501.
- [16] P. Souchay, R. Massart, G. Hervé, *Rev. of Polarography*, 14 (1967), 270.
- [17] J.M. Fruchart, G. Hervé, J.P. Launay, R. Massart, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976), 1627.
- [18] M. Fournier, Thèse d'état, Paris VI, (1975).
- [19] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, M. Fournier, *J. Catal.*, 138 (1992), 445.
- [20] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Amirouche, G. Hervé, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouët, *J. Catal.*, 126 (1990), 591.
- [21] M. Lo Jacono, A. Cimino, G.C.A. Schuit, *Gaz. Chim. Ita.*, 103 (1973), 1281.
- [22] N.Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 75 (1982), 354.
- [23] N.Y. Topsoe, H. Topsoe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90(12) (1981), 1311.
- [24] J.H. Ashley, P.C.H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A.*, (1968), 2821.
- [25] P. Souchay, "Ions Minéraux Condensés", Masson (1969), et références incluses.
- [26] R. Strandberg, *R. Acta Chem. Scand.*, A29 (1975), 359.

- [27] P. Harriot, *J. Catal.*, (1969), 43.
- [28] C. Marcilly, J.P. Franck, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 39(3) (1984), 337.
- [29] M. Komiyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27(2) (1985), 341.
- [30] J. Grimblot, *Thèse d'état*, Lille, (1977).
- [31] F.P.F. Kerkhof, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, 82 (1979), 1612.

Chapitre E :

CATALYSEUR SULFURE

Chapitre E : CATALYSEUR SULFURE

E.I. Etude de la phase active :

La phase active MoS₂ est obtenue par sulfuration du précurseur oxyde à pression atmosphérique par un mélange H₂/H₂S à 10% en H₂S et sous un débit de 6l/h. La sulfuration s'effectue à 400°C pendant 2 heures avec une vitesse de montée en température de 360°C/h.

E.I.1. Etude par SPX :

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X sont réalisées sur les catalyseurs sulfurés afin de déterminer la nature de la phase active, le taux de sulfuration des catalyseurs et la dispersion du molybdène sur le support.

La valeur de l'énergie de liaison du molybdène 3d_{5/2} à 229 eV est caractéristique du molybdène de degré IV dans un environnement sulfure. Les spectres sont tous semblables à celui représenté **figure E1**.

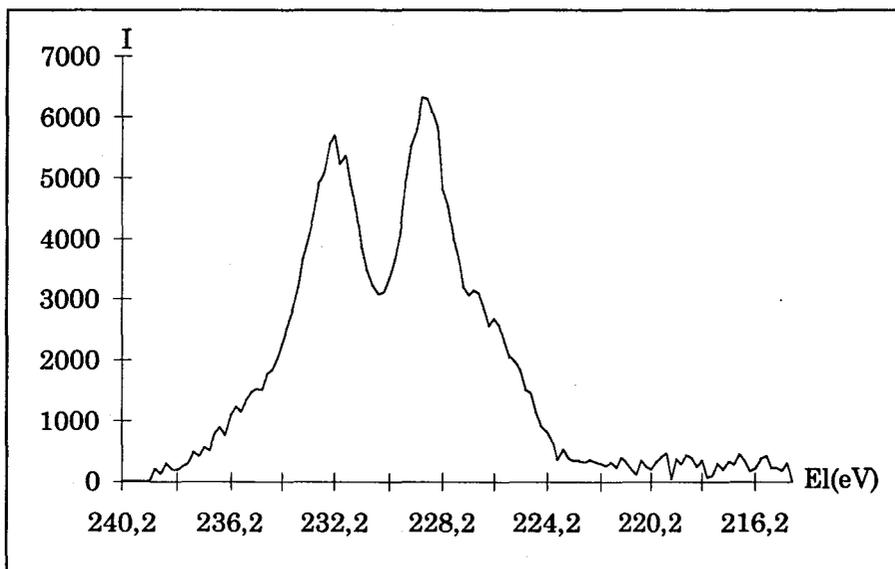


Figure E1 : Spectre SPX de PCO_{3,5}[Com-s]C(N₂) sulfuré

Tøpsøe et al. ont montré, à partir de caractérisations par SPX de composés modèles à base de cobalt, qu'il est possible de caractériser le cobalt en position de décoration de la phase sulfure [1]. Ils montrent en effet que lorsque les différences des énergies de liaison, à savoir $El(Co2p_{3/2})-El(S2p)$ et $El(Co2p_{3/2})-El(Mo3d_{5/2})$, sont respectivement égales à 616,2 et 549,7 eV, l'espèce Co_9S_8 est majoritaire. Pour des valeurs de $El(Co2p_{3/2})-El(S2p)$ et $El(Co2p_{3/2})-El(Mo3d_{5/2})$ respectivement égales à 617 et 550,2 eV, l'entité majoritaire est la phase "CoMoS" (cf A.I.4.).

Le tableau E1 présente les valeurs de ces différences obtenues pour nos catalyseurs sulfurés. On constate que quel que soit le précurseur, la phase CoMoS est la phase majoritaire des catalyseurs étudiés.

Catalyseur sulfuré	$El(Co2p_{3/2}) - El(Mo3d_{5/2})$	$El(Co2p_{3/2}) - El(S2p)$
$Co_{1,5}PMoC(air)$	549,9	616,9
$PCo_{3,5}[Com-s]S$	550,1	617,0
$PCo_{3,5}[Com-s]C(air)$	549,9	616,6
$PCo_{3,5}[Com-s]C(N_2)$	550,0	616,8
$PCo_{2,5}[Com-s]C(N_2)$	549,9	616,7
$PCo_2[Com-a]C(N_2)$	550,3	616,8
$PCo_{3,5}[hyd-a]C(N_2)$	550,1	617,0
$PCo_{3,5}[hyd-s]C(N_2)$	550,2	616,9
$PCo_{5,2}[tga-a]C(N_2)$	550,0	616,9
$PCo_{5,6}[tga-s]C(N_2)$	550,3	616,9
$SiCo_4[hyd-a]C(N_2)$	550,4	617,1

Tableau E1 : Valeurs de $El(Co2p_{3/2}) - El(Mo3d_{5/2})$ et de $El(Co2p_{3/2}) - El(S2p)$ pour les catalyseurs sulfurés

Les valeurs du rapport $I(Mo)/I(Al)$, déduites des spectres SPX et reportées dans le tableau E2, montrent que la bonne dispersion n'est pas modifiée lors de la sulfuration. Les valeurs sont néanmoins inférieures à celles obtenues pour les précurseurs oxydes ; ce phénomène est toujours observé pour les catalyseurs classiques $CoMo/Al_2O_3$.

La déconvolution du pic du molybdène permet d'obtenir le taux de sulfuration des catalyseurs (annexe 4). Les résultats sont représentés dans le tableau E2.

Catalyseur sulfuré	MoS ₂ (%)	MoO ₃ (%)	oxysulfures (%)	I(Mo)/I(Al)
H ₃ PMoC(air)	71	26	3	0,8
Co _{1,5} PMoC(air)	60	28	12	1,0
PCo _{3,5} [Com-s]S	80	13	7	0,6
PCo _{3,5} [Com-s]C(air)	60	28	12	0,7
PCo _{3,5} [Com-s]C(N ₂)	72	25	3	0,9
PCo _{2,5} [Com-s]C(N ₂)	77	14	9	0,8
PCo ₂ [Com-a]C(N ₂)	64	28	8	0,8
PCo _{3,5} [hyd-a]C(N ₂)	82	11	7	0,7
PCo _{3,5} [hyd-s]C(N ₂)	77	13	10	0,8
PCo _{5,2} [tga-a]C(N ₂)	69	25	6	0,8
PCo _{5,6} [tga-s]C(N ₂)	80	13	7	0,6
SiCo ₄ [hyd-a]C(N ₂)	62	14	24	0,8

Tableau E2 : Valeurs du taux de sulfuration et du rapport I(Mo)/I(Al)

On constate que la majorité des catalyseurs est bien sulfurée. Il est à noter que les erreurs sur les valeurs d'intensités et sur les déconvolutions induisent une erreur relative de l'ordre de 20% sur les valeurs du taux de sulfuration. En tenant compte de cette erreur, les différences observées selon les catalyseurs ne sont pas significatives et ne permettent pas de conclure.

E.I.2. Etude par METHR :

Les catalyseurs Co_{1,5}PMoC(air) et PCo_{3,5}[Com-s]C(N₂) sulfurés ont été analysés par microscopie électronique à haute résolution (METHR). Un exemple de cliché est présenté pour chaque échantillon (figures E2 et E3).



Figure E2 : Cliché METHR du catalyseur $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$ sulfuré



Figure E3 : Cliché METHR du catalyseur $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ sulfuré

Les résultats de l'analyse statistique sont reportés sous la forme d'histogrammes de répartition des longueurs de feuillet et du nombre de feuillets (figures E4 à E7).

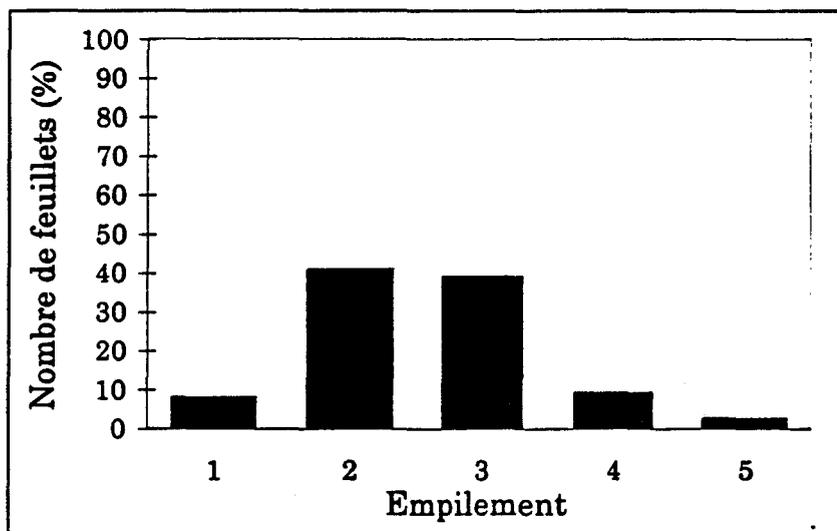


Figure E4 : Nombre de feuillets en fonction de leur empilement pour le catalyseur $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$ sulfuré

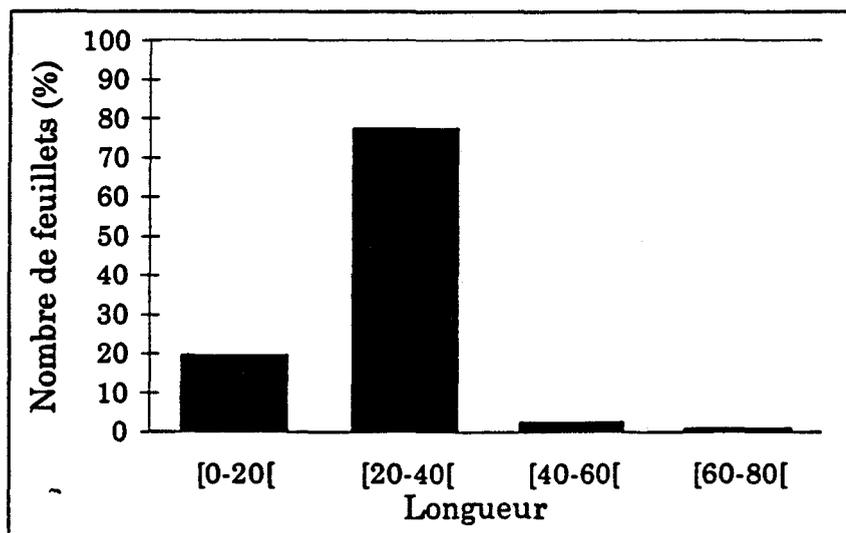


Figure E5 : Nombre de feuillets en fonction de leur longueur exprimée en Å pour le catalyseur $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$ sulfuré

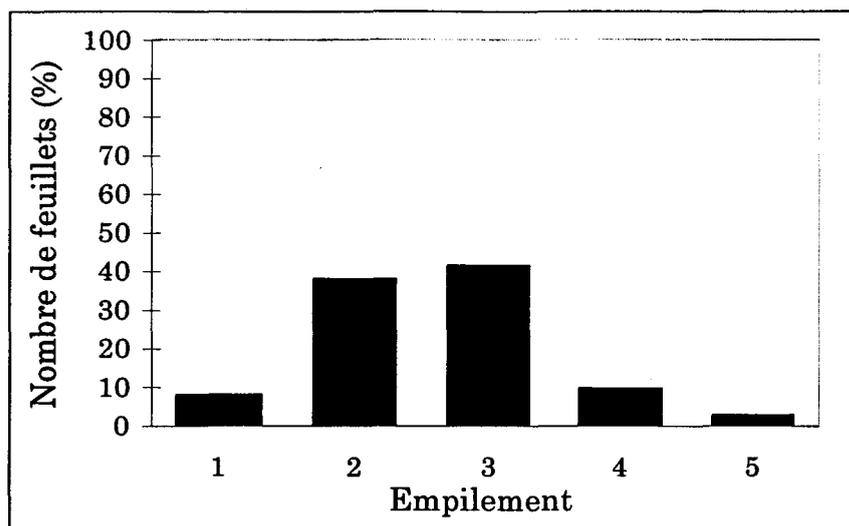


Figure E6 : Nombre de feuillets en fonction de leur empilement pour le catalyseur $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ sulfuré

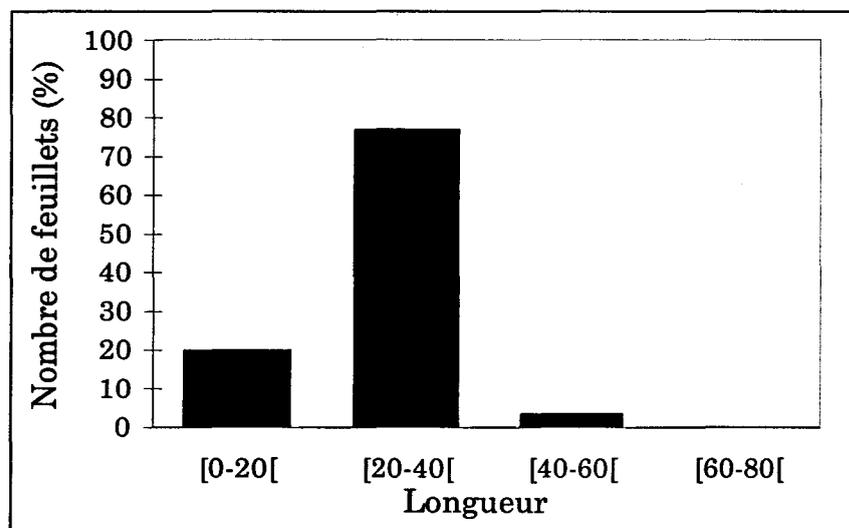


Figure E7 : Nombre de feuillets en fonction de leur longueur exprimée en Å pour le catalyseur $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ sulfuré

Les résultats sont similaires pour les deux catalyseurs sulfurés. La longueur des feuillets est similaire à celle observée pour les catalyseurs classiques (longueur moyenne de 30Å) [2-3]. En revanche, les feuillets de sulfure de molybdène sont fortement empilés ; la majorité des feuillets se trouve regroupée dans des empilements de 2 à 3 feuillets (empilement moyen = 2,7 feuillets). Seul 8 % environ de la totalité des feuillets sont des monofeuillets. Ces résultats diffèrent de ceux observés généralement pour les catalyseurs classiques $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2-3], dont l'empilement moyen est voisin de 1,5. Cette différence n'est due ni à la réduction, ni au taux de cobalt, puisque les

résultats sont identiques pour les catalyseurs $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ et $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$ sulfurés. Il semblerait que ces résultats soient dus au précurseur utilisé (hétéropolyanion) et ils restent pour l'instant non expliqués. Une étude sera entreprise pour confirmer ces résultats.

E.II. Test thiophène :

La procédure du test thiophène est détaillée en **annexe 5**. Les tests sont reproductibles et l'erreur relative sur le taux de conversion est de l'ordre de 5%.

Lorsque la teneur d'imprégnation n'est pas précisée, elle est de 14% en MoO_3 . On note X_{Co} le taux de conversion calculé par mole de cobalt présente par mole de polyanion.

E.II.1. Les hétéropolyanions non réduits :

Les valeurs du taux de conversion du thiophène et celles de l'activité exprimée en moles de thiophène transformées par gramme de catalyseur et par seconde sont reportées dans le **tableau E3**.

Catalyseur	Rapport atomique Co/Mo	Taux de conversion (%)	X_{Co}	Activité $10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$\text{H}_3\text{PMoC}(\text{air})$	0	5	-	1,6
$\text{H}_4\text{SiMoC}(\text{air})$	0	5	-	1,6
$\text{Co}_{1,5}\text{PMoS}$	0,125	11	7,3	3,5
$\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$	0,125	15	10,0	4,8
$\text{Co}_{1,5}\text{SiMoC}(\text{air})$ (1)	0,125	14	9,3	4,5
$\text{Co}_2\text{SiMoC}(\text{air})$	0,17	19	9,5	6,1

Tableau E3 : Taux de conversion des catalyseurs synthétisés à partir des hétéropolyanions non réduits

On constate, en accord avec la littérature [4], que les catalyseurs préparés à partir des hétéropolyanions non réduits sont actifs en hydrodésulfuration du

(1) le catalyseur $\text{Co}_{1,5}\text{SiMoC}(\text{air})$ a été synthétisé pour permettre une comparaison à taux de cobalt constant avec l'hétéropolyanion à base de phosphore $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$.

thiophène. La calcination du catalyseur à 400 °C permet d'ailleurs d'augmenter l'activité. Le sel de cobalt de l'acide silicomolybdique permet d'obtenir un taux de conversion (19 %) supérieur à celui obtenu avec le sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique. Ce gain d'activité est dû au nombre plus élevé d'atomes de cobalt que l'on peut introduire en substitution des acidités de l'hétéropolyanion. Le cobalt a un effet de promotion important : la présence de 1,5 moles de cobalt par mole de polyanion permet de passer d'un taux de conversion du thiophène de 5% à environ 15%. A taux de cobalt constant, les catalyseurs synthétisés à partir des hétéropolyanions non réduits ont une activité semblable, indépendante de la nature de l'atome central (P ou Si).

E.II.2. Les hétéropolyanions réduits :

E.II.2.1. Etude des différents réducteurs :

Dans ce paragraphe, on étudie les catalyseurs séchés ou calcinés sous azote.

E.II.2.1.1. Le cobalt métallique :

Les taux de conversion obtenus avec les catalyseurs synthétisés à partir des hétéropolyanions réduits par le cobalt métallique sont présentés dans le **tableau E4**.

Catalyseur	Rapport atomique Co/Mo	Taux de conversion (%)	X _{Co}	Activité 10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹ .s ⁻¹
PCo _{2,5} [Com-s]S	0,21	20	8	6,4
PCo _{2,5} [Com-s]C(N ₂)	0,21	24	9,6	7,7
PCo ₂ [Com-a]S	0,17	18	9	5,8
PCo ₂ [Com-a]C(N ₂)	0,17	18	9	5,8
PCo _{3,5} [Com-s]S	0,29	19	5,4	6,1
PCo _{3,5} [Com-s]C(N ₂)	0,29	32	9,1	10,2
PCo _{3,5} [Com-a]C(N ₂)	0,29	29	8,3	9,3
SiCo ₂ [Com-a]C(N ₂)	0,17	20	10	6,4
SiCo ₄ [Com-s]C(N ₂)	0,33	30	7,5	9,6

Tableau E4 : Taux de conversion des catalyseurs synthétisés à partir des hétéropolyanions réduits par Co métal

La figure E8 présente le taux de conversion en HDS du thiophène en fonction du rapport atomique Co/Mo. Les catalyseurs étant tous préparés à une teneur de 14% en poids en MoO₃, la courbe représente également le taux de conversion en fonction du nombre de mole de cobalt présent par mole de polyanion (stoechiométrie du composé massique).

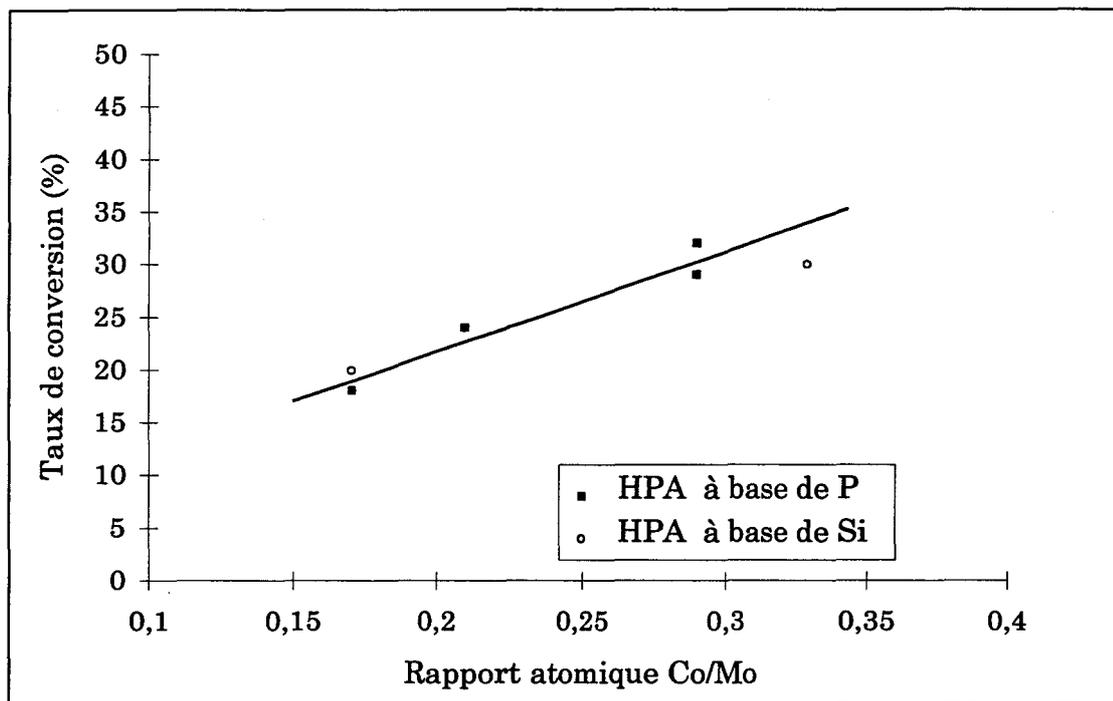


Figure E8 : Taux de conversion en fonction du rapport atomique Co/Mo des catalyseurs synthétisés à partir des hétéropolyanions réduits par Co métal et calcinés sous azote

Il est important de noter que le taux de cobalt est limité par la stoechiométrie bien définie des composés massiques synthétisés (cf chapitre B). On constate que le taux de conversion augmente proportionnellement à la quantité de cobalt introduite (figure E8). Le taux de conversion calculé par mole de cobalt présente par mole de polyanion (X_{Co}) est constant à une valeur voisine de 9 % jusqu'à un rapport atomique Co/Mo = 0,3 (ce qui correspond à un rapport Co/(Co+Mo) = 0,23). D'autre part, sur la majorité des échantillons, la calcination du catalyseur à 400°C (tableau E4) permet d'augmenter l'activité. De plus, les valeurs du taux de conversion obtenues pour les composés à base de silicium sont semblables à celles obtenues pour les composés à base de phosphore.

E.II.2.1.2. Les autres réducteurs :

Nous allons comparer les résultats précédents à ceux obtenus en utilisant l'acide thioglycolique ou l'hydrazine comme réducteur lors de la préparation des solutions d'imprégnation (**tableau E5**).

Rappel : Dans le cas de l'utilisation de l'acide thioglycolique, deux types de synthèses ont été réalisées. La première méthode consiste à apporter un nombre d'atomes de cobalt correspondant à la substitution du nombre d'acidités du polyanion réduit. Elle conduit aux composés n° 3, 5, 9 et 11 (**tableau E5**). La deuxième méthode consiste à substituer par les ions Co^{2+} la totalité des acidités présentes en solution (celles du polyanion réduit et celles de l'acide dithiodiglycolique). Elle conduit aux composés n° 4, 6, 10 et 12 (**tableau E5**), ayant les plus fortes teneurs en cobalt.

n°	Catalyseur	Rapport atomique Co/Mo	Taux de conversion (%)	X _{Co}	Activité $10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
1	PCo _{3,5} [hyd-a]C(N ₂)	0,29	28	8	9,0
2	PCo _{3,5} [hyd-s]C(N ₂)	0,29	25	7,1	8,0
3	PCo _{3,5} [tga-a]C(N ₂)	0,29	26	7,4	8,3
4	PCo _{5,2} [tga-a]C(N ₂)	0,43	32	6,1	10,2
5	PCo _{3,7} [tga-s]C(N ₂)	0,31	25	6,7	8,0
6	PCo _{5,6} [tga-s]C(N ₂)	0,46	29	5,2	9,3
7	SiCo ₄ [hyd-a]C(N ₂)	0,33	34	8,5	10,9
8	SiCo ₄ [hyd-s]C(N ₂)	0,33	31	7,75	9,9
9	SiCo ₄ [tga-a]C(N ₂)	0,33	26	6,5	8,3
10	SiCo ₆ [tga-a]C(N ₂)	0,5	29	4,8	9,3
11	SiCo ₄ [tga-s]C(N ₂)	0,33	25	6,2	8,0
12	SiCo ₆ [tga-s]C(N ₂)	0,5	31	5,2	9,9

Tableau E5 : Taux de conversion des catalyseurs synthétisés à partir des hétéropolyanions réduits par l'hydrazine ou l'acide thioglycolique

A taux de cobalt constant, lorsque l'on utilise l'acide thioglycolique comme réducteur, les valeurs du taux de conversion sont inférieures à celles obtenues

lorsque le réducteur est le cobalt métallique ou l'hydrazine (n°3 comparé à n°1 et à $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$; n° 9 et 11 comparés à n° 7 et 8). Ceci peut s'expliquer par la présence de l'acide dithiodiglycolique dans la solution d'imprégnation. A forte concentration des solutions, l'interaction directe entre les ions Co^{2+} et l'hétéropolyanion se trouve perturbée par la présence de l'acide dithiodiglycolique.

Remarque : Deux moles d'acide dithiodiglycolique étant présentes en solution par mole de polyanion, les valeurs théoriques attendues en pourcentage de soufre et de carbone sur le support séché sont respectivement égales à 1,04 % et à 0,8 %. On retrouve effectivement environ ces valeurs (tableau E6), ce qui montre que l'acide dithiodiglycolique reste globalement présent sur le catalyseur séché. En revanche, cet acide, décomposé à la calcination, conduit à un résidu de coke en quantité très faible (0,3 %) sur le catalyseur calciné. Il n'y a donc pas lieu de corriger les taux de conversion obtenus dans le cas de l'acide thioglycolique, utilisé comme réducteur ; dans les 200 mg de catalyseur pesés pour le test thiophène on a bien 14 % en poids de MoO_3 .

Catalyseur	% S	% C
$\text{PCo}_{5,2}[\text{tga-a}]\text{S}$	0,8	0,8
$\text{PCo}_{5,2}[\text{tga-a}]\text{C}(\text{N}_2)$	0,43	0,3

Tableau E6 : Pourcentages de soufre et de carbone présents sur le catalyseur $\text{PCo}_{5,2}[\text{tga-a}]$ séché et calciné

Nous avons vu précédemment (cf E.II.2.1.1.) que jusqu'à un rapport atomique Co/Mo égal à 0,3, ce qui correspond à un rapport $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ de 0,23, X_{Co} semble stagner à sa valeur maximale. On remarque ici qu'au delà de cette valeur, X_{Co} diminue. Ainsi à partir de 3,5 à 4 atomes de cobalt, les atomes de cobalt ajoutés apportent un gain d'activité plus faible. Or 3,5 et 4 atomes de cobalt sont les valeurs qui correspondent à la substitution totale des acidités de l'hétéropolyanion réduit (respectivement pour P et Si). Il est donc probable que les atomes de cobalt, ajoutés après avoir substitué les protons du composé réduit, se trouvent plus loin du polyanion et une grande partie de ces atomes est vraisemblablement perdue dans le support. Il est donc inutile d'augmenter artificiellement la teneur en cobalt.

D'autre part, les valeurs du taux de conversion (X_{Co}) obtenues pour les composés à base de silicium sont semblables à celles obtenues pour les composés à base de phosphore. Le catalyseur le plus actif synthétisé à partir de l'hétéropolyanion réduit à base de silicium ($\text{SiCo}_4[\text{hyd-a}]\text{C}(\text{N}_2)$) a sensiblement la

même valeur en HDS du thiophène (34 % de conversion) que le catalyseur le plus actif synthétisé à partir de l'hétéropolyanion réduit à base de phosphore ($\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$), ce qui correspond à une valeur de X_{Co} légèrement inférieure.

E.II.2.2. Influence du gaz de calcination :

Il a été montré (cf D.II.2.2.) qu'une calcination sous azote à 400°C conduit à la destruction de l'hétéropolyanion réduit en entités polymolybdates réduites et non réduites, contrairement à la calcination sous air qui entraîne une décomposition totale en oxydes non réduits. La quantité des entités réduites est plus ou moins importante selon le précurseur du molybdène. La présence d'entités isopolymolybdates réduites pourrait donc être un facteur qui influe sur l'activité des catalyseurs. Cependant, la calcination sous air à 400°C donne un taux de conversion globalement semblable à celui obtenu lors d'une calcination sous azote à la même température (tableau E7).

Catalyseur calciné à 400°C	Rapport atomique Co/Mo	Taux de conversion (%)		X_{Co}	
		azote	air	azote	air
$\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$	0,29	32	29	9,1	8,3
$\text{PCo}_{3,5}[\text{hyd-s}]$	0,29	25	26	7,1	7,4
$\text{PCo}_{5,2}[\text{tga-a}]$	0,43	32	30	6,1	5,8
$\text{PCo}_{5,6}[\text{tga-s}]$	0,46	29	27	5,2	4,8
$\text{SiCo}_2[\text{Com-a}]$	0,17	20	18	10	9
$\text{SiCo}_4[\text{Com-s}]$	0,33	30	32	7,5	8
$\text{SiCo}_4[\text{hyd-a}]$	0,33	34	30	8,5	7,5
$\text{SiCo}_4[\text{hyd-s}]$	0,33	31	29	7,75	7,2
$\text{SiCo}_6[\text{tga-a}]$	0,5	29	30	4,8	5
$\text{SiCo}_6[\text{tga-s}]$	0,5	31	28	5,2	4,7

Tableau E7 : Influence du gaz de calcination sur le taux de conversion des catalyseurs

De plus, à taux de cobalt identique, les valeurs du taux de conversion obtenues pour les composés à base de silicium sont semblables à celles obtenues pour les composés à base de phosphore. Or l'étude du précurseur oxyde (cf **chapitre D**) a montré que les hétéropolyanions à base de phosphore sont majoritairement préservés lors de l'imprégnation en composé IV β alors que les hétéropolyanions à base de silicium se réoxydent en l'espèce I α sur le support. D'autre part, le taux de conversion, calculé par mole de cobalt présente par mole de polyanion (X_{Co}), obtenu avec le catalyseur $PCo_{3,5}[Com-s]C(N_2)$ n'est pas supérieur à celui obtenu avec le catalyseur $Co_{1,5}PMoC(air)$. Or les entités isopolymolybdates réduites ne sont pas présentes sur ce dernier solide.

Compte tenu de ces observations, la présence d'une fraction d'entités réduites ne semble donc pas être un facteur déterminant pour l'activité des catalyseurs. L'effet principal attribuable à la réduction de l'hétéropolyanion est d'augmenter le rapport atomique Co/Mo.

E.II.2.3. Etude à différents taux d'imprégnation en MoO_3 :

Des essais de préparation de solides à teneur plus élevée en hétéropolyanion ont été effectués. L'étude a été réalisée pour le précurseur $PCo_{3,5}[Com-s]C(N_2)$. Les solides ont été testés en HDS du thiophène (**tableau E8**).

% MoO_3	Taux de conversion (%)	Activité $10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
14	32	10,2
20	37	11,8
30	30	9,6
(20 + 10) ⁽²⁾	32	10,2

Tableau E8 : Taux de conversion du catalyseur $PCo_{3,5}[Com-s]C(N_2)$ pour différents taux d'imprégnation

Une imprégnation à 20% en MoO_3 induit une augmentation du taux de conversion du catalyseur. En revanche, une imprégnation à un taux de 30% en

⁽²⁾ Le catalyseur noté (20 + 10) est réalisé par une double imprégnation. On réalise d'abord une imprégnation à 20% en MoO_3 ; le catalyseur est ensuite séché et calciné à 400°C sous azote. Ce catalyseur calciné est ensuite réimprégné à une teneur de 10% en MoO_3 puis de nouveau séché et calciné.

une seule ou deux étapes conduit à un taux de conversion similaire à celui obtenu pour une imprégnation à 14% en MoO₃.

La dispersion des espèces sur le support a été étudiée par SPX pour les catalyseurs préparés à différentes teneurs en MoO₃. Nous avons utilisé le modèle de Kerkhof et Moulijn (tableau E9).

% MoO ₃	I(Mo)/I(Al) expérimental	I(Mo)/I(Al) modèle
14	0,8	0,9
20	1,4	1,3
30	2,3	1,9
(20 + 10)	2,2	1,9

Tableau E9 : Comparaison du rapport I(Mo)/I(Al) obtenu expérimentalement par SPX et donné par le modèle de Kerkhof et Moulijn, pour le catalyseur PC_{0,5}[Com-s]C(N₂)

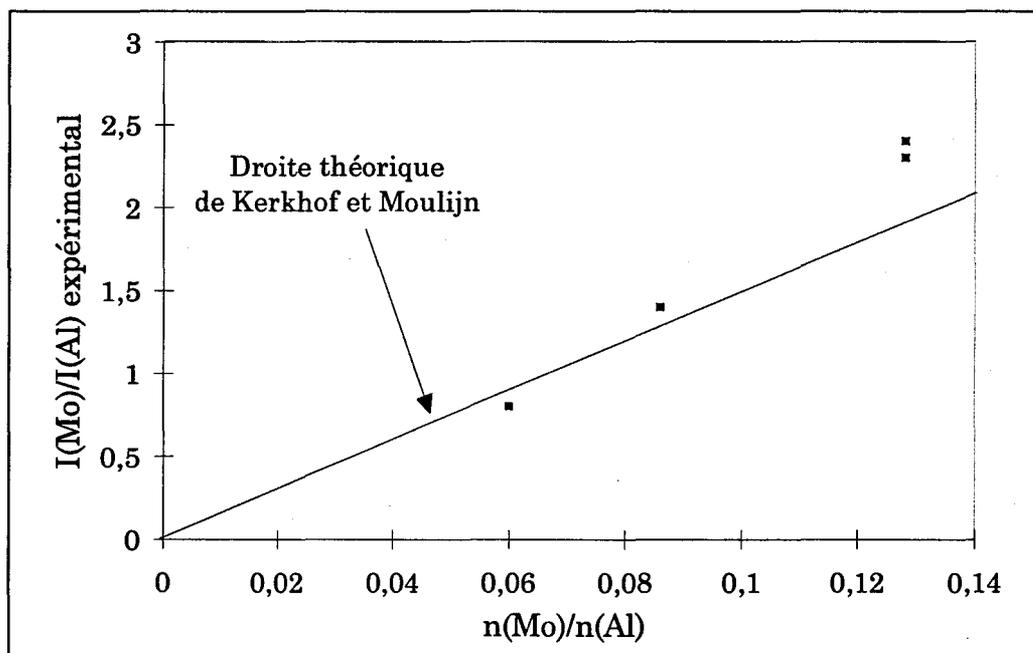


Figure E9 : Valeurs du rapport I(Mo)/I(Al) expérimental en fonction de n(Mo)/n(Al)

A un taux d'imprégnation de 20 % en MoO₃, la bonne dispersion des espèces en monocouche sur l'alumine est conservée. En revanche, pour un taux

d'imprégnation de 30 % et quelle que soit la méthode d'imprégnation (en une ou deux étapes) on se trouve au dessus de la droite de bonne dispersion (**figure E9**). D'après le modèle de Kerkhof et Moulijn (**annexe 1**) il y a mauvaise pénétration de la solution dans les pores du support et "enrobage" des pores, ce qui explique que l'activité du catalyseur n'augmente plus.

E.II.2.4. Conclusion :

La calcination à 400°C permet d'augmenter l'activité des catalyseurs. A cette température, la calcination sous air donne un taux de conversion globalement semblable à celui obtenu pour des solides calcinés sous azote. Le meilleur résultat est obtenu avec le cobalt métallique. L'acide thioglycolique est le réducteur qui conduit aux moins bons résultats. Les atomes de cobalt ajoutés après substitution des acidités de l'hétéropolyanion réduits augmentent peu le taux de conversion. Il est donc inutile d'augmenter artificiellement la teneur en cobalt.

E.II.3. Influence de la sulfuration :

La sulfuration s'effectue à 400°C. La durée du palier à cette température est toujours prise égale à 2 heures.

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres de la sulfuration sur l'activité. Les conditions opératoires étudiées sont les suivantes :

- la proportion de H₂S dans le mélange gazeux H₂S/H₂
- le profil de montée en température

Les essais réalisés sont reportés dans le **tableau E10**.

nom	% H ₂ S	vitesse de montée en température (°C/h)	palier de température avant 400°C
A	10	360	-
B	10	180	-
C	10	720	-
D	10	220	1h à 220°C
E	50	360	-

Tableau E10 : Etude des paramètres de la sulfuration

Les catalyseurs choisis pour étudier ces divers paramètres sont :

- $\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$: catalyseur obtenu à partir d'un hétéropolyanion non réduit
- $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$: catalyseur ayant la meilleure activité parmi ceux synthétisés à partir d'un hétéropolyanion réduit à base de P
- $\text{SiCo}_4[\text{hyd-a}]\text{C}(\text{N}_2)$: catalyseur ayant la meilleure activité parmi ceux synthétisés à partir d'un hétéropolyanion réduit à base de Si

Les catalyseurs ainsi obtenus ont été caractérisés par SPX (tableau E11). Quelle que soit la méthode de sulfuration, la dispersion est la même et la phase majoritaire, caractérisée par les écarts $[\text{El}(\text{Co}2\text{p}_{3/2}) - \text{El}(\text{Mo}3\text{d}_{5/2})]$ et $[\text{El}(\text{Co}2\text{p}_{3/2}) - \text{El}(\text{S}2\text{p})]$, est la phase CoMoS .

Composé et type de sulfuration	$\text{El}(\text{Co}2\text{p}_{3/2}) - \text{El}(\text{Mo}3\text{d}_{5/2})$	$\text{El}(\text{Co}2\text{p}_{3/2}) - \text{El}(\text{S}2\text{p})$	$\text{I}(\text{Mo})/\text{I}(\text{Al})$
$\text{Co}_{1,5}\text{PMoC}(\text{air})$			
A	549,9	616,9	1,0
D	549,8	616,8	0,8
E	550,6	617,2	0,8
$\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$			
A	550,0	616,8	0,9
B	550,0	616,8	0,6
C	550,0	616,6	0,7
D	549,8	616,8	0,7
E	550,6	617,0	0,6
$\text{SiCo}_4[\text{hyd-a}]\text{C}(\text{N}_2)$			
A	550,4	617,1	0,8
D	550,4	617,0	0,8
E	550,4	617,0	⁽³⁾

Tableau E11 : Comparaison par SPX des différentes méthodes de sulfuration

⁽³⁾ La déconvolution du spectre du molybdène est impossible. La méthode de sulfuration E est trop mauvaise dans ce cas.

Le tableau E12 présente les taux de sulfuration des catalyseurs observés pour ces différentes méthodes de sulfuration ainsi que le pourcentage de conversion du thiophène.

Dans le cas de l'hétéropolyanion non réduit, les différentes méthodes de sulfuration ont peu d'influence sur les résultats de test en conversion du thiophène, même si les taux de sulfuration diffèrent. La sulfuration par palier (D) donne cependant un meilleur taux de sulfuration du catalyseur.

Dans le cas des hétéropolyanions réduits, on remarque que les catalyseurs à base de silicium sont moins bien sulfurés que les catalyseurs à base de phosphore, quelle que soit la méthode de sulfuration utilisée.

Les méthodes de sulfuration D et E donnent des résultats en hydrodésulfuration du thiophène inférieurs à ceux obtenus en utilisant la méthode classique A. Dans le cas des hétéropolyanions réduits à base de P, les méthodes de sulfuration B et C ne modifient ni les taux de sulfuration ni les pourcentages de conversion du thiophène.

Composé et type de sulfuration	MoS ₂ (%)	MoO ₃ (%)	oxysulfures (%)	conversion (%)
Co _{1,5} PMoC(air)				
A	60	28	12	15
D	92	5	3	16
E	76	13	11	15
PCo _{3,5} [Com-s]C(N ₂)				
A	72	25	3	32
B	84	7	9	29
C	85	10	5	30
D	77	13	10	23
E	82	7	11	25
SiCo ₄ [hyd-a]C(N ₂)				
A	62	14	24	34
D	57	19	24	28
E	(3)	(3)	(3)	26

Tableau E12 : Taux de sulfuration et résultats en HDS du thiophène : comparaison des différentes méthodes de sulfuration

⁽³⁾ La déconvolution du spectre du molybdène est impossible. La méthode de sulfuration E est trop mauvaise dans ce cas.

La méthode de sulfuration (mélange H₂S/H₂ à 10%, montée en 360°C/h) classiquement utilisée en laboratoire pour le test en HDS du thiophène des catalyseurs conventionnels permet d'obtenir une bonne sulfuration (taux de sulfuration compris entre 70 à 80% pour la majorité des échantillons) et les catalyseurs les plus actifs en HDS du thiophène.

E.III. Conclusion :

Les hétéropolyanions préparés dans ce travail sont actifs en HDS du thiophène. La réduction permet d'introduire plus de cobalt en substitution des acidités de l'hétéropolyanion et ainsi d'augmenter le rapport atomique Co/(Co+Mo). On obtient alors des catalyseurs plus actifs. Cependant, les atomes de cobalt rajoutés ensuite en excès par rapport à la stoechiométrie du composé réduit sont moins actifs. Il est probable qu'une grande partie de ces atomes soit perdue dans le support. Il semble en outre que la présence des entités réduites ne soit pas un facteur déterminant pour l'activité des catalyseurs. D'autre part, l'étude METHR a montré que l'utilisation des hétéropolyanions permet d'obtenir un catalyseur ayant une phase active constituée de feuillets de molybdène très empilés (empilement moyen = 2,7 feuillets).

Références bibliographiques du chapitre E

- [1] I. Alstrup, I. Chorkendoff, R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, *J. Catal.*, 77 (1982), 397.
- [2] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal.*, 147 (1994), 123.
- [3] P. Blanchard, Thèse de doctorat 3^{em} cycle, Lille, (1995).
- [4] A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova, D. Shopov, T. Yrieva, *Proc. 6th Int. Symp. Heterogeneous Catalysis, Sofia, Part1* (1987), 503.

Chapitre F :

HETEROPOLYANIONS DU TYPE XYMo₁₁

Chapitre F : HETEROPOLYANIONS DU TYPE XYMo₁₁

Nous avons montré qu'une étape de réduction de l'hétéropolyanion à structure de Keggin permettait d'augmenter le rapport Co/Mo et d'obtenir des entités stables dans une plus large gamme de pH. Il est également possible d'augmenter ce rapport Co/Mo en insérant un atome de cobalt en substitution d'un atome de molybdène ; le degré d'oxydation du molybdène (Mo^{VI}) est alors préservé. L'étude est réalisée à partir des sels d'ammonium de ces hétéropolyanions monosubstitués. Les composés sont préparés à un taux de cobalt élevé, proche de celui utilisé dans les préparations classiques (Co/Mo \approx 0,4).

F.I. Synthèses d'HPA substitués par un métal bivalent :

F.I.1. Synthèses de XYMo₁₁O₄₀H₂(NH₄)₆ [1] **X = P, Si (z = 1,2) ; Y = Co, Ni, Cu**

F.I.1.1. Synthèse de SiCoMo₁₁O₄₀H₂(NH₄)₆, x H₂O :

Une solution d'heptamolybdate d'ammonium, maintenue à 70°C, est acidifiée par de l'acide acétique pur. On ajoute ensuite goutte à goutte une solution comprenant du silicate de sodium, de l'acide sulfurique et du sulfate de cobalt. La solution est préparée en mélangeant les composés dans l'ordre ci-dessus indiqué. Le pH de la solution doit être compris entre 4 et 5 (si le pH est inférieur, on risque de former l'ion SiMo₁₂O₄₀⁴⁻). On maintient alors la solution 30 minutes à 70°C. La couleur de la solution est marron. On refroidit la solution dans un bain de glace. Quand la solution est à 0°C, on ajoute progressivement du nitrate d'ammonium solide. On laisse la solution sous agitation. Il y a précipitation du sel SiCoMo₁₁O₄₀H₂(NH₄)₆. On filtre alors le produit sur fritté et le solide recueilli est séché sur papier filtre. Le solide ainsi synthétisé est conservé à 0°C.

F.I.1.2. Synthèses de PYMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O :

F.I.1.2.1. Synthèse de PCoMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O :

Une solution d'heptamolybdate d'ammonium est refroidie dans un bain de glace. Quand la solution est à 0°C, on ajoute goutte à goutte une solution comprenant de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique et du sulfate de cobalt. La solution est préparée en mélangeant les composés dans l'ordre indiqué ci-dessus. Le pH de la solution est compris entre 4 et 5. La solution est toujours maintenue à 0°C. On ajoute alors du nitrate d'ammonium et le sel PCoMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆ de couleur marron précipite. Après filtration, le solide recueilli est séché sur filtre et conservé à 0°C.

F.I.1.2.2. Synthèse de PNiMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O :

La synthèse est la même que précédemment en remplaçant le sulfate de cobalt par le sulfate de nickel. Le solide recueilli est jaune.

F.I.1.2.3. Synthèse de PCuMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆, x H₂O :

La méthode de synthèse reste la même en remplaçant le sulfate de cobalt par le sulfate de cuivre. Le solide recueilli est jaune.

La synthèse de PCuMo₁₁O₄₀H(NH₄)₆ ne présente pas d'intérêt industriel pour les catalyseurs d'hydrotraitement, le cuivre n'étant pas un bon promoteur pour les réactions d'hydrodésulfuration [2]. La synthèse est effectuée pour comparer l'effet de la nature du substituant (Co, Ni et Cu) sur la structure de l'hétéropolyanion.

F.I.2. Substitution des ions NH₄⁺ par les ions Co²⁺ :

Les ions NH₄⁺ sont substitués par des ions Co²⁺ afin de synthétiser des hétéropolyanions ayant un rapport atomique Co/Mo plus important et égal à 0,36. La substitution permettra en outre de synthétiser des hétéropolyanions mixtes avec Co et Ni.

La substitution directe de l'ion ammonium par l'ion cobalt ne peut être obtenue que s'il est possible de mettre en présence le sel d'ammonium de l'hétéropolyanion avec un sel de cobalt soluble, dont l'anion forme un précipité avec NH₄⁺. L'efficacité de la substitution dépend alors des solubilités relatives du

sel de cobalt et du sel d'ammonium à éliminer. L'optimum est attendu pour un précurseur de cobalt très soluble et un sel d'ammonium insoluble.

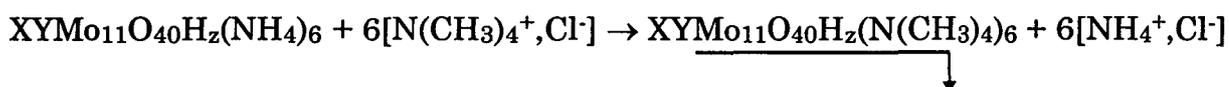
L'utilisation du perchlorate de cobalt est envisageable car ce composé présente l'avantage d'être très soluble dans l'eau (100g/100ml à 0°C [3]). Il présente cependant un inconvénient puisque le perchlorate d'ammonium demeure un peu soluble (10g/100ml à 0°C [3]). Tout le perchlorate de cobalt ajouté en solution ne précipitera donc pas sous forme de perchlorate d'ammonium et la totalité des ions NH₄⁺ ne sera pas remplacée par des ions Co²⁺, en position de contre-ion du polyanion. La synthèse est donc réalisée en deux étapes. Les ions ammonium de l'hétéropolyanion sont d'abord substitués par les ions tétraméthylammonium puis ces ions sont remplacés par les ions Co²⁺. Le perchlorate de tétraméthylammonium insoluble précipite en solution.

Ainsi la substitution est réalisée de la façon suivante :

- **Echange ionique de NH₄⁺ par les cations N(CH₃)₄⁺ :**

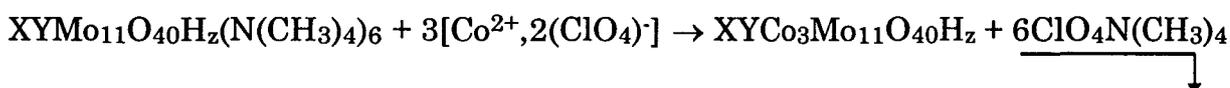
Les ions ammonium de l'hétéropolyanion sont d'abord substitués par les ions tétraméthylammonium. On utilise pour cela le chlorure de tétraméthylammonium, qui est très soluble dans l'eau. Une solution concentrée contenant [N(CH₃)₄⁺,Cl⁻] est versée rapidement sous agitation sur le sel d'ammonium de l'hétéropolyanion solide. Le composé XYMo₁₁O₄₀H_z(N(CH₃)₄)₆ précipite et [NH₄⁺,Cl⁻] reste en solution. On filtre le mélange et on récupère le précipité.

La réaction formelle est la suivante :



- **Substitution des N(CH₃)₄⁺ par des Co²⁺ :**

On utilise le perchlorate de cobalt, très soluble dans l'eau pour substituer les ions tétraméthylammonium par les ions cobalt. Le perchlorate de tétraméthylammonium insoluble précipite totalement. On récupère le polyanion en solution. La réaction formelle est la suivante :



Les composés préparés en solution ont pour formule stoechiométrique :
PCo₄Mo₁₁O₄₀H, SiCo₄Mo₁₁O₄₀H₂, PNiCo₃Mo₁₁O₄₀H.

Par la suite, la nomenclature adoptée pour les hétéropolyanions de cette série est la suivante :

- XYMo₁₁O₄₀H_z(NH₄)₆ notés XYMo₁₁A
- XYMo₁₁O₄₀H_z(N(CH₃)₄)₆ notés XYMo₁₁TMA
- XYCo₃Mo₁₁O₄₀H_z notés XYCo₃Mo₁₁ si Y≠Co
XCo₄Mo₁₁ si Y=Co

F.II. Caractérisations des composés :

F.II.1. Etude des sels d'ammonium :

F.II.1.1. Etude des composés massiques :

Les composés sont étudiés par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie Raman. La figure F1 rappelle la structure de Keggin (isomère α) et la notation des différents atomes d'oxygène.

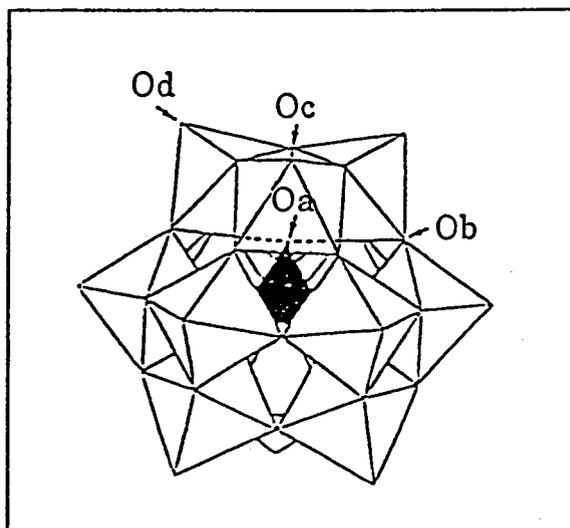


Figure F1 : Représentation de la structure de Keggin (isomère α)

Les spectres infrarouge et Raman des sels d'ammonium des hétéropolyanions sont représentés respectivement figures F2 et F3 et les nombres d'onde correspondant ainsi que leur attribution sont reportés dans le tableau F1. Les sels d'ammonium des hétéropolyanions monosubstitués du type $XYMo_{11}A$ sont étudiés par comparaison aux hétéropolyanions de la série 12 XMo_{12} (cf B.I.2.2.) [4] et aux sels d'ammonium des composés lacunaires [5] (notés $XMo_{11}A$).

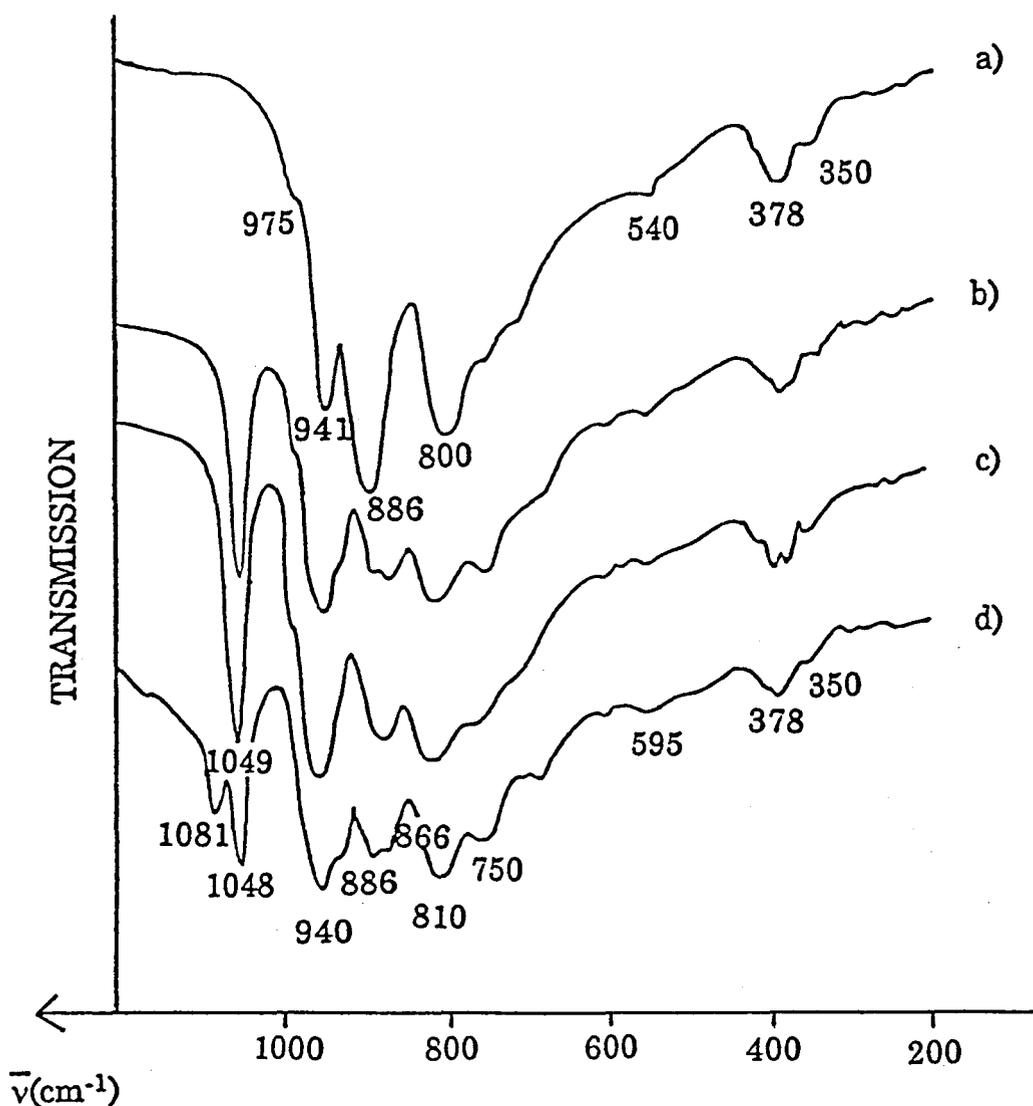


Figure F2 : Spectres IR de : a) SiCoMo₁₁A, b) PCoMo₁₁A, c) PNiMo₁₁A, d) PCuMo₁₁A

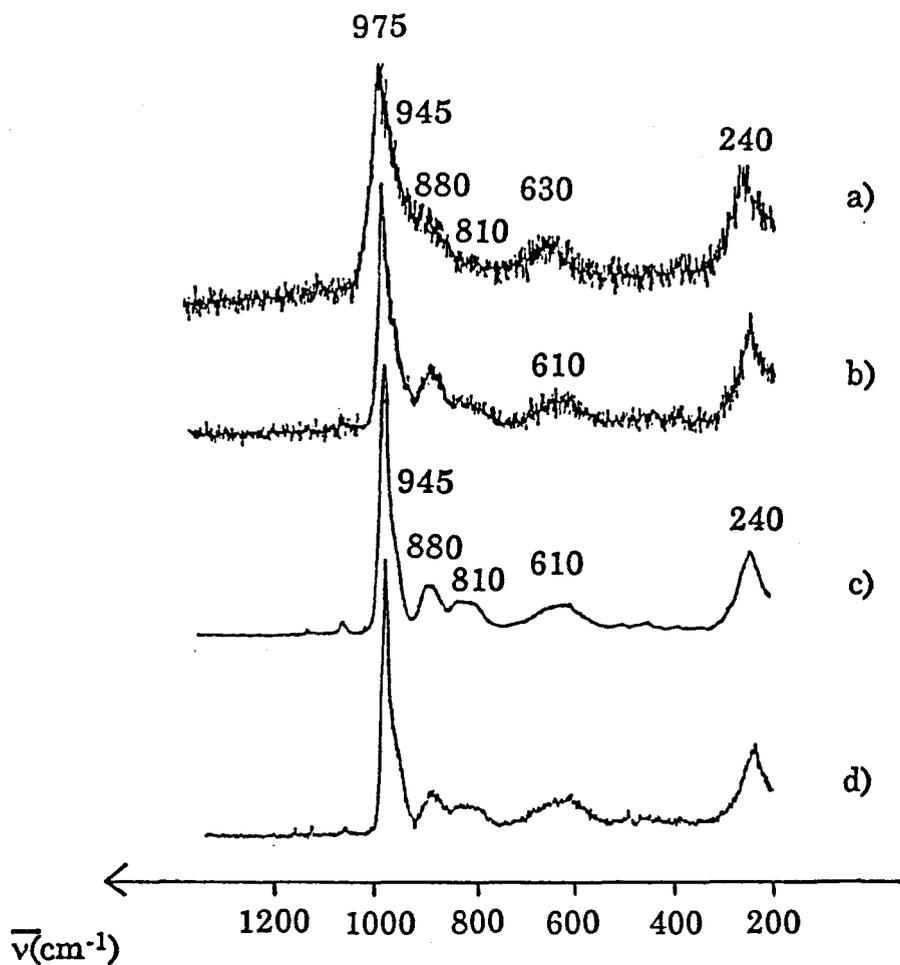


Figure F3 : Spectres Raman de : a) $\text{SiCoMo}_{11}\text{A}$, b) $\text{PCoMo}_{11}\text{A}$,
c) $\text{PNiMo}_{11}\text{A}$, d) $\text{PCuMo}_{11}\text{A}$

PMo ₁₂	PMo ₁₁ A lacunaire (+)	PYMo ₁₁ A	SiMo ₁₂	SiMo ₁₁ A lacunaire (+)	SiCoMo ₁₁ A	attribution
1064	1060- 1010	1049 (*)	-	-	-	ν_{as} P-Oa IR
-	-	-	992	975	975	ν_s Mo-Od IR
998	-	975	987	-	975	ν_s Mo-Od R
961	930-900	940	954	930-910	941	ν_{as} Mo-Od IR
977	-	945	968	-	945	ν_{as} Mo-Od R
-	-	-	905	870	886	ν_{as} Si-Oa IR
-	-	-	904	-	-	ν_{as} Si-Oa R
865	860	886-866	860	830	-	ν Mo-O-Mo IR
780	790-742	810-750	780	740	800	
910	-	880-810	-	-	880-810	ν Mo-O-Mo R
607	-	610	625	-	630	
593	600	595	-	-	-	δ O-P-O IR
-	-	-	540	535	540	δ O-Si-O
-	520	-	-	510	-	et
370	370	378	370	360	378	δ Mo-O-Mo
340	330	350	340	335	350	IR
251	-	240	251	-	240	ν_s Mo-Oa R

Tableau F1 : Bandes de vibration ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}) des spectres infrarouge (IR) et Raman (R)

(*) 1081 et 1048 dans le cas de PCuMo₁₁A

(+) les valeurs sont issues de [5]

C. Rocchiccioli-Deltcheff et al. ont étudiés les **composés lacunaires** [5]. Ces auteurs ont montré que l'abaissement de symétrie, de Td dans le cas de XMo₁₂ à Cs dans le cas des composés lacunaires, conduit à un élargissement et à un glissement des bandes infrarouge caractéristiques des modes d'élongation des liaisons Mo-Od et des ponts Mo-O-Mo vers les bas nombres d'onde. Cette diminution est attribuable à un affaiblissement de la cohésion de l'anion selon la littérature [4-5]. La stabilité de l'édifice anionique diminue. Dans le cas de l'hétéropolyanion lacunaire à base de Si, on observe une seule bande large à 740 cm^{-1} pour les liaisons de ponts Mo-Oc-Mo. On observe également dans cette région le mode d'élongation du tétraèdre SiO₄ (870 cm^{-1}). Par ailleurs, dans le cas

de PMo₁₁A, les vibrations du tétraèdre PO₄ sont nettement séparées des autres modes de vibrations, ce qui permet d'observer l'éclatement en deux composantes de ce mode de vibration à 1060 et 1010 cm⁻¹. Cet éclatement est dû à l'abaissement de symétrie du tétraèdre.

Les spectres infrarouge et Raman des **dérivés substitués** montrent que la structure de Keggin est préservée. Par spectroscopie infrarouge, on remarque que la bande correspondant à la vibration de la liaison Si-Oa est très élargie et est observée à une fréquence de 886 cm⁻¹, valeur intermédiaire entre celle de SiMo₁₁A (870 cm⁻¹) et celle de SiMo₁₂ (905 cm⁻¹). Cette bande masque la bande ν_{as} Mo-Ob-Mo présente à 830 cm⁻¹ dans SiMo₁₁A et à 860 cm⁻¹ dans SiMo₁₂. L'addition d'un cation dans la cavité libre du composé lacunaire induit ainsi une augmentation des fréquences de vibration des ponts. Cette augmentation par rapport au composé lacunaire montre qu'il y a un renforcement de la cohésion de l'anion. Les spectres de PYMo₁₁A (Y = Co, Ni, Cu) sont similaires, excepté pour la bande P-Oa. En effet, pour PCuMo₁₁A, on constate que la bande P-O éclate en deux bandes de vibrations élevées. Ceci peut s'expliquer par la déformation du tétraèdre PO₄, due à une distorsion de l'octaèdre CuO₆. L'éclatement de la bande P-Oa n'est plus observée dans le cas de Co et de Ni. D'autre part, les vibrations des liaisons Y-O attendues à basse fréquence ne sont pas observées (présence d'un seul atome Y pour 11 atomes Mo).

L'étude réalisée par spectroscopie infrarouge et Raman montre que les sels d'ammonium de l'hétéropolyanion monosubstitué (XYMo₁₁A) conservent la structure de Keggin.

F.II.1.2. Etude des composés en solution :

La **figure F4** présente les spectres RMN du ³¹P pour une concentration du polyanion en solution de 0,14 M.

Du fait du paramagnétisme des éléments Co²⁺ ou Ni²⁺, présents dans la structure de Keggin, les pics RMN sont observés à 538 et 668 ppm respectivement pour le nickel et le cobalt. Cet effet paramagnétique se manifeste à travers une liaison du type P-Oa-Co ou P-Oa-Ni. Or La liaison P-Oa est courte, tandis que les liaisons Oa-Co et Oa-Ni sont longues. Ceci explique l'observation d'un signal, qui devrait être absent si le recouvrement était fort. Lorsque la concentration de la solution varie, on n'observe pas de glissement de ce pic (**figure F5**) ; le cobalt est inclus dans la structure.

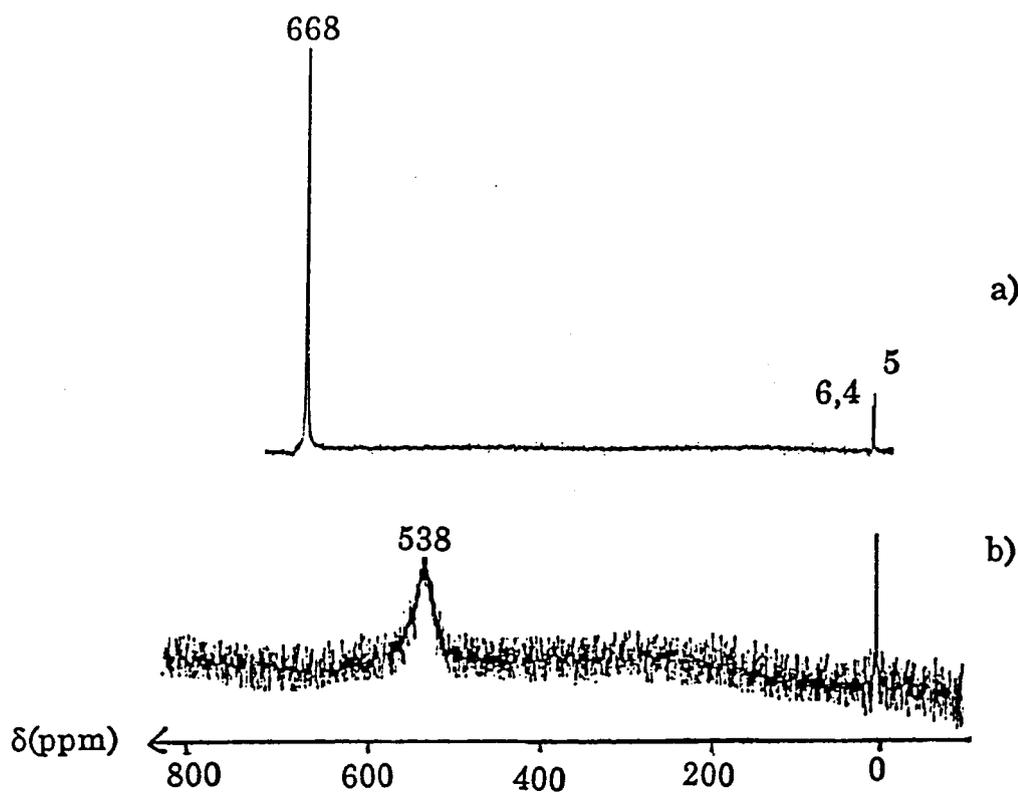


Figure F4 : Spectres RMN de ^{31}P à $C = 0,14 \text{ M}$ de :
a) $\text{PCoMo}_{11}\text{A}$, b) $\text{PNiMo}_{11}\text{A}$

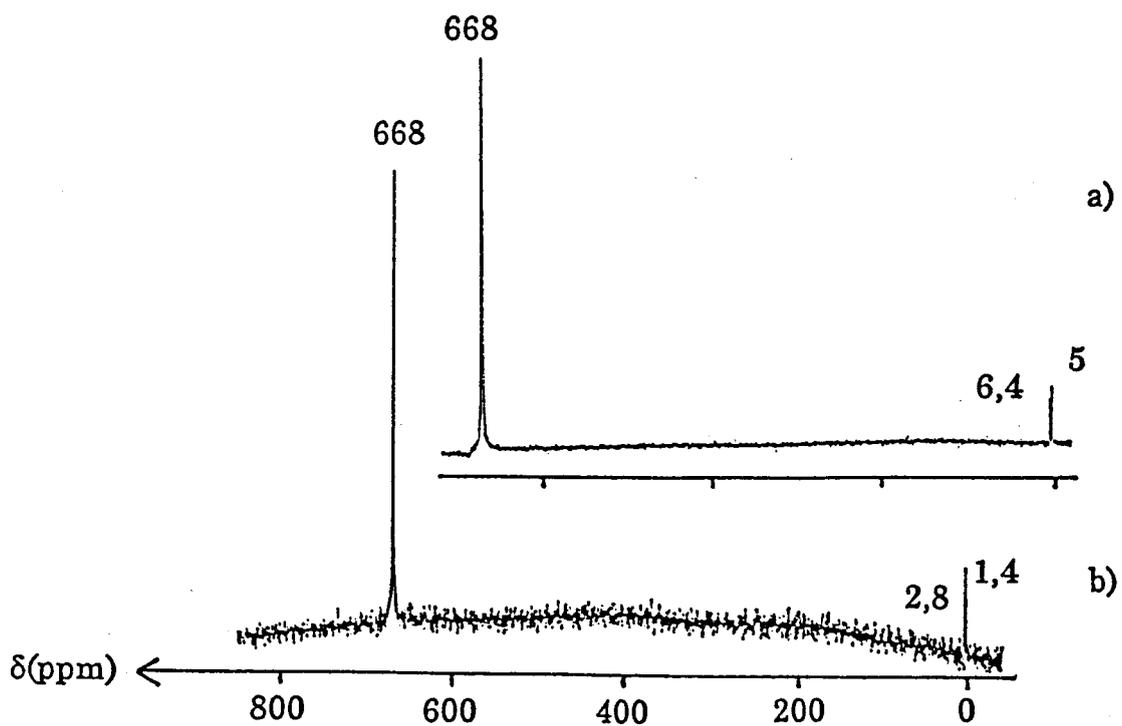


Figure F5 : Spectres RMN de ^{31}P de $\text{PCoMo}_{11}\text{A}$ pour une concentration de :
a) $C = 0,14 \text{ M}$, b) $C = 0,05 \text{ M}$

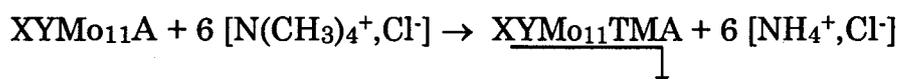
On observe aussi sur chaque spectre la présence de deux pics de faible intensité autour de 0 ppm, dont la position varie avec la concentration de la solution. L'écart entre les deux pics reste constant égal à 1,4 ppm, ce qui indique que ces raies sont dues à des impuretés identiques quelle que soit la concentration. Elles sont soumises à une influence paramagnétique due au cobalt intrapolyanionique et donc dépendante de la concentration en hétéropolyanion. Ces pics peuvent correspondre à la présence d'ions phosphates libres en solution, issus d'une faible décomposition de l'hétéropolyanion, et à la présence de l'ion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, le cobalt étant sorti de la structure du polyanion.

Ainsi, les synthèses réalisées ont bien permis le positionnement d'un atome métallique à la place d'un molybdène à l'intérieur de la structure de Keggin, qui est par ailleurs préservée.

F.II.2. Validation de la synthèse des sels de cobalt :

F.II.2.1. Etude de la première substitution :

On rappelle que la première substitution consiste en un échange ionique des ions NH_4^+ par les cations $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ selon la réaction :



Le spectre infrarouge de $\text{ClO}_4(\text{TMA})$ est représenté **figure F6**. Les principales bandes caractéristiques du cation $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ apparaissent autour de $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (1490 , 1450 et 1415 cm^{-1}). Les bandes caractéristiques de l'ion ClO_4^- se situent à 1080 , 940 et 620 cm^{-1} .

Le spectre de $\text{PCoMo}_{11}\text{TMA}$ est représenté sur la **figure F7**. On observe les bandes caractéristiques de l'ion $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ et on n'observe plus celle de NH_4^+ à 1400 cm^{-1} [6], ce qui montre que l'échange est total. D'autre part, le composé ne contient pas d'ion perchlorate. On retrouve les bandes caractéristiques de l'ion $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$. La structure initiale de $\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{40}\text{H}^{6-}$ est donc préservée au cours de la substitution des ions ammonium par les ions tétraméthylammonium. Des résultats similaires sont obtenus avec les autres composés.

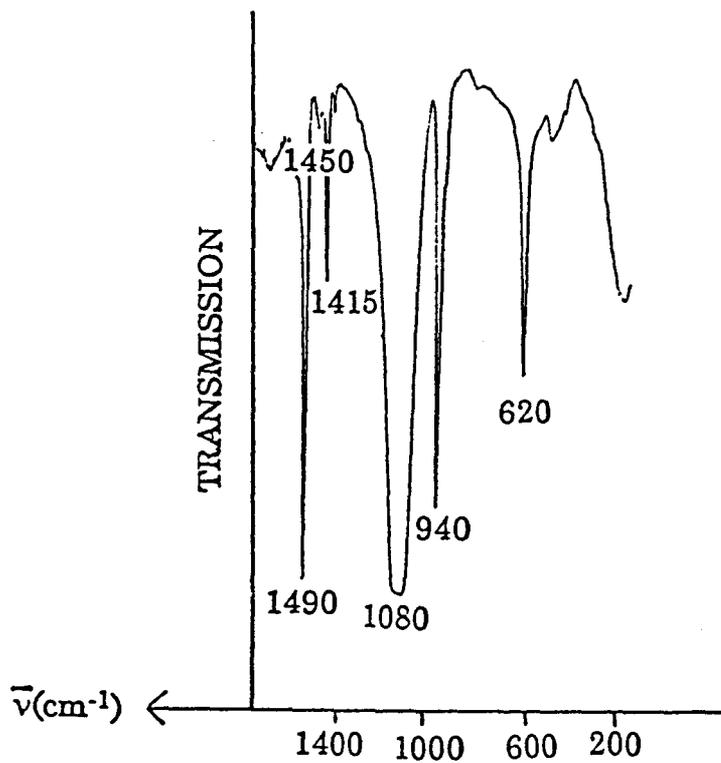


Figure F6 : Spectres IR de $ClO_4(TMA)$

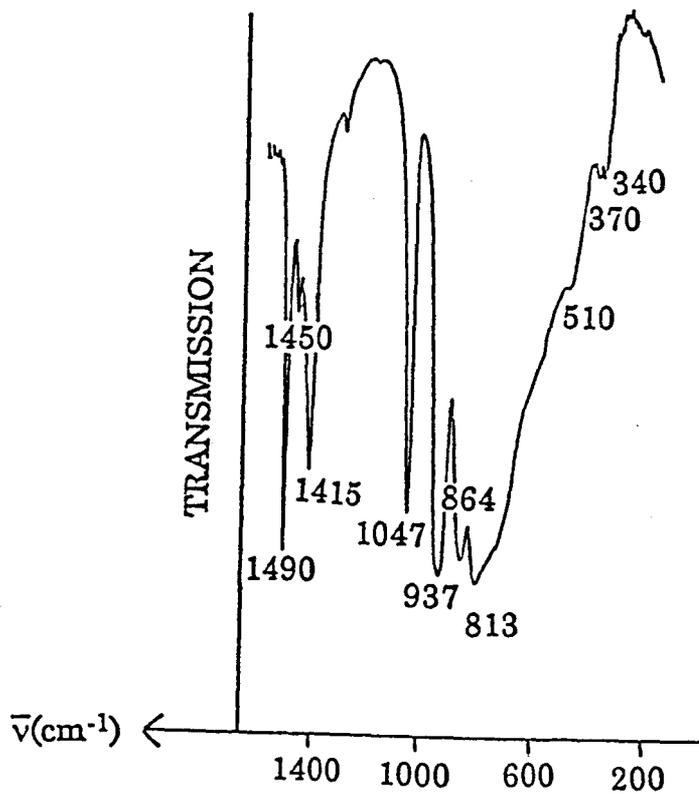


Figure F7 : Spectre IR de $PCoMo_{11}TMA$

L'étude par spectroscopie Raman (figure F8) confirme la préservation de l'entité $XYMo_{11}O_{40}Hz^{6-}$ lors de l'échange.

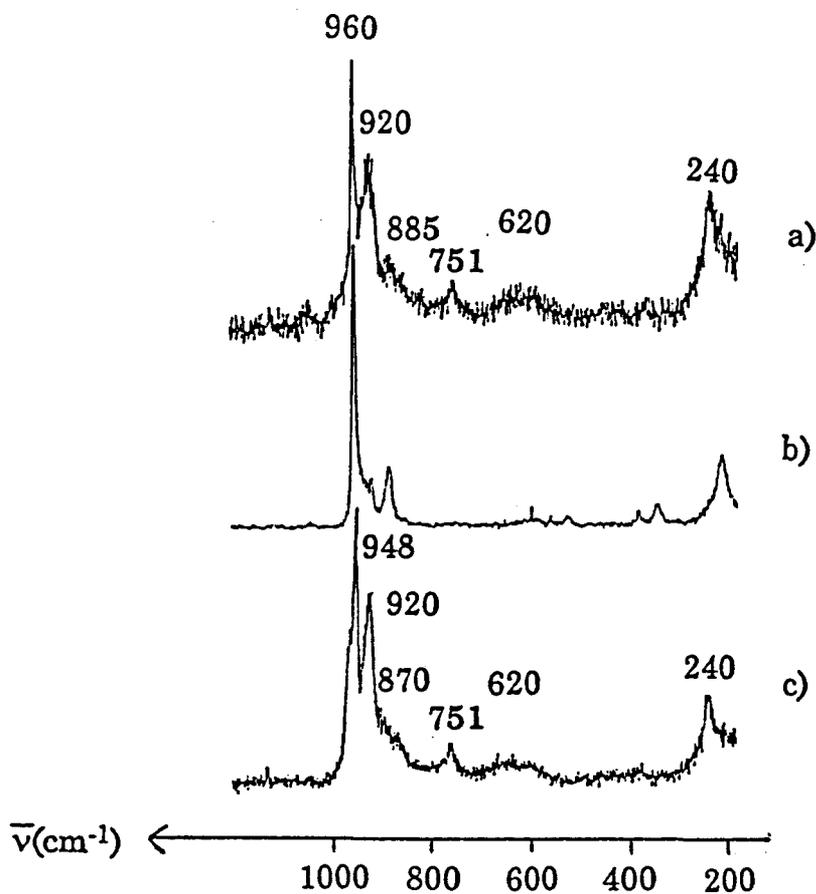


Figure F8 : Spectres Raman de : a) $PCoMo_{11}TMA$, b) $PNiMo_{11}TMA$, c) $SiCoMo_{11}TMA$

On observe (tableau F2) des déplacements significatifs des raies attribuées aux modes d'élongation des liaisons Mo-Od. Ce glissement est attribué à la différence de taille des cations [7], comme l'ont montré C. Rocchiccioli-Deltcheff et al. pour les sels $PMo_{12}O_{40}(TMA)_3$ et $PMo_{12}O_{40}(NH_4^+)_3$. La présence des ions $N(CH_3)_4^+$ en remplacement des ions NH_4^+ induit une modification des interactions anion-anion dans la maille cristalline. Plus le cation est de petite taille, plus les anions sont proches et plus la fréquence de vibration Mo-Od est haute.

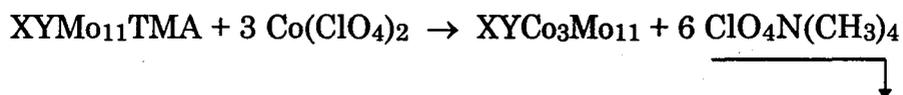
$PYMo_{11}A$ Y : Co, Ni	$PYMo_{11}TMA$ Y : Co, Ni	$SiCoMo_{11}A$	$SiCoMo_{11}TMA$
975	960	975	948
945	920	945	920
880	885	880	870
810	751	810	751
610	620	630	620
240	240	240	240

Tableau F2 : Comparaison des raies Raman en fonction du cation (A et TMA)

Ainsi, au cours de la première substitution, la structure de Keggin du sel d'ammonium est bien préservée et on a substitution totale des ions ammonium par les ions tétraméthylammonium pour donner les composés $XYMo_{11}TMA$.

F.II.2.2. Etude de la deuxième substitution :

On rappelle que la deuxième étape de la synthèse consiste en une substitution des ions $N(CH_3)_4^+$ par les ions Co^{2+} selon la réaction formelle suivante :



Le spectre infrarouge du précipité recueilli est caractéristique de $ClO_4N(CH_3)_4$ (figure F9). On a donc eu échange. On observe également des bandes d'intensité réduite entre 800-900 cm^{-1} . Ces bandes peuvent correspondre à la présence dans le précipité d'une très faible quantité d'hétéropolyanion décomposé. Ce composé est éliminé de la solution lors de sa filtration.

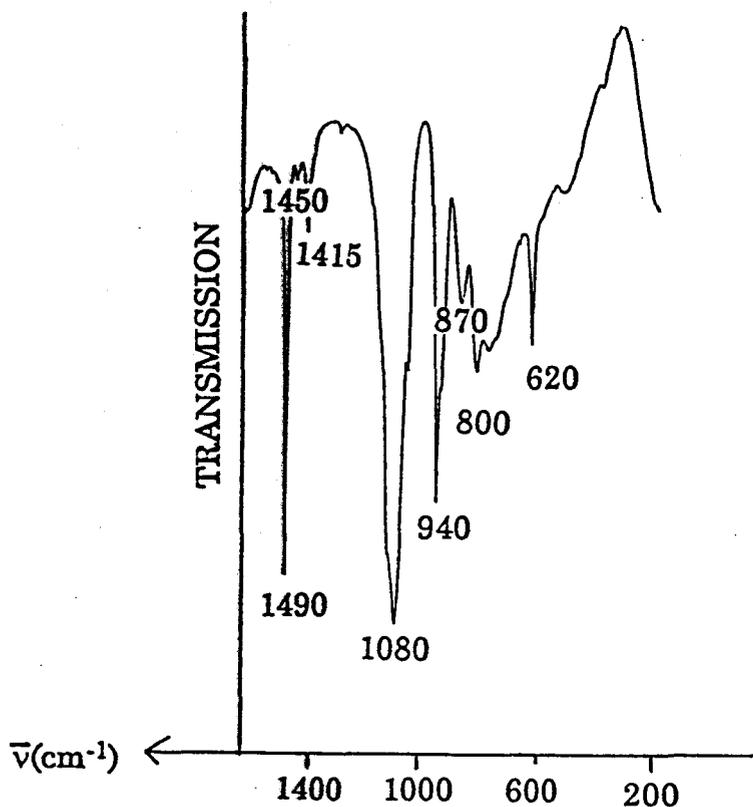


Figure F9 : Spectre IR du précipité recueilli

Une étude par spectroscopie Raman a été réalisée, après filtration, sur les solutions d'hétéropolyanions obtenues après substitution des cations $N(\text{CH}_3)_4^+$ par les ions Co^{2+} : $\text{XYCo}_3\text{Mo}_{11}$ (figure F10). Les spectres sont caractéristiques de la structure de Keggin, ce qui montre qu'elle est également préservée lors de cette deuxième substitution. On n'observe pas d'autres entités.

La figure F11 présente les spectres RMN de ^{31}P des solutions à une concentration de 0,14 M en hétéropolyanion.

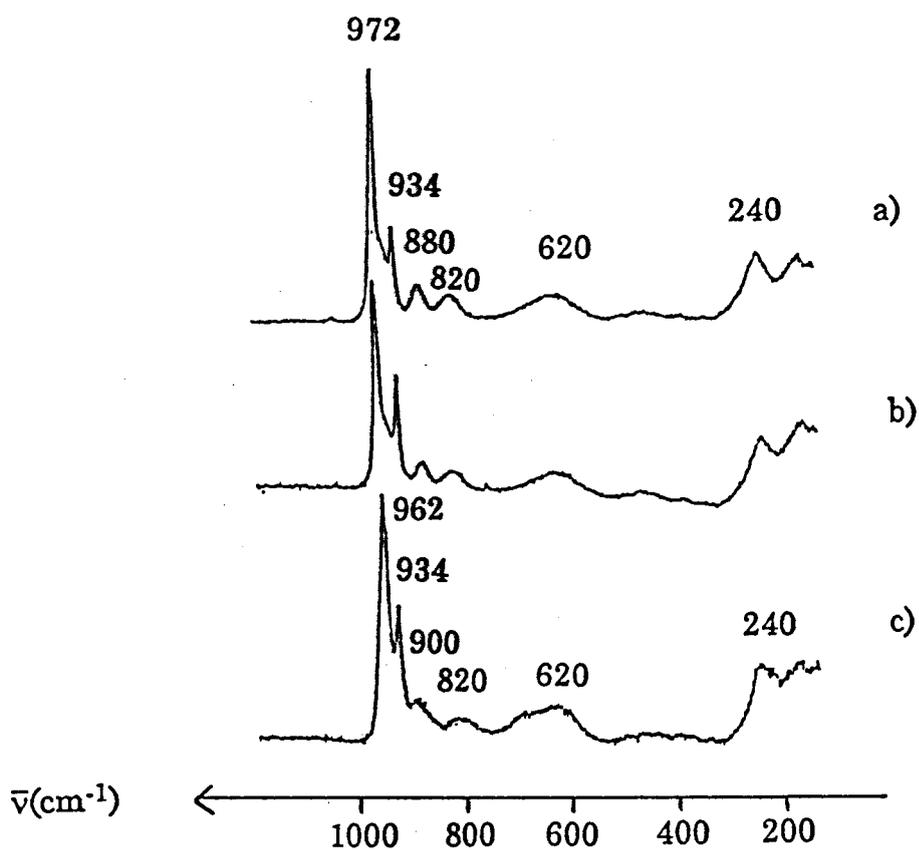


Figure F10 : Spectres Raman en solution de :
a) $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}$, b) $\text{PNiCo}_3\text{Mo}_{11}$, c) $\text{SiCo}_4\text{Mo}_{11}$

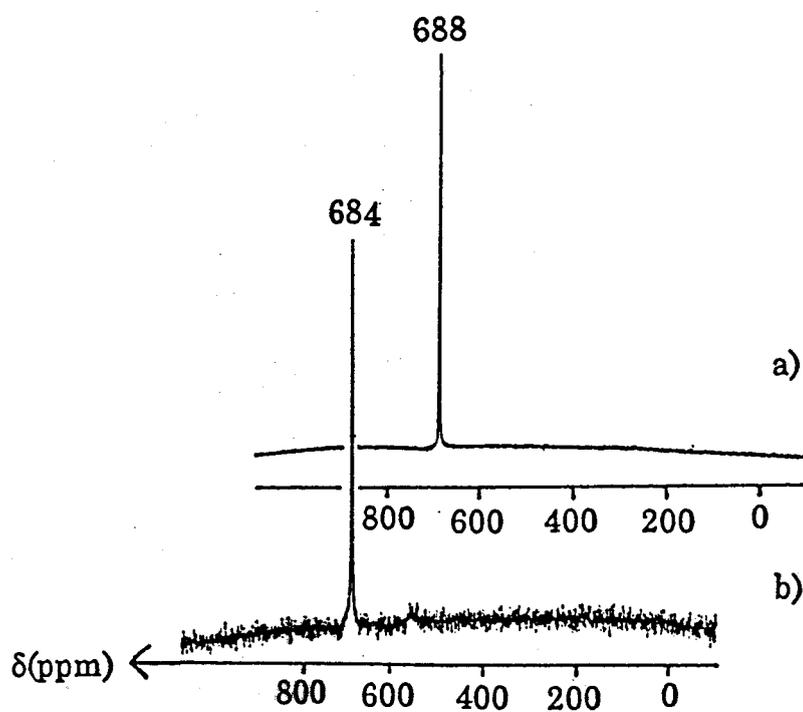


Figure F11 : Spectres RMN de ^{31}P de : a) $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}$, b) $\text{PNiCo}_3\text{Mo}_{11}$

La raie est observée dans le même domaine de déplacement chimique que les sels d'ammonium en solution. Ceci est en accord avec la préservation de la structure, car la valeur élevée du déplacement chimique, similaire à celle observée pour le sel d'ammonium, montre que le cation métallique reste à l'intérieur de la structure de Keggin à la place d'un molybdène. Dans le cas du cobalt, le pic du phosphore de $PCoMo_{11}O_{40}H^{6-}$ est déplacé de 20 ppm vers les valeurs positives de δ quand 3 atomes de cobalt sont ajoutés en contre-ion du polyanion dans $PCo_4Mo_{11}O_{40}H$ (de 668 à 688 ppm). Ce déplacement est cohérent avec l'étude réalisée au paragraphe C.II. En effet, nous avons vu que pour une concentration élevée de 0,14 M (ce qui est le cas ici), le déplacement chimique du pic du phosphore correspondant au polyanion est relativement important (environ 20 ppm pour 3 atomes de Co^{2+}). En revanche, dans le cas du nickel, le pic de $PNiMo_{11}O_{40}H^{6-}$ est déplacé de 150 ppm environ vers les valeurs positives de δ quand 3 atomes de cobalt sont ajoutés en contre-ion du polyanion. Ce déplacement chimique est nettement supérieur à celui attendu par comparaison avec l'effet observé pour l'hétéropolyanion à base de cobalt. D'autre part, le pic se trouve dans la même gamme de déplacement chimique que celui du composé $PCo_4Mo_{11}O_{40}H$. Ainsi, on peut penser qu'un échange a eu lieu entre le cobalt et le nickel dans la structure de Keggin : l'un des atomes de cobalt initialement en position de contre-ion entre dans la structure à la place de l'atome de nickel, qui lui sort de la structure.

Il y a bien préservation de la structure de Keggin lorsque l'on substitue les ions ammonium par les ions cobalt. Le cobalt reste bien à l'intérieur de l'unité de Keggin, les atomes de cobalt ajoutés se positionnant en contre-ion de l'hétéropolyanion. Dans le cas du nickel, il y a échange entre cet atome et un atome de cobalt initialement en contre-ion du polyanion.

F.III. Etude du catalyseur supporté :

F.III.1. Nature du précurseur oxyde :

Des précurseurs oxydes ont été préparés par imprégnation à sec d'une alumine avec les solutions des sels ci-dessus préparés. Les concentrations des solutions ont été choisies pour obtenir des précurseurs d'une teneur de 14 % en MoO₃. La nomenclature des solides supportés préparés est décrite ci-dessous.

nom du composé massique - S(air) : catalyseur séché sous air
nom du composé massique - S(N₂) : catalyseur séché sous azote
nom du composé massique - C(air) : catalyseur calciné sous air à 400°C
nom du composé massique - C(N₂) : catalyseur calciné sous azote à 400°C

F.III.1.1. Les sels d'ammonium :

La **figure F12** représente les spectres UV-visible des catalyseurs séchés et calcinés à 400°C sous air. La bande de transfert de charge de l'oxygène sur le molybdène VI est intense à 270 nm sur les différents spectres. L'hétéropolyanion est donc totalement décomposé dès l'imprégnation sur alumine. Cette décomposition est attribuée un effet de support. En effet, le pH de stabilité des sels d'ammonium du type XYMo₁₁A de l'ordre de 4-5 est inférieur au point isoélectrique de l'alumine (pH_{iso} ≈ 8). Déjà sur le catalyseur séché, on observe le triplet de bandes à 540, 580 et 630 nm caractéristique de la présence du cobalt en position tétraédrique de l'alumine. L'intensité de ces bandes et donc la quantité de cobalt en interaction avec l'alumine augmente avec la calcination.

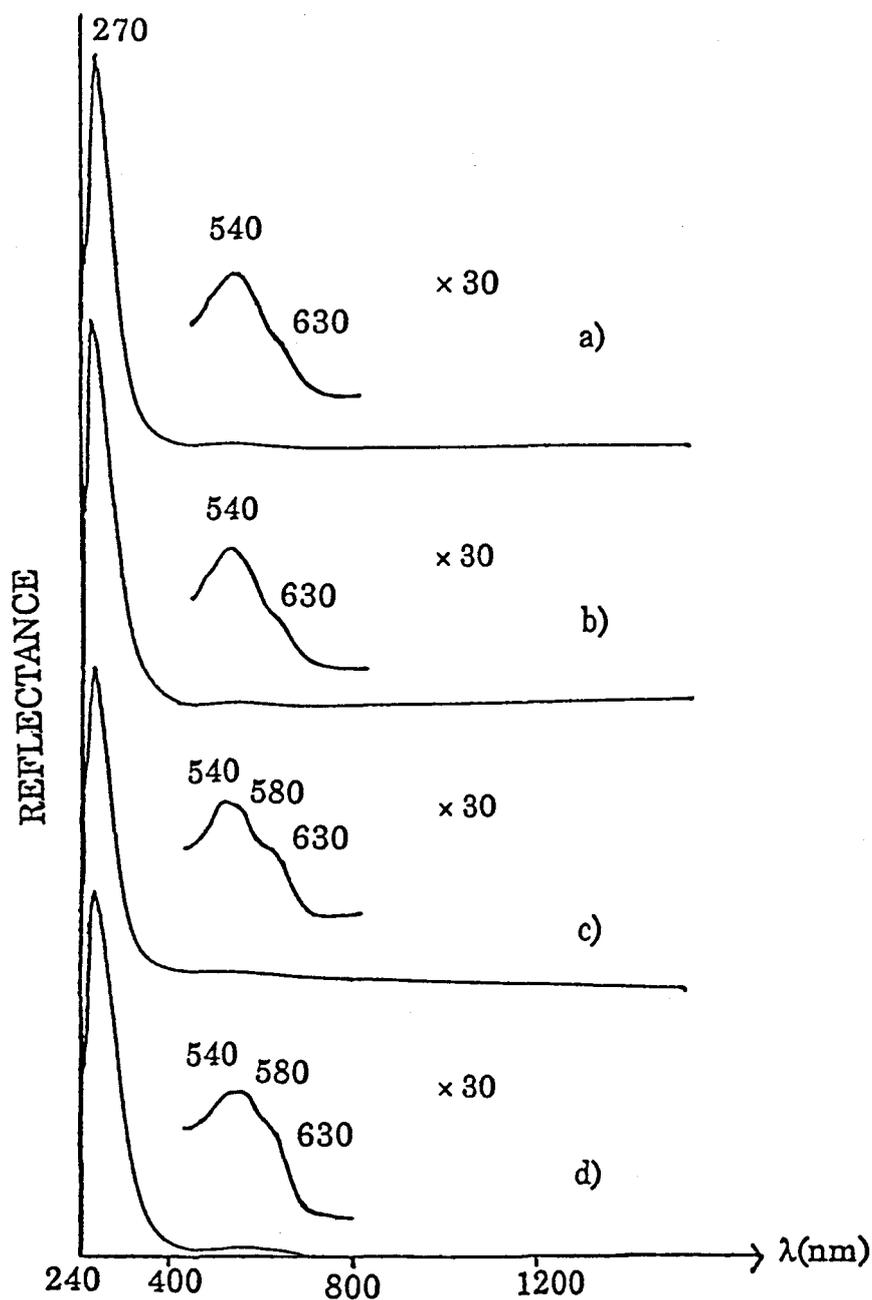


Figure F12 : Spectres UV-visible de : a) $P\text{CoMo}_{11}\text{AS}(\text{air})$, b) $\text{SiCoMo}_{11}\text{AS}(\text{air})$,
c) $P\text{CoMo}_{11}\text{AC}(\text{air})$, d) $\text{SiCoMo}_{11}\text{AC}(\text{air})$

Ces résultats sont confirmés par spectroscopie Raman (figure F13). On observe en effet une raie à 952 cm^{-1} sur le catalyseur séché et sur le catalyseur calciné sous air. Cette raie caractérise les espèces polymolybdates en interaction avec le support, issues de la décomposition de l'hétéropolyanion.

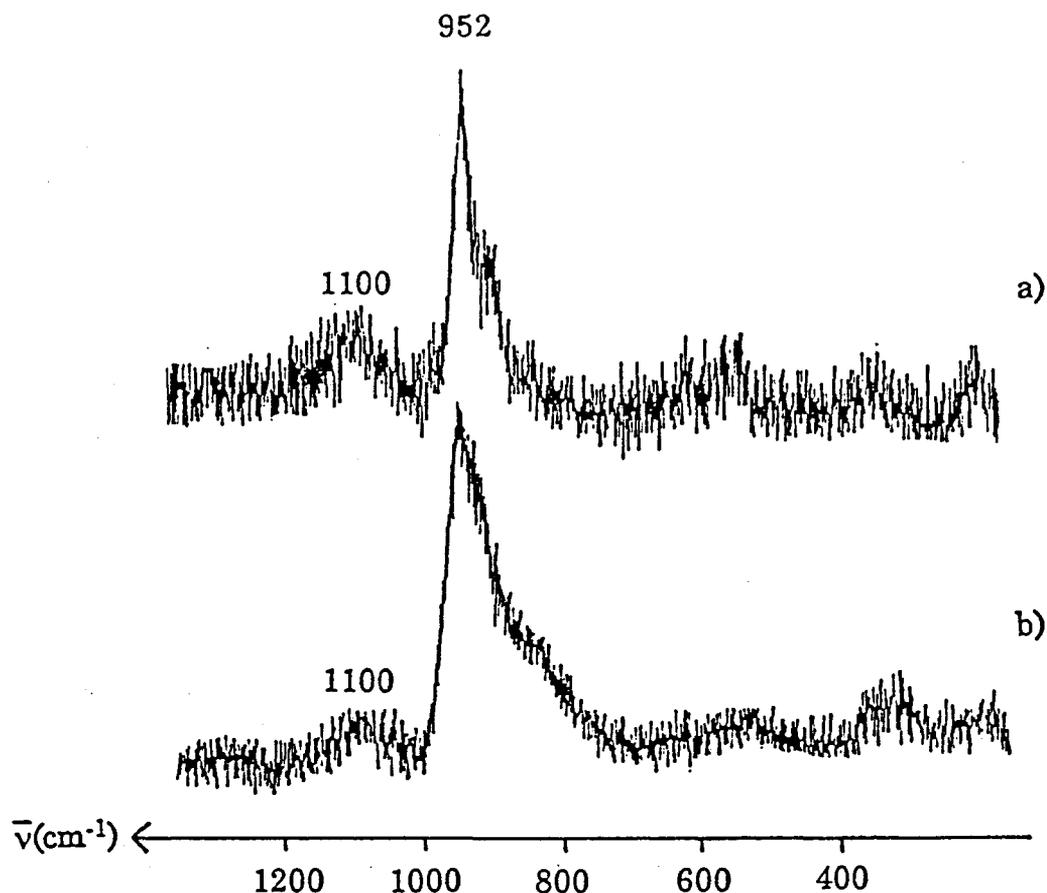


Figure F13 : Spectre Raman de : a) $\text{PCoMo}_{11}\text{AS}(\text{air})$, b) $\text{PCoMo}_{11}\text{AC}(\text{air})$

F.III.1.2. Les sels de cobalt de l'HPA :

L'étude est réalisée sur le solide préparé par imprégnation de la solution $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}$. Les spectres Raman (figure F14) du catalyseur séché obtenu par imprégnation de la solution $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}$ diffèrent des précédents. En effet, contrairement aux catalyseurs obtenus à partir des sels d'ammonium, pour lesquels on observait uniquement les caractéristiques Raman des entités polymolybdates sur le support, on observe ici la raie principale à 930 cm^{-1} , que le solide soit séché sous air ou sous azote. Le spectre est cependant différent du spectre du composé massif, ce qui implique une décomposition lors de l'imprégnation, probablement également induite par l'effet tampon du support. D'autre part, lorsque la calcination est effectuée sous air, la raie à 930 cm^{-1}

disparaît et on observe la raie caractéristique de la phase polymolybdate à 952 cm^{-1} . En revanche, lorsque la calcination est effectuée sous azote, on n'observe pas ce glissement. La nature exacte de cette nouvelle phase caractérisée par une raie Raman à 930 cm^{-1} n'est pas clairement définie et demeure jusqu'à présent non identifiée.

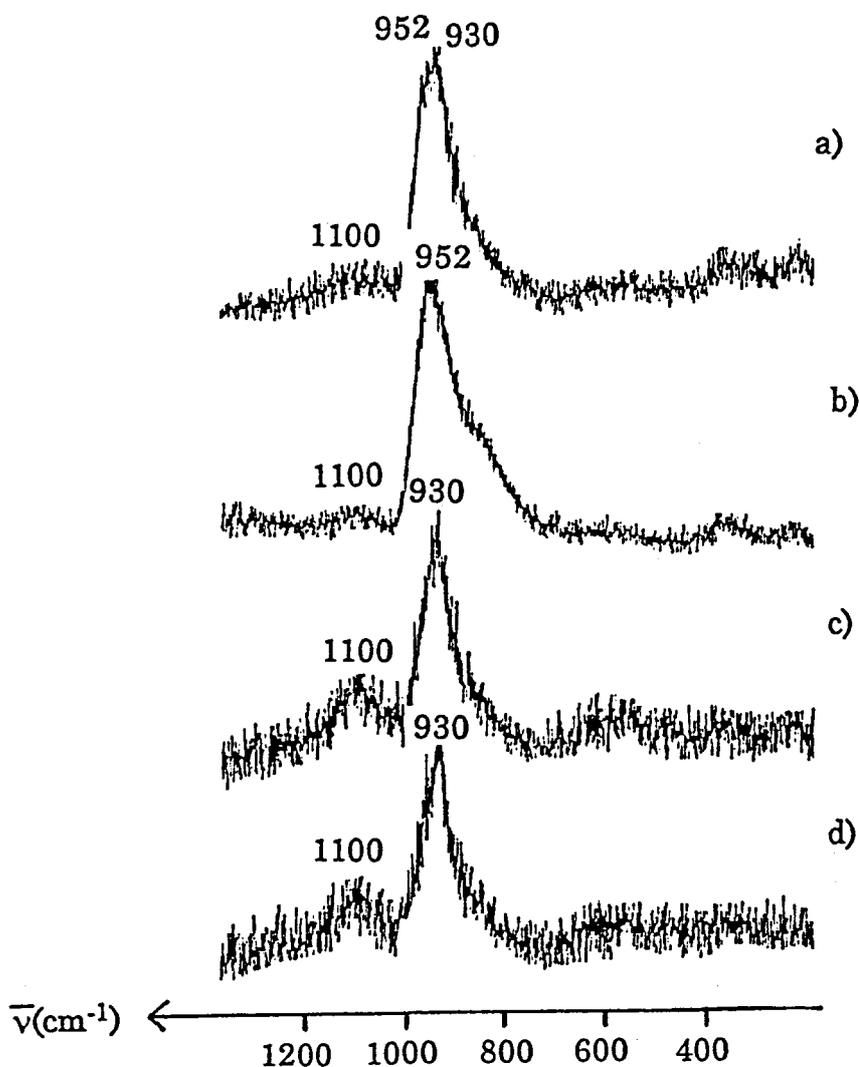


Figure F14 : Spectres Raman de : a) $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{S}(\text{air})$, b) $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{C}(\text{air})$,
c) $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{S}(\text{N}_2)$, d) $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{C}(\text{N}_2)$

F.III.2. Etude du catalyseur sulfuré :

Le spectre SPX du catalyseur sulfuré, reporté sur la figure F15, montre que le catalyseur est bien sulfuré après la sulfuration dans les conditions standards ; le taux de sulfuration est de 90 %. Les énergies de liaison montrent

qu'il y a formation de la phase CoMoS ($\text{El}(\text{Co}2p_{3/2}) - \text{El}(\text{Mo}3d_{5/2}) = 550,4 \text{ eV}$ et $\text{El}(\text{Co}2p_{3/2}) - \text{El}(\text{S}2p) = 617,1 \text{ eV}$).

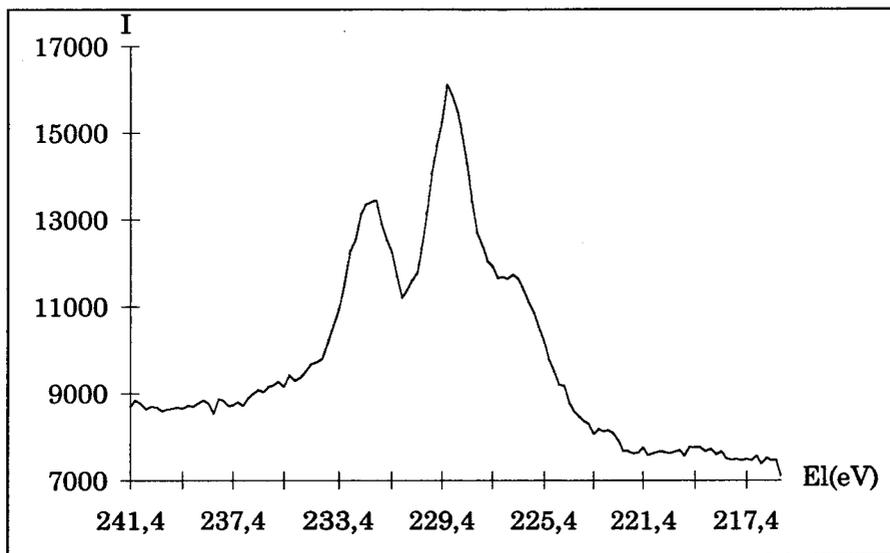


Figure F15 : Spectre SPX de PCo₄Mo₁₁C(N₂) sulfuré

F.III.3. Test thiophène :

Les résultats sont reportés dans le **tableau F3**.

Catalyseur	Rapport atomique Co/Mo ou (Co+Ni)/Mo	Taux de conversion (%)
PCoMo ₁₁ AC(air)	0,09	12
SiCoMo ₁₁ AC(air)	0,09	12
PCo ₄ Mo ₁₁ S(air)	0,36	22
PCo ₄ Mo ₁₁ S(N ₂)	0,36	20
PCo ₄ Mo ₁₁ C(N ₂)	0,36	39

Tableau F3 : Résultats en HDS du thiophène

Les catalyseurs préparés à partir des sels d'hétéropolyanions XYMo₁₁A présentent des taux de conversion similaires à ceux des hétéropolyanions non réduits de la série 12 (cf **chapitre E**) : 15% pour Co_{1,5}PMoC(air) (Co/Mo = 0,12) et 19 % pour Co₂SiMoC(air) (Co/Mo = 0,17).

La stoechiométrie du composé PCo₄Mo₁₁ permet d'obtenir un rapport Co/Mo de 0,36, qui est supérieur à celui obtenu lors de la préparation du catalyseur PCo_{3,5}[Com-s]C(N₂) (Co/Mo = 0,29). Or le taux de conversion calculé par mole de cobalt présente par mole de polyanion est sensiblement similaire pour ces deux solides. La méthode de synthèse, présentée dans ce chapitre, qui permet d'apporter plus d'atomes de cobalt par rapport aux hétéropolyanions réduits de la série 12, conduit ainsi à un gain d'activité supérieur.

F.IV. Conclusion :

La méthode de synthèse mise au point a permis de préparer des hétéropolyanions fortement chargés en cobalt (Co/Mo = 0,36) à partir des sels d'ammonium des hétéropolyanions monosubstitués par un métal bivalent (Co²⁺, Ni²⁺). Contrairement aux synthèses décrites au chapitre B, les composés synthétisés sont des hétéropolyanions non réduits. Le gain d'activité observé avec le solide PCo₄Mo₁₁C(N₂) est dû à l'augmentation du rapport Co/Mo. D'autre part, comme dans le cas des hétéropolyanions de la série 12, il y a une bonne proximité des ions Co²⁺ et de l'hétéropolyanion en solution. Ce paramètre s'avère être important lors de l'imprégnation de ces solutions sur le support, même si nous avons vu que les composés sont décomposés sur l'alumine.

Références bibliographiques du chapitre F

- [1] M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart, C.R. Acad. Sc., Paris, t 273 (1971), 1569.
- [2] S. Harris, Polyhedron, 5 (1986), 151.
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, (1981-1982).
- [4] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, Spectrochimica Acta, 32A (1976), 587.
- [5] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, J. Chem. Research (S), (1977), 46, miniprint (1976), 549.
- [6] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3rd edition, John Wiley and Sons, New York (1978), 135.
- [7] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, Inorg. Chem., 22 (1983), 207.

Chapitre G :

**COMPARAISON AUX
CATALYSEURS CLASSIQUES**

Chapitre G : COMPARAISON AUX CATALYSEURS CLASSIQUES

G.I. Les solutions d'imprégnation :

G.I.1. Les synthèses :

Les solutions d'imprégnation classiquement utilisées, au laboratoire ou dans les synthèses industrielles, sont préparées principalement selon les deux méthodes suivantes :

- **méthode 1** : ajout d'**acide phosphorique** dans une solution d'**heptamolybdate d'ammonium (HMA)**, suivi par une addition de **nitrate de cobalt**, à température ambiante [1].
- **méthode 2** : dissolution dans l'eau d'un mélange constitué d'oxyde de molybdène **MoO₃**, d'**acide phosphorique** et de **carbonate de cobalt**, sous reflux à 80°C. Cette méthode est moins répandue que la première mais elle est décrite dans certains brevets [2].

Il est à noter que les contre-ions NH_4^+ et NO_3^- sont présents dans la solution d'imprégnation préparée par la méthode 1, ce qui n'est pas le cas dans la solution obtenue par la deuxième méthode.

La concentration de la solution d'imprégnation est ajustée pour obtenir une teneur de 14% en poids de **MoO₃** sur le catalyseur final. Afin de comparer ces catalyseurs préparés de façon conventionnelle aux catalyseurs obtenus par imprégnation des hétéropolyanions synthétisés dans ce travail, les teneurs en cobalt utilisées ici ont été ajustées de la façon suivante :

- **rapport atomique Co/Mo égal à 0,125** : on se ramène ainsi aux mêmes teneurs en cobalt et en molybdène que l'hétéropolyanion non réduit **Co_{1,5}PMo**.
- **rapport atomique Co/Mo égal à 0,29** : on se ramène ainsi aux mêmes teneurs en métaux actifs que l'hétéropolyanion réduit à 4 électrons, lorsque la totalité des acidités de ce composé a été

substituée par les ions cobalt. Nous comparerons les résultats obtenus à ceux du catalyseur synthétisé par imprégnation du composé massique $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]$, catalyseur qui donne la meilleure activité catalytique parmi les composés réduits à base de phosphore.

Le taux de phosphore des catalyseurs est fixé à une valeur correspondant à un rapport atomique P/Mo égale à $2/5$, ce qui correspond à la valeur utilisée habituellement pour la préparation des catalyseurs industriels.

Dans la préparation des catalyseurs à partir des hétéropolyanions (XMo_{12}), le taux de phosphore est imposé par la stoechiométrie des composés à structure de Keggin ($\text{P/Mo} = 1/12$).

La nomenclature utilisée pour les solutions d'imprégnation classiques est la suivante :

$\text{Co}_x\text{-1}$ ou $\text{Co}_x\text{-2}$

$x = 1,5$ ($\text{Co/Mo} = 0,125$) ou $x = 3,5$ ($\text{Co/Mo} = 0,29$)

1 : méthode utilisant $\text{HMA} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$

2 : méthode utilisant $\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CoCO}_3$

G.I.2. Nature des entités présentes en solution :

L'interprétation des spectres Raman et infrarouge nécessite au préalable la synthèse et la caractérisation de composés de référence.

G.I.2.1. Composés de référence :

Le sel d'ammonium $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}(\text{NH}_4)_6, x \text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé [3]. Dans de l'eau à 80°C , on dissout de l'heptamolybdate d'ammonium. On ajoute ensuite successivement de l'ammoniaque puis de l'acide phosphorique, en quantité telle que le rapport atomique P/Mo soit égal à $2/5$. Lorsque la solution refroidit jusqu'à la température ambiante, le composé cristallise sous forme de prismes minces incolores que l'on isole de la solution par filtration.

Le sel d'ammonium $P_2Mo_{18}O_{62}(NH_4)_6 \cdot x H_2O$ a également été synthétisé [4]. Dans un ballon chauffé placé dans un bain d'huile à $80^\circ C$, on introduit de l'oxyde de molybdène MoO_3 et de l'acide phosphorique en large excès par rapport à la stoechiométrie $P/Mo = 2/18$. Le tout est laissé sous reflux et sous agitation durant 24 heures afin d'obtenir une dissolution totale de MoO_3 . On ajoute ensuite dans la solution refroidie du nitrate d'ammonium et le sel $P_2Mo_{18}O_{62}(NH_4)_6$ de couleur jaune-orangé précipite. Il est à noter que cette préparation ne permet pas d'obtenir un composé pur.

Ces sels d'ammonium ont été caractérisés par spectroscopie Raman (figure G1) et infrarouge (figure G2). On observe une raie large à 1400 cm^{-1} sur les spectres infrarouge due à la présence des ions ammonium. Les différentes raies sont reportées dans le tableau G1. Les valeurs observées sont en accord avec la littérature. On observe notamment les modes d'élongation des liaisons P-O à 1111 et 1040 cm^{-1} pour le composé $P_2Mo_5O_{23}(NH_4)_6$ et à 1076 et 1002 cm^{-1} pour $P_2Mo_{18}O_{62}(NH_4)_6$.

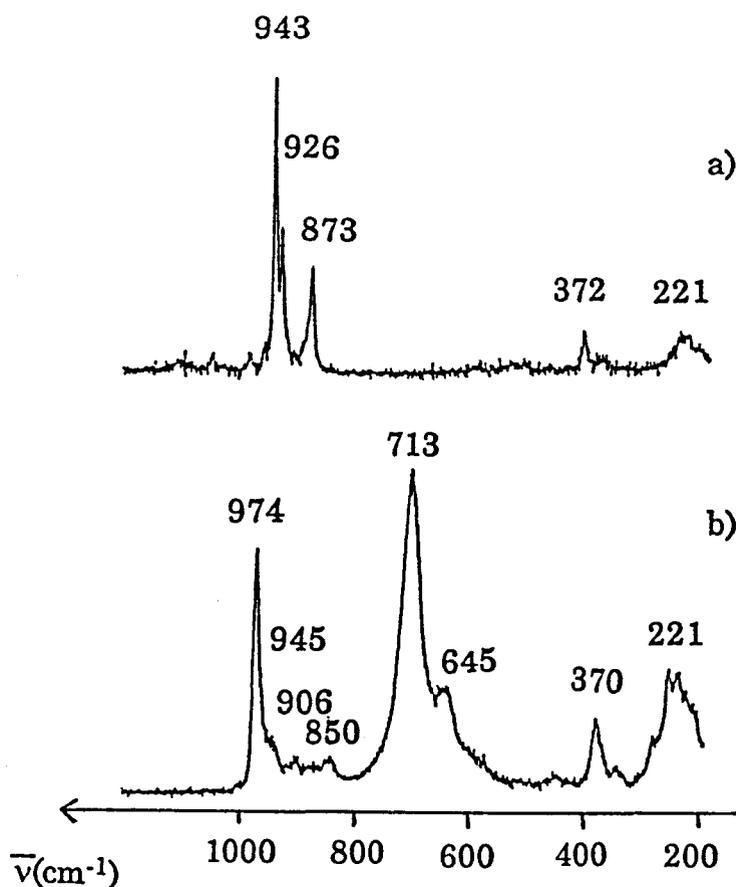


Figure G1 : Spectres Raman de :
a) $P_2Mo_5O_{23}(NH_4)_6$, b) $P_2Mo_{18}O_{62}(NH_4)_6$

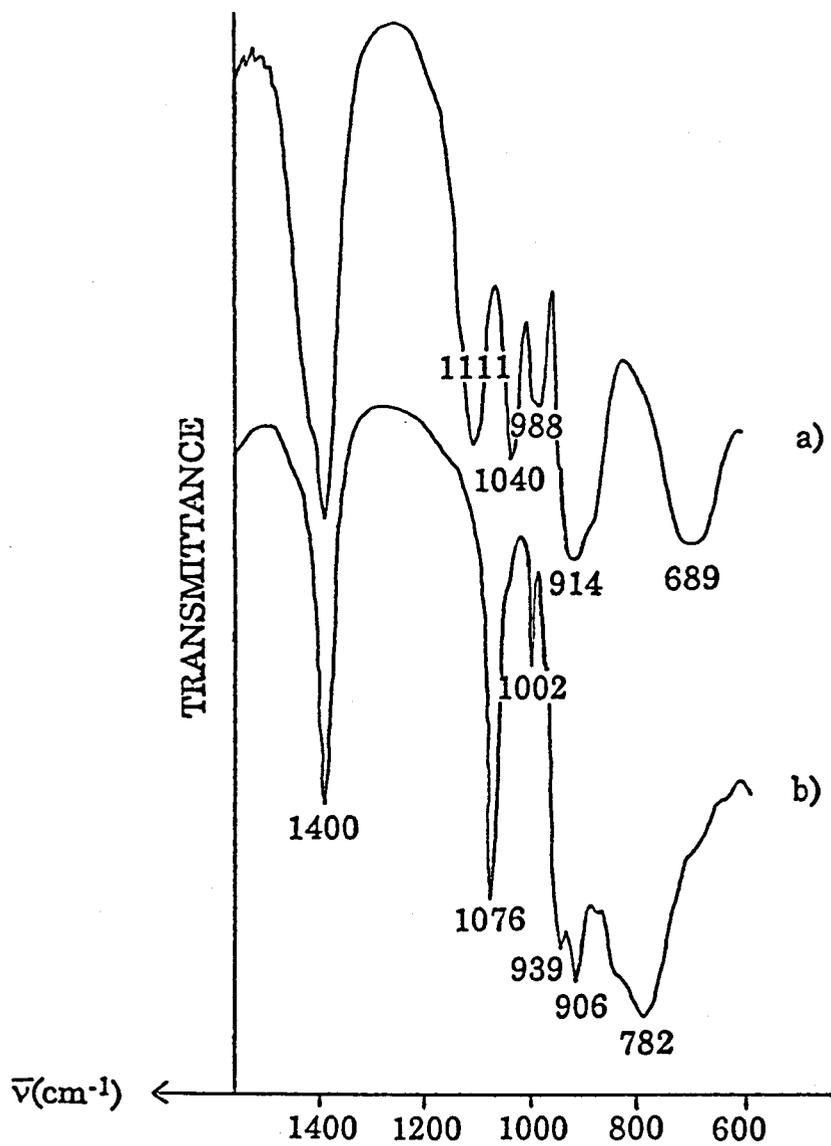


Figure G2 : Spectres IR de :
a) $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}(\text{NH}_4)_6$, b) $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}(\text{NH}_4)_6$

P ₂ Mo ₅ O ₂₃ (NH ₄) ₆		P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂ (NH ₄) ₆		attribution
IR	R	IR	R	
1400	-	1400	-	v NH ₄ ⁺
1111	-	1076	-	v P-O
1040	-	1002	-	
988	943	939	974	v Mo-Od
914	926	906	945	
689	873	782	906	v Mo-O-Mo
			850	
			713	
			645	
-	372	-	370	δ Mo-O-Mo
-	221	-	221	

Tableau G1 : Attribution des bandes infrarouge et Raman

G.I.2.2. Etude des solutions classiques d'imprégnation :

G.I.2.2.1. Solutions sans cobalt :

Nous avons d'abord caractérisé les solutions avant l'introduction du cobalt.

Les spectres RMN du ³¹P (**figure G3**) des solutions préparées à partir d'heptamolybdate d'ammonium et d'acide phosphorique caractérisent quelle que soit la teneur en phosphore la présence de l'anion P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ (une ou deux fois protonné selon le pH) identifié par le pic entre 1,9 et 2,1 ppm [5-6].

On observe également un pic entre 0,7 et 0,8 ppm, dont l'intensité croît quand la teneur en phosphore augmente. Ce pic correspond aux phosphates libres plus ou moins protonnés en solution [5-6]. Au rapport atomique P/Mo égal à 2/5, choisi pour les solutions d'imprégnation conventionnelles, le phosphore et le molybdène se trouvent totalement impliqués dans la formation de l'espèce P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ (**figure G3d**). A des teneurs supérieures, l'excès de phosphore est présent sous la forme de phosphates libres.

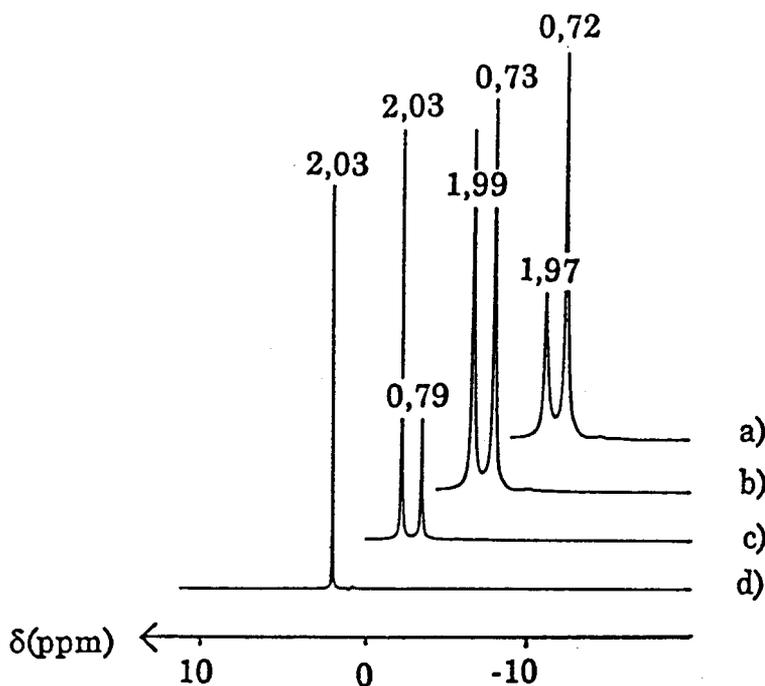


Figure G3 : Spectres RMN de ^{31}P des solutions préparées à partir d'HMA et de H_3PO_4 à différents rapports atomiques P/Mo : a) 0,8, b) 0,7, c) 0,6, d) 0,4 = 2/5

Les spectres RMN de ^{31}P des solutions préparées à partir de MoO_3 et d'acide phosphorique (figure G4) caractérisent quelle que soit la teneur en phosphore la présence de l'anion $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ identifié par le pic à - 2,45 ppm [6-8].

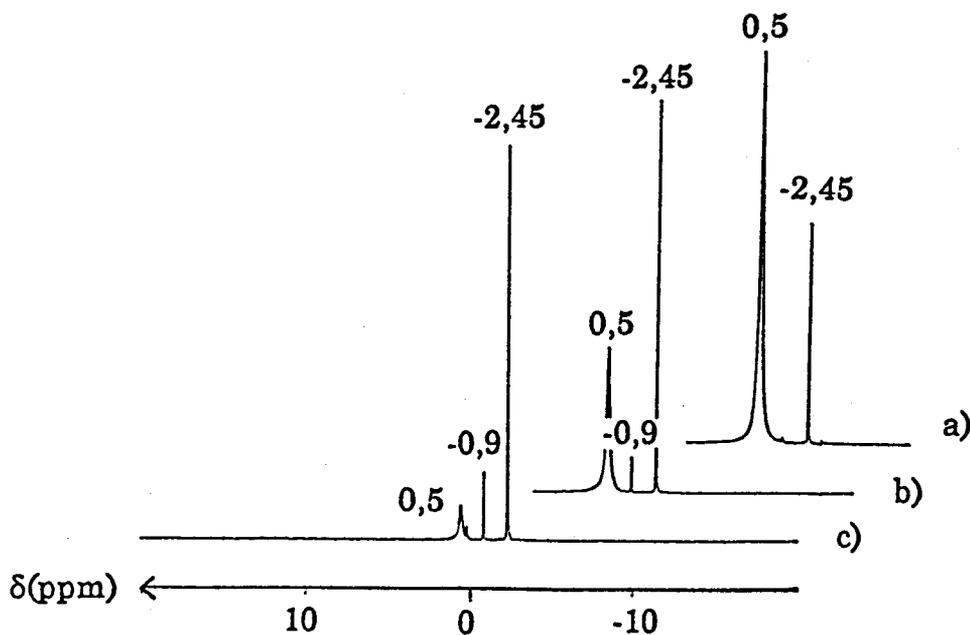


Figure G4 : Spectres RMN de ^{31}P des solutions préparées à partir de MoO_3 et de H_3PO_4 à différents rapports atomiques P/Mo : a) 0,57, b) 0,26, c) 0,13

On observe également comme dans le cas de l'anion $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ un pic à 0,5 ppm correspondant à la présence de phosphates libres en solution. L'intensité de ce pic croît avec la teneur en phosphore. En revanche, on observe également un pic à -0,9 ppm, dont l'intensité diminue lorsque la teneur en phosphore augmente. Ce pic minoritaire correspond à une partie du phosphore impliquée dans la formation de l'espèce $H_6PMo_9O_{34}^{3-}$ [7-8]. Ainsi pour un rapport atomique égal à 2/18 (0,11) l'espèce majoritaire dans les solutions est $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$. La formation de ce composé est en accord avec la procédure de préparation du sel décrite au paragraphe G.I.2.1. Aux teneurs des solutions d'imprégnation ($P/Mo = 2/5$), l'espèce majoritaire est sous la forme $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$, le reste étant réparti entre les ions phosphates et les ions $H_6PMo_9O_{34}^{3-}$. Il reste également vraisemblablement des espèces polymolybdates en solution.

G.I.2.2.2. Solutions avec cobalt :

Les spectres Raman des solutions sont présentés figure G5.

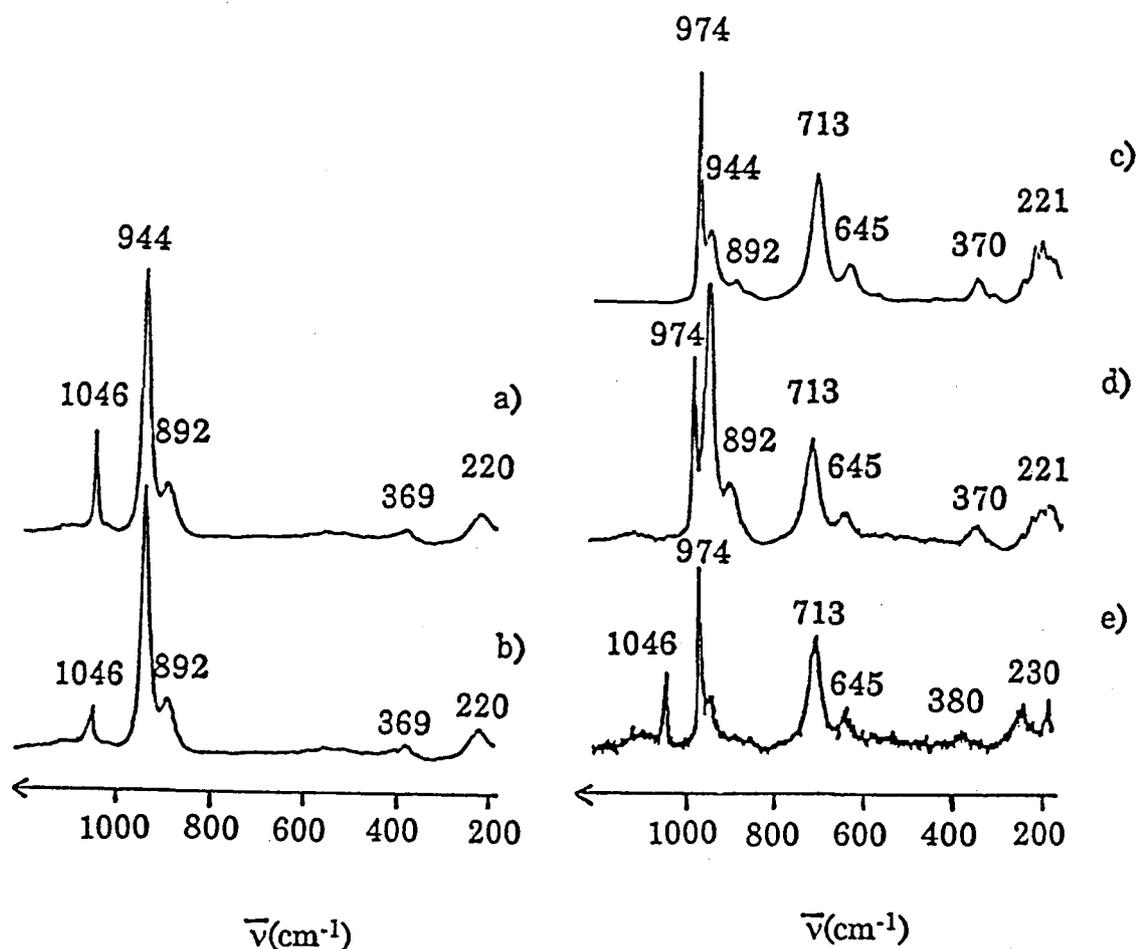


Figure G5 : Spectres Raman des solutions d'imprégnation
 a) $Co_{3,5-1}$, b) $Co_{1,5-1}$, c) $Co_{1,5-2}$, d) $Co_{3,5-2}$, e) $Co_{3,5-2} (Co(NO_3)_2)$

L'étude des solutions préparées au paragraphe G.I.1. (figure G5) est en accord avec les résultats précédents. En effet, les spectres Raman des solutions $\text{Co}_x\text{-1}$ (figure G5a-b) présentent deux raies à 892 et 944 cm^{-1} caractéristiques de l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ [7-9]. On observe un déplacement des raies par rapport au spectre du sel d'ammonium (cf G.I.2.1.) sous forme solide. La raie à 1046 cm^{-1} est due à la présence des ions nitrate en solution.

L'étude par spectroscopie Raman des solutions $\text{Co}_x\text{-2}$ (figure G5c-d) confirme la présence de l'hétéropolyanion à structure de Dawson $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. On observe en effet deux raies à 974 et 713 cm^{-1} caractéristiques de cette espèce, conformément à la littérature [9]. D'autre part, lorsque la teneur en cobalt augmente, le spectre présente deux raies intenses à 944 et 892 cm^{-1} , caractéristiques de la présence de l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$. Ainsi, une dégradation partielle de l'espèce $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ a lieu. Elle est due à une augmentation du pH lors de l'introduction du carbonate de cobalt en solution. Une solution a donc été préparée par la méthode 2 en remplaçant le carbonate de cobalt par le nitrate de cobalt. Le spectre Raman de la solution (figure G5e) présente les raies caractéristiques de l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ en solution. Il n'y a plus décomposition du composé en l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$. Cependant, nous avons vu que des ions phosphates sont présents dans les solutions avant l'introduction du cobalt. Des ions phosphates sont donc également présents ici dans les solutions d'imprégnation, quel que soit le sel de cobalt utilisé.

Ainsi, il apparaît clairement que la première méthode de préparation ($\text{HMA} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$) induit uniquement la formation de l'hétéropolyanion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$. Dans le cas de la deuxième méthode ($\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CoCO}_3$), l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ est l'espèce majoritaire. Elle intervient avant l'introduction du cobalt. Pour la teneur la plus élevée en cobalt ($\text{Co}/\text{Mo} = 0,29$), on observe la présence du composé $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, due à l'augmentation de pH lors de l'ajout du carbonate de cobalt. Lorsque l'on utilise le nitrate de cobalt dans cette synthèse, cette décomposition en $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ n'a plus lieu.

G.II. Etude du catalyseur supporté :

G.II.1. Nature du précurseur oxyde :

Le séchage et la calcination du précurseur oxyde sont effectués sous air. La nomenclature adoptée est la suivante :

$\text{Co}_x\text{-1(ou 2)S}$: catalyseur séché
 $\text{Co}_x\text{-1(ou 2)C}$: catalyseur calciné

Lorsque la température de calcination n'est pas précisée, elle est de 400°C.

G.II.1.1. Catalyseurs séchés :

Les spectres Raman des catalyseurs séchés sous air sont présentés figure G6.

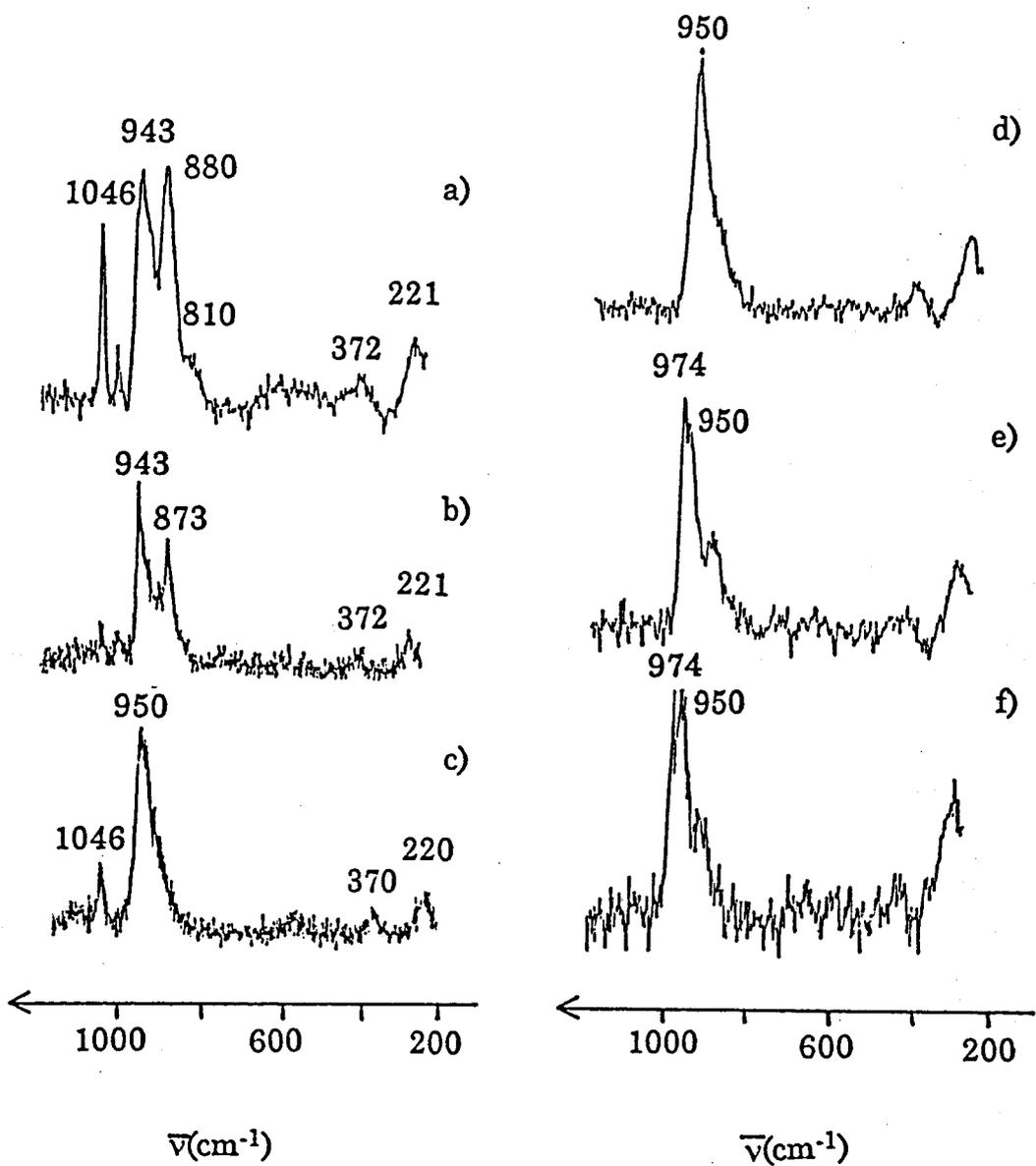


Figure G6 : Spectres Raman des catalyseurs séchés
 a) et b) $\text{Co}_{3,5}\text{-1S}$, c) $\text{Co}_{3,5}\text{-2S}$ réalisé avec le nitrate de cobalt, d) e) et f) $\text{Co}_{1,5}\text{-2S}$

Certains auteurs montrent que l'espèce $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ est totalement décomposée par imprégnation sur l'alumine [5,10,11]. Or une hétérogénéité est ici observée pour le catalyseur $Co_{3,5-1S}$. En effet, les grains de catalyseur ne présentent pas tous le même spectre (figure G6a-b). Certaines particules (figure G6b) présentent des raies bien définies à 943, 873, 372 et 221 cm^{-1} , caractéristiques du sel d'ammonium $P_2Mo_5O_{23}(NH_4)_6$ (figure G2a), qui a précipité dans les pores de l'alumine. La majorité des particules observées (figure G6a) présente un spectre avec une raie intense à 880 cm^{-1} , qui pourrait correspondre à une dégradation partielle de l'entité $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, la raie à 943 cm^{-1} , caractéristique de cette espèce, étant encore présente. Ainsi l'espèce $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ présente dans la solution d'imprégnation est partiellement préservée lors de son imprégnation sur alumine. Ceci est en accord avec le pH de stabilité de cet hétéropolyanion (voisin de 6), proche du point isoélectrique de l'alumine [3].

Le catalyseur $Co_{1,5-2S}$ présente également une hétérogénéité. Nous avons vu précédemment que dans la solution d'imprégnation (pour un rapport $Co/Mo = 0,125$), l'espèce $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ est majoritaire. On note la présence d'une faible décomposition en ions phosphates. Les spectres Raman du catalyseur $Co_{1,5-2S}$, effectués sur différents grains (figure G6d-e-f), présentent tous une raie à 950 cm^{-1} , issue de la décomposition de l'hétéropolyanion à structure de Dawson. Cette raie a déjà été observée lors de la décomposition des hétéropolyanions non réduits à structure de Keggin et attribuée à une phase polymolybdate présente sur le support. Les spectres Raman de certains grains (figure G6e-f) présentent une raie à 974 cm^{-1} . Or la raie à 713 cm^{-1} caractéristique de l'espèce $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ n'est pas observée [9]. Ainsi la raie observée à 974 cm^{-1} pourrait être attribuée à la décomposition de l'espèce $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ en l'espèce du type $PMo_9O_{34}^{9-}$, vraisemblablement isomérisée à ce pH en l'espèce de type B à liaison P-O libre. Contrairement au demi-dawson, cette espèce de type B est obtenue par enlèvement d'un groupement Mo_3O_{13} par rapport à la structure de Keggin PMo_{12} . Ainsi l'espèce $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$, qui est majoritaire dans la solution d'imprégnation réalisée à partir d'oxyde de molybdène, d'acide phosphorique et de carbonate de cobalt, est totalement décomposée lors de son imprégnation sur alumine. Ce résultat s'oppose à l'étude réalisée par Cheng et Luthra [10], qui considèrent que l'espèce $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ est préservée lors de son imprégnation sur alumine. Lorsque le carbonate de cobalt est remplacé par le nitrate de cobalt pour un rapport atomique Co/Mo plus élevé (0,29), l'ion $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$ est également totalement décomposé en polymolybdates sur l'alumine, par un effet de pH (figure G6c).

G.II.1.2. Catalyseurs calcinés :

Les différents échantillons présentent tous le même spectre Raman (figure G7), avec une raie à 952 cm^{-1} caractérisant une phase polymolybdate présente sur le support. On n'observe pas la présence de MoO_3 ni de CoMoO_4 massique [12].

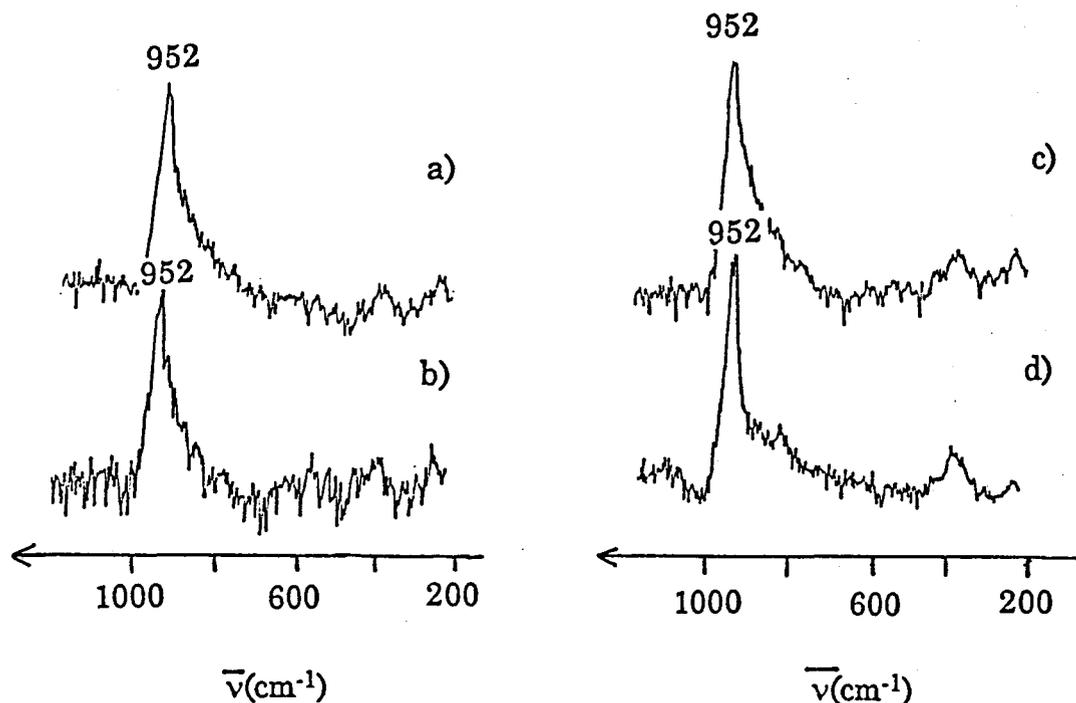


Figure G7 : Spectres Raman des catalyseurs calcinés

a) $\text{Co}_{1,5}\text{-1C}$, b) $\text{Co}_{3,5}\text{-1C}$, c) $\text{Co}_{1,5}\text{-2C}$ d) $\text{Co}_{3,5}\text{-2C}$

G.II.2. Test thiophène :

Le tableau G2 présente les résultats obtenus en % de conversion en HDS du thiophène pour les catalyseurs préparés. Ils sont comparés aux catalyseurs obtenus par imprégnation des hétéropolyanions de la série 12 (chapitres E) et au catalyseur $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{C}(\text{N}_2)$ de la série 11 (chapitre F).

Catalyseur	Procédure de calcination	% conversion HDS du thiophène
catalyseur commercial (3% en CoO)	air 500°C	30
Co _{1,5} -1C	air 500°C	14
Co _{3,5} -1C	air 400°C	24
Co _{3,5} -1C	air 500°C	26
Co _{1,5} -2C	air 500°C	14
Co _{3,5} -2C	air 400°C	25
Co _{3,5} -2C (avec Co(NO ₃) ₂)	air 400°C	22
Co _{3,5} -2C	air 500°C	27
Co _{1,5} PMo	air 400°C	15
PCo _{3,5} [Com-s] C(N ₂)	N ₂ 400°C	32
PCo ₄ Mo ₁₁ C(N ₂)	N ₂ 400°C	39

Tableau G2 : Résultats du test thiophène

Les activités obtenues pour les différentes méthodes de préparation sont similaires à faible taux de cobalt (Co/Mo = 0,125). Le catalyseur préparé à partir de l'hétéropolyanion de la série 12 (Co_{1,5}PMo) a cependant un taux de conversion légèrement supérieur à celui obtenu dans le cas des préparations classiques. Rappelons, que quelle que soit la méthode de préparation, c'est la même phase oxomolybdate qui est identifiée sur le précurseur oxyde. Celui-ci peut être décrit comme étant constitué d'entités H₆AlMo₆O₂₄³⁻ bien dispersées à la surface de l'alumine (cf D.II.1.).

A un taux de cobalt correspondant à un rapport Co/Mo égal à 0,29, et pour une température de calcination de 400°C, les catalyseurs préparés de façon conventionnelle sont moins actifs que celui synthétisé à partir de l'hétéropolyanion réduit de la série 12 (PCo_{3,5}[Com-s]C(N₂)).

Bien qu'il ait été montré (cf D.II.2.2.) que la nature des entités supportées sur le précurseur oxyde variait en fonction de la méthode de préparation (H₆AlMo₆O₂₄³⁻ pour les préparations dites classiques et présence d'entités réduites pour les solides préparés à base d'hétéropolyanions réduits), celle ci ne semble pas être un facteur déterminant pour l'activité des catalyseurs. L'effet principal attribuable à la réduction de l'hétéropolyanion est d'augmenter le

rapport Co/Mo des sels de Keggin utilisés, comme cela a été discuté au paragraphe E.II.2.

En revanche, il est probable que les performances catalytiques des solides préparés à partir des hétéropolyanions soient dues à une meilleure interaction entre les ions cobalt (Co^{2+}) et molybdène dans le précurseur oxyde, conduisant à une optimisation de la décoration des monocristallites de MoS_2 après sulfuration du précurseur oxyde. Une telle interaction a en effet été mise en évidence dans les solutions d'imprégnation ne contenant que les hétéropolyanions et les ions cobalt (cf **chapitre C**). Cette interaction a par ailleurs été attribuée à l'absence en solution de contre-ions tels que ceux présents dans les préparations classiques, à savoir NH_4^+ et NO_3^- pour la préparation 1 et HPO_4^{2-} pour la préparation 2. On peut alors penser que cette meilleure interaction est maintenue lors de toutes les étapes de préparation du précurseur oxyde.

Remarquons que lorsque le catalyseur classique est préparé à partir d'oxyde de molybdène, d'acide phosphorique et de nitrate de cobalt, au lieu de carbonate, l'activité diminue (de 25 à 22 %). Cette perte peut alors être attribuée à la présence supplémentaire d'ions étrangers compétitifs (ions nitrates) qui affaiblit encore l'interaction directe existant entre l'hétéropolyanion et les ions Co^{2+} .

La température de calcination optimale pour un catalyseur industriel est de 500°C. On observe effectivement une légère augmentation de l'activité des catalyseurs préparés de façon conventionnelle lorsque la température de calcination passe de 400 à 500°C. Le solide $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ demeure plus actif que les catalyseurs conventionnels lorsque ces derniers sont calcinés à 500°C. D'autre part l'activité de ce solide (2,1% en CoO, 14% en MoO_3) est similaire à celle d'un catalyseur commercial préparé à plus forte teneur en cobalt (3% en CoO, 14% en MoO_3), grâce à la meilleure interaction entre le cobalt et le molybdène. On minimise ainsi la quantité de cobalt perdue dans le support.

Le catalyseur $\text{PCo}_4\text{Mo}_{11}\text{C}(\text{N}_2)$ est plus actif que $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$. Or sa stoechiométrie permet d'obtenir un rapport Co/Mo de 0,36, qui est supérieur à celui du catalyseur $\text{PCo}_{3,5}[\text{Com-s}]\text{C}(\text{N}_2)$ préparé à partir d'un hétéropolyanion réduit (Co/Mo = 0,29). Le gain d'activité observé est donc dû à cette augmentation du rapport Co/Mo. Ces résultats confirment le fait que la présence d'une fraction d'entités isopolymolybdates réduites n'a pas d'influence sur l'activité.

G.III. Conclusion :

La comparaison des différentes méthodes de préparation montre que les catalyseurs préparés par imprégnation des hétéropolyanions réduits sur alumine s'avèrent plus actifs en HDS du thiophène que les catalyseurs préparés de façon conventionnelle. Ce gain en terme d'activité peut s'expliquer par l'absence d'ions étrangers compétitifs dans les solutions d'imprégnation, ce qui permet de maintenir une interaction forte entre l'hétéropolyanion et les ions cobalt.

Références bibliographiques du chapitre G

- [1] C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Morup, H. Topsøe, *J. Catal.*, 87 (1984), 497.
- [2] J.J. Heinerman, A.J. Van-Hengstum, M. de-Wind, EP Patent 0469675 A1 (1992).
- [3] P. Souchay, "Ions Minéraux Condensés", Masson (1969), 95-97
- [4] M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin (1983), et références incluses.
- [5] H. Kraus, R. Prins, *J. Catal.*, 164 (1996), 251.
- [6] L. Pettersson, I. Anderson, L.O. Öhman, *Inorg. Chem.*, 25 (1986), 4726.
- [7] J.A.R. Van Veen, O. Sudmeijer, C.A. Emeis, H. De Wit, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986), 1825.
- [8] D. Zugazagoitia-Herranz, Thèse de doctorat 3^{em} cycle, université de Paris VI, (1981).
- [9] L. Lyhamn, L. Pettersson, *Chem. Script.*, 12 (1977), 142.
- [10] W.C. Cheng, N.P. Luthra, *J. Catal.*, 109 (1988), 163.
- [11] J.A.R. Van Veen, P.A.J.M. Hendriks, R.R. Andrea, E.J.G.M. Romers, A.E. Wilson, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990), 5282.
- [12] E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Spect. Lett.*, 11(12) (1978), 997.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'insère dans la recherche de nouvelles voies de synthèses de précurseurs des catalyseurs d'hydrodésulfuration.

Nous avons préparé des sels d'hétéropolyanions contenant les éléments Co, Mo et P (ou Si). Les nouvelles synthèses réalisées ont permis d'obtenir des catalyseurs avec un rapport atomique Co/Mo relativement élevé et atteignant la valeur des catalyseurs classiques (Co/Mo = 0,5). Ce rapport a pu être augmenté de 2 façons, le cobalt étant ajouté en contre-ion du polyanion et/ou à l'intérieur de l'unité de Keggin :

- par réduction des hétéropolyacides $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ou $H_4SiMo_{12}O_{40}$) ou de leurs sels de cobalt $Co_{1,5}PMo_{12}O_{40}$ (ou $Co_2SiMo_{12}O_{40}$), puis substitution des acidités par les ions Co^{2+} .
- en insérant un atome de cobalt en substitution d'un atome de molybdène dans l'unité de Keggin. On obtient ainsi les sels d'ammonium du type $P(Si)CoMo_{11}O_{40}H_x(NH_4)_6$. La substitution des ions NH_4^+ par les ions Co^{2+} permet encore d'augmenter le rapport Co/Mo.

Nous avons montré que la structure de l'hétéropolyanion est maintenue dans la solution d'imprégnation et que les éléments à déposer (molybdène, cobalt et phosphore ou silicium) sont en interaction directe dans la solution d'imprégnation. Celle-ci peut être attribué à l'absence d'ions étrangers compétitifs.

L'utilisation de ces nouveaux hétéropolyanions a permis de préparer des catalyseurs ayant une bonne dispersion des éléments (Co, Mo et P ou Si).

Les hétéropolyanions réduits (XMo_{12}) sont préservés lors de l'imprégnation sur le support alors que les hétéropolyanions non réduits (XMo_{12} ou $XYMo_{11}$) sont totalement décomposés. Lors de la calcination à 400°C, les hétéropolyanions réduits sont décomposés en polymolybdates réduits et non réduits lorsque la calcination est effectuée sous azote et en entités non réduites, lorsqu'elle est effectuée sous air. Les catalyseurs sont plus actifs en HDS du thiophène que les catalyseurs préparés de façon conventionnelle. La présence des entités réduites

ne semble pas être un facteur déterminant pour l'activité catalytique. La réduction des hétéropolyanions permet d'augmenter le rapport Co/Mo sans introduire de contre-ions. L'absence d'ions étrangers compétitifs, qui permet de maintenir une interaction directe entre les ions Co^{2+} et l'hétéropolyanion, est favorable à un gain d'activité. Celle-ci pourrait induire une diminution de la quantité d'atomes de cobalt en interaction avec le support. D'autre part, une étude préliminaire semble montrer que ces nouveaux précurseurs permettent d'obtenir une morphologie des cristallites de disulfure de molybdène différente de celle des catalyseurs classiques, à savoir un empilement moyen de 2,7 feuillets.

ANNEXES

ANNEXE 1

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicollet 510. Les pastilles sont réalisées avec une teneur en poids de 1% dans KBr. Les spectres sont enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1} .

SPECTROSCOPIE RAMAN :

Les spectres sont enregistrés dans la zone spectrale 100-1200 cm^{-1} avec un spectromètre de type XY Dilor. La longueur d'onde excitatrice est la raie à 488 nm d'un laser à argon. La puissance du laser est toujours choisie très faible, inférieure à 10 mW au niveau de l'échantillon afin d'éviter une modification de ce dernier sous le faisceau laser.

SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE :

Les spectres des solides sont réalisés en réflexion diffuse sur un spectromètre de type Perkin Elmer lambda 19 équipé d'une sphère d'intégration. La référence utilisée est le sulfate de baryum (BaSO_4). Les spectres sont réalisés entre 200 et 2000 nm.

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (SPX) :

Le spectromètre utilisé est du type KRATOS AEI ES 200B.

La source de rayon X est la raie $K\alpha_{1\alpha 2}$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayon X est de 300 Watts ; l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°. Pour éviter une perte d'énergie des photoélectrons, un vide de l'ordre de 10^{-8} torr est nécessaire dans la chambre d'analyse de l'appareil.

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une

Annexe 1

différence de potentiel V. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

La détection du signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés par un microprocesseur.

Un appareil plus performant **ESCALAB 220XL (VG Scientific)** a récemment été installé au laboratoire de catalyse homogène et hétérogène. Nous remercions le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, la Région Nord/Pas de Calais, le F.E.D.E.R et le C.N.R.S qui ont rendu possible l'acquisition de ce nouveau matériel.

Les caractéristiques principales de cet appareil sont :

- utilisation d'un monochromateur. Largeur du spot : 1 mm
- puissance = 100 watts
- $\Delta E = 30$ eV
- vide de l'ordre de 10^{-10} dans la chambre d'analyse de l'appareil.

Modèle de Kerkhof et Moulijn :

Ce modèle considère les particules d'alumine comme étant composées de feuillets d'épaisseur dépendant de la surface spécifique. L'analyse SPX permet d'analyser plusieurs feuillets. Il permet de prédire à partir des valeurs du rapport $I(\text{Mo})/I(\text{Al})$ le passage d'un recouvrement en monocouche (bonne dispersion) à la formation de cristallites. Le modèle est le suivant :

$$\frac{I(\text{Mo})}{I(\text{Al})} = \frac{n(\text{Mo})}{n(\text{Al})} \times K \times f(\alpha) \times f(\beta)$$

avec : $I(\text{Mo})/I(\text{Al})$: rapport des intensités obtenus par SPX

$n(\text{Mo})/n(\text{Al})$: rapport du nombre de moles

$$K = \frac{\sigma_{\text{Mo}}}{\sigma_{\text{Al}}} \times \frac{E_c(\text{Mo})}{E_c(\text{Al})} = 15,7$$

σ : section efficace

E_c : énergie cinétique

$f(\beta)$ est une fonction du support, généralement proche de 1 pour des solides de grande aire spécifique.

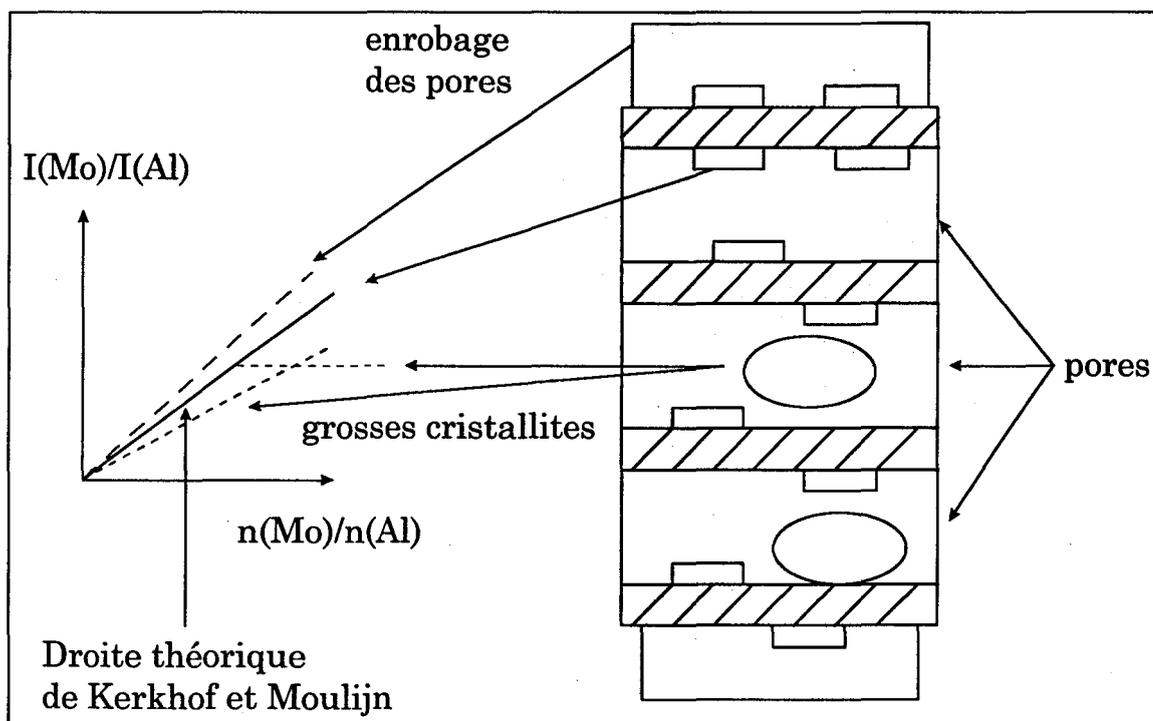
$f(\alpha)$ dépend de la taille des cristallites déposées sur le support :

- Dans le cas d'un recouvrement en monocouche (cristallites de petite taille), $f(\alpha)$ est proche de 1. On se trouve sur la droite de bonne dispersion définie par :

$$\frac{I(\text{Mo})}{I(\text{Al})} = \frac{n(\text{Mo})}{n(\text{Al})} \times 15,7$$

- Quand la taille des cristallites augmente, $f(\alpha)$ devient inférieur à 1. On se trouve en dessous de la droite
- Lorsqu'il y a mauvaise ou non pénétration de la solution dans les pores (enrobage des pores), on se trouve au dessus de la droite du modèle.

Les différents cas de figure sont représentés sur le schéma suivant :



Représentation schématique du modèle de Kerkhof et Moulijn.

ANNEXE 2

1. Mode opératoire :

L'hétéropolyanion massique non réduit est dissout dans l'eau à une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ M. Avant de procéder à la réduction, cette solution est dégazée sous argon pendant 1 heure. Toutes les opérations qui suivent sont réalisées sous un flux permanent d'argon, afin d'éviter la réoxydation du polyanion réduit.

On ajoute la quantité de réducteur calculée de manière à obtenir une réduction de 4 électrons. Les solutions deviennent progressivement d'une couleur bleue encre, couleur caractéristique de l'hétéropolyanion réduit. Dans le cas de l'utilisation du cobalt métallique, la dissolution du cobalt est lente et nécessite une agitation du milieu durant 2 jours. La réduction par l'hydrazine nécessite également une agitation de 24 heures pour obtenir le dérivé réduit à 4 électrons. Il y a alors dégagement visible de diazote N_2 . Dans le cas de l'utilisation de l'acide thioglycolique, la réduction est rapide.

Le polyanion étant réduit, on ajoute la quantité stoechiométrique de $CoCO_3$ pour avoir substitution des acidités H^+ du composé par les ions Co^{2+} . Il y a dissolution du carbonate de cobalt et dégagement visible de CO_2 . La solution est ensuite placée à l'évaporateur rotatif et le solide ainsi isolé est conservé sous argon dans un dessiccateur.

2. Schéma récapitulatif des synthèses :

L'analyse élémentaire des solides préparés est en bon accord avec les valeurs théoriques attendues. Les valeurs reportées dans les schémas de synthèses (nombre d'atomes de cobalt) correspondent aux valeurs réelles mesurées. Les différentes synthèses réalisées à base de l'acide phosphomolybdique et de l'acide silicomolybdique sont représentées **figures 1 et 2**. Dans les schémas, TGA et HYD symbolisent respectivement l'acide thioglycolique et l'hydrazine. Les formules correspondent à des bilans massiques et ne préjugent pas de la nature réelle des espèces présentes.

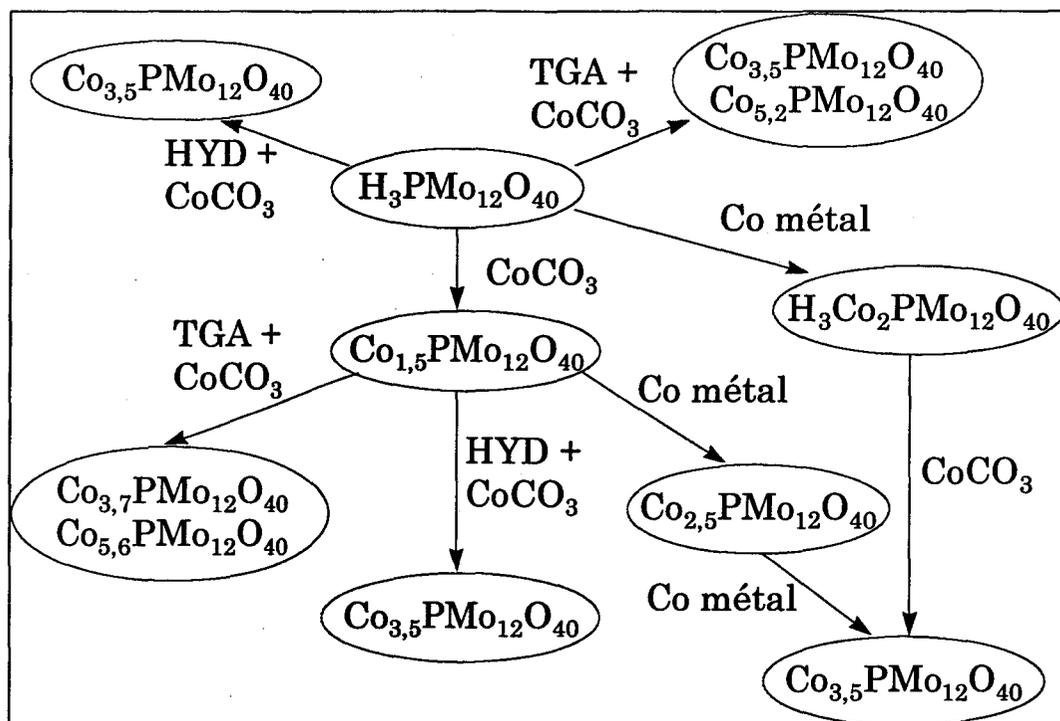


Figure 1 : Schéma de synthèses (polyanions à base de phosphore)

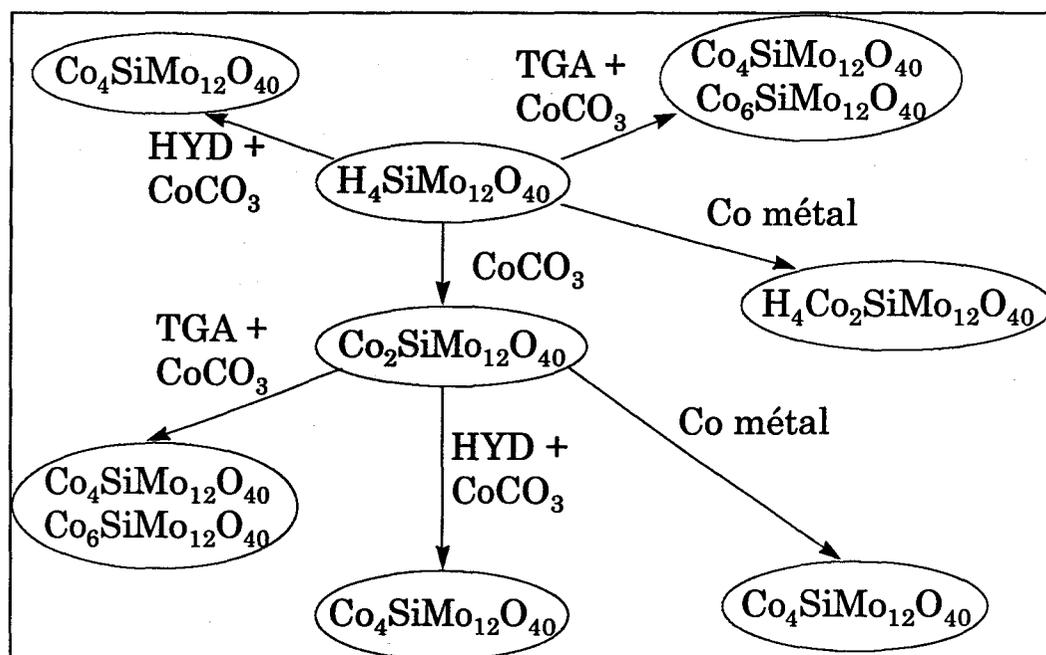


Figure 2 : Schéma de synthèses (polyanions à base de silicium)

ANNEXE 3**1. La résonance magnétique nucléaire :**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) repose sur l'existence d'éléments ayant un spin nucléaire I non nul. L'application d'un champ magnétique B_0 à un ensemble de spins provoque une orientation des spins et un éclatement des niveaux d'énergie du système de spins (levée de dégénérescence). La fréquence à laquelle a lieu la transition entre deux niveaux d'énergie est appelée fréquence de Larmor ν_0 . Elle vérifie la relation :

$$\Delta E = h\nu_0 = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

B_0 champ extérieur appliqué
 γ rapport gyromagnétique du noyau observé

Le champ effectivement ressenti par le noyau est différent du champ appliqué B_0 , car il existe un effet d'écran dû au nuage électronique environnant. En effet, les électrons entourant le noyau observé possèdent un moment magnétique orbital μ qui entre en rotation autour de B_0 (mouvement de précession). Il y a alors création d'un champ magnétique proportionnel à B_0 mais de sens opposé. Ce champ affaiblit le champ extérieur appliqué B_0 , créant ainsi un phénomène d'écran : c'est l'écran diamagnétique. Plus la charge électronique est grande, plus l'écran est important. Il faut donc appliquer un champ plus fort que B_0 pour retrouver les conditions de résonance à fréquence fixée. Ainsi, plus la charge électronique portée par l'atome est importante, plus le noyau apparaît blindé et plus il résonnera à champ élevé. On note σ la constante d'écran. σ est une grandeur caractéristique de l'environnement chimique du noyau. De plus il existe une composante paramagnétique de la constante d'écran σ issue de la déformation des couches électroniques par B_0 . Le champ ainsi créé est proportionnel à B_0 et dans le même sens que ce dernier. σ peut alors s'écrire comme la somme de deux composantes, une composante diamagnétique et une composante paramagnétique :

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}$$

Le champ effectivement ressenti par le noyau peut donc s'écrire : $B = B_0(1-\sigma)$. La fréquence de résonance du noyau est donnée par la relation :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1-\sigma) = \nu_0(1-\sigma) \quad (\sigma \text{ est difficile à calculer})$$

On définit le déplacement chimique δ de l'atome dans la substance étudiée en ppm par rapport à la position du signal de résonance d'une référence :

$$\delta = \left(\frac{B_{\text{réf}} - B_{\text{obs}}}{B_{\text{réf}}} \right) * 10^6$$

$B_{\text{réf}}$ champ appliqué pour obtenir la résonance de la référence

B_{obs} champ appliqué pour obtenir la résonance de la substance étudiée

δ s'écrit encore :

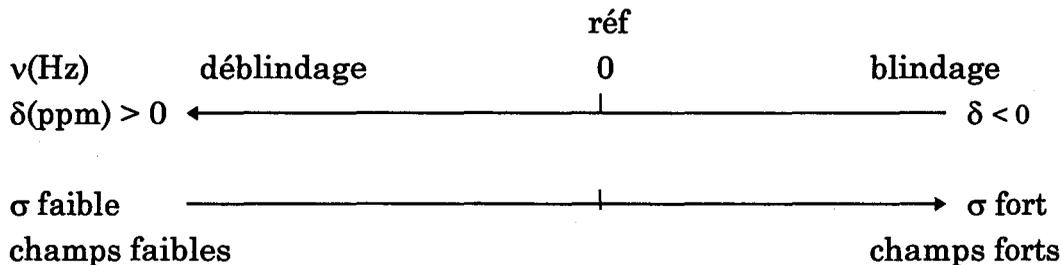
$$\delta = \left(\frac{\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \right) * 10^6$$

$$\nu_{\text{obs}} = \nu_0(1 - \sigma)$$

$\nu_{\text{réf}}$ fréquence de résonance d'une substance de référence pour le noyau étudié

Ainsi, si le noyau est fortement blindé (σ fort), il faut appliquer un champ fort par rapport à B_0 pour avoir résonance de la substance. Si le noyau est faiblement blindé (σ faible), il faut appliquer un champ faible par rapport à B_0 pour avoir résonance de la substance.

Par convention, l'échelle des σ varie en sens contraire par rapport à l'échelle des ν et des δ . Les conventions sont les suivantes :



Lorsqu'un corps paramagnétique (cas de Co^{2+}) est présent dans la substance étudiée, il y a création d'un champ local qui s'ajoute à B_0 . Il y a alors déblindage du noyau et déplacement de δ vers les valeurs positives. Cet effet peut être très important.

Le phosphore ^{31}P est un noyau facilement observable en RMN car il est le seul isotope naturel du phosphore et il possède un spin nucléaire I égal à $1/2$.

Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres RMN des échantillons est un spectromètre Bruker AC300.

Les conditions opératoires utilisées dans notre étude sont les suivantes :

- référence externe : H_3PO_4 à 85 %
- solvant : eau (dégazée pour les hétéropolyanions réduits)
- les solutions sont obtenues par redissolution des composés massiques.

2. La polarographie :

2.1. Principe :

La polarographie permet d'analyser de façon quantitative et qualitative les espèces chimiques présentes en solution, à la condition qu'elles soient électroactives. Pour une électrode solide, la limite de détection des composés est de l'ordre de 10^{-6} mole/l. Il convient de noter que la polarographie permet la détermination simultanée de plusieurs espèces, à la condition que l'un au moins de leurs processus d'échange électronique soit différent. L'avantage de la méthode polarographique réside dans la faculté d'obtenir les potentiels de demi-vague du couple redox, même si l'un des états redox du composé est peu stable. En effet, lorsque les échanges électroniques sont rapides, la destruction du composé est en général lente par rapport à la réaction électrochimique [1]. De plus, dans le cas d'échanges réversibles, le potentiel de demi-vague s'apparente au potentiel standard apparent et devient une caractéristique du composé étudié pour l'échange électronique considéré.

Le principe de la méthode est basé sur le tracé et l'interprétation des courbes intensité-potentiel $I = f(E)$. On applique une tension variable entre 2 électrodes et on mesure l'intensité du courant qui traverse la solution. La tension doit rester constante au cours de la mesure de l'intensité. Dans le cas où un échange électronique est possible, la variation d'intensité du courant, fonction de E , est appelée polarogramme ou vague polarographique.

2.1.1. Système à 3 électrodes :

La cellule électrochimique la plus simple comprend deux électrodes, l'électrode de référence et l'électrode de travail, aux bornes desquelles on impose une différence de potentiel E_{imp} . L'électrode de référence est une électrode de potentiel constant, c'est à dire indépendant de l'intensité du courant qui la traverse, et connu. Elle joue alors aussi un rôle de contre-électrode. Or la solution

comprise entre les deux électrodes est équivalente à une résistance R . Lorsque cette résistance est non négligeable, on doit ajouter à la différence de potentiel imposée entre les deux électrodes E , une différence de potentiel supplémentaire due à la chute ohmique $R|i|$, pour obtenir la différence de potentiel V mesurée entre les deux électrodes :

$$V = E + R|i|$$

Si R et i restent faibles, on peut négliger la chute ohmique. Cependant, la résistance peut devenir grande si la concentration des corps électrolysés est faible ou si les intensités mesurées sont plus importantes ($>10 \mu\text{A}$). Une correction de chute ohmique est donc nécessaire.

Pour éviter cet inconvénient, on utilise généralement un montage à trois électrodes :

- une électrode de référence
- une électrode de travail
- une électrode auxiliaire (contre-électrode)

Au lieu de mesurer la différence de potentiel entre les deux électrodes servant à effectuer l'électrolyse, on détermine la différence de potentiel entre l'électrode de travail et une troisième électrode de potentiel fixe et connu, qui est alors l'électrode de référence. Aucun courant ne circule dans ce circuit auxiliaire, autre que celui qui sert à réguler le potentiel imposé. Il n'y a en principe pas de chute ohmique ; le potentiel mesuré est le potentiel exact de l'électrode de travail, par rapport à la référence. Le schéma du montage est représenté figure 1.

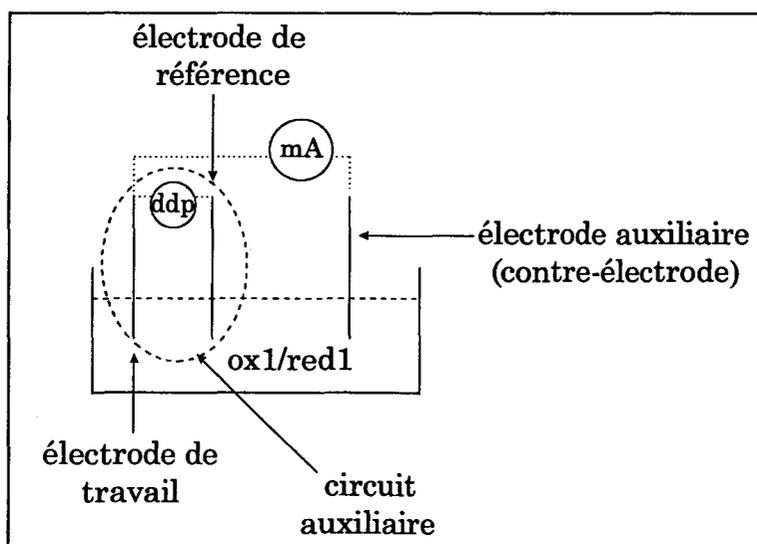


Figure 1 : Schéma du système à 3 électrodes

2.1.2. Loi de Nernst :

La variation de courant mesurée est fonction du potentiel d'une électrode inattaquable (électrode de travail) repéré par rapport à un potentiel de référence (électrode de référence : couple Ag/AgCl ou Hg₂Cl₂/Hg). Le potentiel de l'électrode de travail est imposé par une différence de potentiel ajustable entre cette électrode et une contre-électrode (électrode auxiliaire) à l'aide d'un potentiostat. Le résultat est une polarisation positive ou négative de l'électrode de travail par rapport à la référence. En présence d'un couple oxydo-réducteur ox1/red1 et en absence de polarisation (pas de différence de potentiel appliquée), le potentiel de l'électrode de travail, par rapport à la référence, est imposé par le potentiel du couple redox par rapport à cette référence selon la loi de Nernst, si le système est réversible :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{(ox1)}{(red1)} \right]$$

E° : potentiel standard, constante caractéristique du système oxydo-réducteur

n : nombre d'électrons mis en jeu

(ox1) et (red1) : les activités de l'oxydant et du réducteur

Si le potentiel imposé à l'électrode de travail est supérieur en valeur algébrique au potentiel du couple redox (ox1/red1) présent en solution, par rapport à l'électrode de référence, alors une réaction d'échange peut se produire : $red1 \rightarrow ox1 + ne^{-}$ jusqu'à égalisation des potentiels ($E_{eq} = E_{imp}$). En effet, si on impose à l'électrode un potentiel $E > E_{eq}$, il n'y a plus d'équilibre entre l'électrode et la solution ; des électrons sont donc échangés entre la solution et l'électrode jusqu'à ce que le potentiel de la solution redevienne égal au potentiel imposé à l'électrode. On est dans le cas d'une polarisation anodique. La réaction inverse se produit dans le cas d'une polarisation cathodique. Ainsi, en imposant un potentiel déterminé à l'électrode, on provoque une réaction d'oxydation ou de réduction, d'un au moins des partenaires des couples redox présents en solution.

2.1.3. Courant de diffusion :

Si la réaction d'échange électronique est rapide (système réversible), le système est en constant déséquilibre à proximité de la surface de l'électrode (double couche de Helmholtz) et la vitesse d'échange est limitée par la diffusion des réactifs (oxydant ou réducteur) vers l'électrode. En effet, au cours de l'électrolyse la réaction électrochimique provoque une variation de la concentration des espèces au voisinage de l'électrode. Il existe alors un gradient

de concentration entre la surface de l'électrode et la solution, qui provoque un mouvement de ces espèces des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés (figure 2).

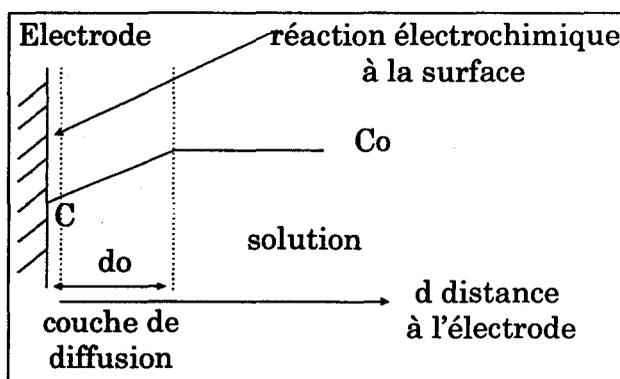


Figure 2 : Diffusion des espèces vers l'électrode

L'hypothèse de Nernst indique que la diffusion est limitée à une couche d'épaisseur d_0 constante autour de l'électrode. En supposant que la concentration dans la couche de diffusion varie linéairement avec la distance à l'électrode, le **courant de diffusion** i peut s'écrire : $i = \pm k_D (C_0 - C)$

avec : C_0 est la concentration au sein de la solution

C est la concentration à la surface de l'électrode

k_D est un coefficient de proportionnalité

Par convention, pour une réduction, le signe est pris négatif pour les corps qui arrivent à l'électrode et positif pour les corps qui s'en éloignent. Pour une oxydation, c'est l'inverse. On a donc la relation :

$$i = \pm k_D (C_0 - C) = k_{\text{red}} ([\text{red}_0] - [\text{red}]) = - k_{\text{ox}} ([\text{ox}_0] - [\text{ox}])$$

où $[\text{red}_0]$ et $[\text{red}]$ représentent les concentrations du réducteur respectivement dans la solution et à la surface de l'électrode ; $[\text{ox}_0]$ et $[\text{ox}]$ représentent les concentrations de l'oxydant respectivement dans la solution et à la surface de l'électrode

C'est ce courant de diffusion (limitant le courant d'électrolyse) qui est mesuré pendant un court intervalle de temps (cas de l'électrode à goutte de mercure). Dans le cas d'une électrode tournante (Pt ou C), le même raisonnement peut s'appliquer au courant de convection, et la forme des courbes $I = f(E)$ reste analogue à celle de la polarographie classique sur électrode à goutte.

2.1.4. Potentiel de demi-vague :

Le courant de diffusion i tend vers une limite lorsque C tend vers 0 ; c'est le courant limite de diffusion i_D . Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ est, par définition, le potentiel correspondant à la valeur de l'intensité du courant égale à $i_D/2$ (**figure 3**). Lorsque le système est réversible, ce qui est le cas dans notre étude, le potentiel de demi-vague est égal au potentiel apparent $E^{o'}$ défini par la relation :

$$E^{o'} = E^o + \frac{RT}{nF} \log \left[\frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \right]$$

où γ_{ox} et γ_{red} représentent les coefficients d'activité respectivement de l'oxydant et du réducteur du couple redox dans la solution étudiée.

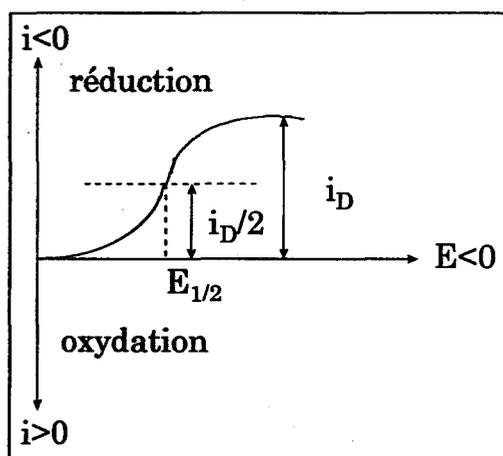


Figure 3 : Représentation du potentiel de demi-vague

Comme tout potentiel électrochimique, les valeurs des potentiels de demi-vague dépendent de la référence utilisée. La convention adoptée pour le tracé des courbes est celle de la **figure 3**.

2.2. Conditions expérimentales :

L'analyseur polarographique utilisé est un appareil TACUSSET (POL 150) équipé d'un logiciel TraceMaster 5.

Compte tenu de leurs potentiels standards apparents, l'électrode à goutte de mercure ne permet pas d'étudier les hétéropolyanions à base de molybdène

[2]. A cause de leur pouvoir oxydant élevé, les acides silicomolybdique et phosphomolybdique oxydent le mercure en ions mercurieux, ce qui rend difficile l'étude de leur comportement [3]. L'électrode de travail choisie pour cette étude est donc une **électrode tournante de carbone vitreux**.

Le système à 3 électrodes utilisé dans notre étude est le suivant :

- électrode de référence : Ag/AgCl
- électrode auxiliaire de platine
- électrode de travail : électrode tournante en carbone vitreux

Les potentiels standard d'oxydo-réduction E° par rapport à la référence H^+/H_2 à pH = 0 (état standard du proton) sont les suivants :

- Ag/AgCl : + 0,22 V
- électrode au calomel $HgCl_2/Hg$: + 0,27 V
- O_2/H_2O : + 1,23 V

On applique aux électrodes un signal de potentiel continu par échelons. La mesure du courant est effectuée par simple échantillonnage à la fin de chaque échelon. La durée d'échelon est prise égale à 0,2 s et l'amplitude d'échelon à 1 mV. Dans notre étude, pour des raisons pratiques, on se limite à un potentiel négatif de -200 mV par rapport à Ag/AgCl ; ce qui nous permet de voir les 3 premières vagues de réduction. La borne supérieure, pour des valeurs positives, est déterminée par l'oxydation de l'électrode (carbone) ; mais cette oxydation intervient pour des valeurs très élevées du potentiel, que nous n'atteindrons pas. La borne supérieure est prise égale à 500 mV ; au-delà le cobalt présent dans les solutions peut créer des phénomènes d'inhibition.

L'intensité du courant de convection étant fonction de la vitesse de rotation de l'électrode tournante, on a choisi une vitesse de rotation constante de 2700 t.mn⁻¹.

On impose par ailleurs un temps de désoxygénation du milieu. En effet O_2 est un composé électroactif et peut en se réduisant conduire à des réactions chimiques secondaires parasites (ions peroxy...). De plus, la présence d'oxygène risque de réoxyder les espèces réduites que l'on veut étudier, et par conséquent de fausser l'étude quantitative des mélanges à analyser. La désoxygénation du milieu se fait par passage d'un courant d'azote à travers la solution. Avant de passer dans la solution, l'azote passe dans un barboteur de manière à saturer le gaz en humidité pour éviter la variation de volume de la solution dégazée. Ainsi la concentration de la solution est connue et reste fixée. Le temps de

désoxygénation est pris égal à 60 s pour les hétéropolyanions non réduits et égal à 300 s pour les hétéropolyanions réduits.

La concentration des solutions étudiées par polarographie est comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} M. La concentration choisie pour nos solutions est 10^{-3} M.

Lorsque l'on dissout le solide massique directement dans la solution électrolytique, les courbes obtenues par polarographie de ces solutions sont alors représentatives de l'état d'équilibre dans cette solution d'analyse. Si les réactions d'évolution sont lentes (concentration faible), les courbes sont alors représentatives des espèces contenues dans le solide. Les espèces présentes peuvent cependant être différentes (de façon qualitative ou quantitative) de celles observées dans les solutions d'imprégnation, où le solide massique est remis préalablement en solution dans de l'eau dégazée (afin d'éviter la réoxydation des composés réduits). Les solutions polarographiques sont alors préparées en dissolvant le solide massique préalablement dans de l'eau dégazée ; cette solution est ensuite diluée dans la solution électrolytique. Les réactions en solution étant lentes par rapport aux réactions aux électrodes, **les courbes représentent bien les espèces à l'équilibre en solution aqueuse présentes dans les solutions d'imprégnation.**

- [1] J.P. Launay, R. Massart, P. Souchay, J. of the Less Common Metals, 36 (1974), 139.
- [2] P. Souchay, R. Massart, G. Hervé, Review of polarography (japan), 14 (1967), 271.
- [3] R. Massart, Ann. Chim., (1968), t3, 507.

ANNEXE 4

Le spectre du molybdène des catalyseurs sulfurés est complexe. On peut le décomposer en plusieurs composantes (figure 1) qui sont attribuées à :

- une composante 2s du soufre (El = 226 eV).
- une composante de degré +IV du molybdène correspondant à MoS_2 : les deux pics sont attribuables aux niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ respectivement à 232,2 eV et 229,1 eV.
- une composante de degré +VI du molybdène correspondant à Mo^{VI} en environnement oxygène : les deux pics sont attribuables aux niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ respectivement à 236,2 eV et 233,1 eV.
- une composante qui pourrait correspondre à la présence de oxysulfures de degré V ou VI : les deux pics sont attribuables aux niveaux $3d^{3/2}$ et $3d_{5/2}$ respectivement à 234,1 eV et 231 eV.

La déconvolution, doit respecter les conditions suivantes pour chaque composé (composante 5/2 et 3/2 des pics) :

$$\frac{I_{5/2}}{I_{3/2}} = 1,5 \text{ et } E_{c5/2} - E_{c3/2} = 3,1 \text{ eV}$$

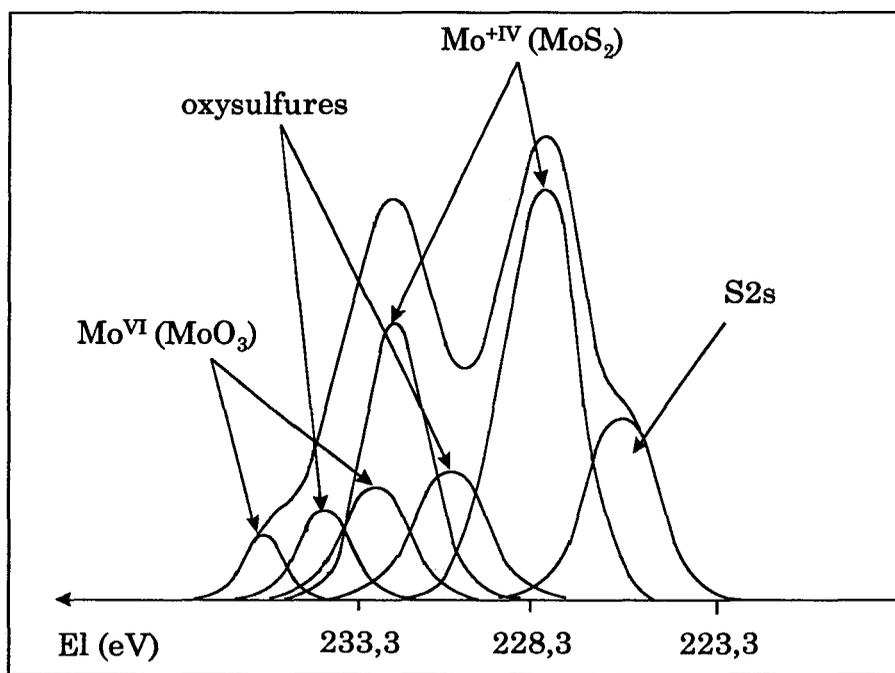


Figure 1 : Représentation schématique de la déconvolution du spectre SPX du molybdène

Annexe 4

De cette décomposition, on en déduit un taux de sulfuration qui correspond au rapport de l'aire du Mo^{IV} (MoS₂) sur l'aire totale du spectre du molybdène (en enlevant la surface du pic de la composante 2s du soufre).

ANNEXE 5**TEST THIOPHENE :**

Les charges traitées en hydrotraitement sont constituées de molécules aromatiques sulfurées plus ou moins complexes. Le thiophène est la molécule la plus simple considérée comme représentative de ces molécules sulfurées présentes dans les charges traitées en hydrodésulfuration. Les mécanismes d'HDS mis en évidence sur cette molécule passent soit par une hydrogénolyse directe de la liaison C-S, suivie d'une hydrogénation soit par une hydrogénation du cycle, suivie d'une hydrogénolyse de la liaison C-S.

Le test catalytique est réalisé à pression atmosphérique sur une masse de 200 mg de précurseur oxyde.

On présulfure tout d'abord in situ le précurseur oxyde, sous un mélange H₂/H₂S dans les proportions 10/90 et sous un débit de gaz de 6l/h. La sulfuration s'effectue à 400°C pendant 2 heures (vitesse de montée en température de 360°C/h).

Le four est ensuite refroidi jusqu'à 300°C, toujours sous flux de H₂/H₂S. Le catalyseur est alors placé sous un mélange H₂/thiophène (le flux de H₂S n'est stoppé que lorsque le thiophène passe réellement dans le réacteur). Le thiophène, qui se trouve dans un bain à 15°C, a une pression de vapeur saturante de 50 torr. Il est entraîné par l'hydrogène et la fraction du thiophène dans le mélange gazeux est de 6,6 %. Le débit de gaz est de 1,2 l/h.

Au cours de la réaction, des prélèvements sont effectués toutes les heures et injectés dans un chromatographe en phase gazeuse. Les produits sont identifiés comme étant du n-butane et des butènes. Le taux de conversion réel est obtenu au bout de 3 heures lorsque le taux s'est stabilisé.

Le **taux de conversion X** est déterminé par la relation :

$$X = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i S_i + S_t \times \frac{4}{3,4}}$$

avec : S_i surface du pic du chromatogramme pour le produit i

S_t surface du pic du chromatogramme pour le thiophène

L'activité **A** exprimée en moles de thiophène converties par g de catalyseur et par seconde est exprimée de la façon suivante :

Annexe 5

$$A = \frac{X}{100} \times \frac{F_t}{m}$$

avec : **m** la masse de catalyseur (g)

X le taux de conversion (%)

F_t le débit molaire de thiophène (mole/s) défini par :

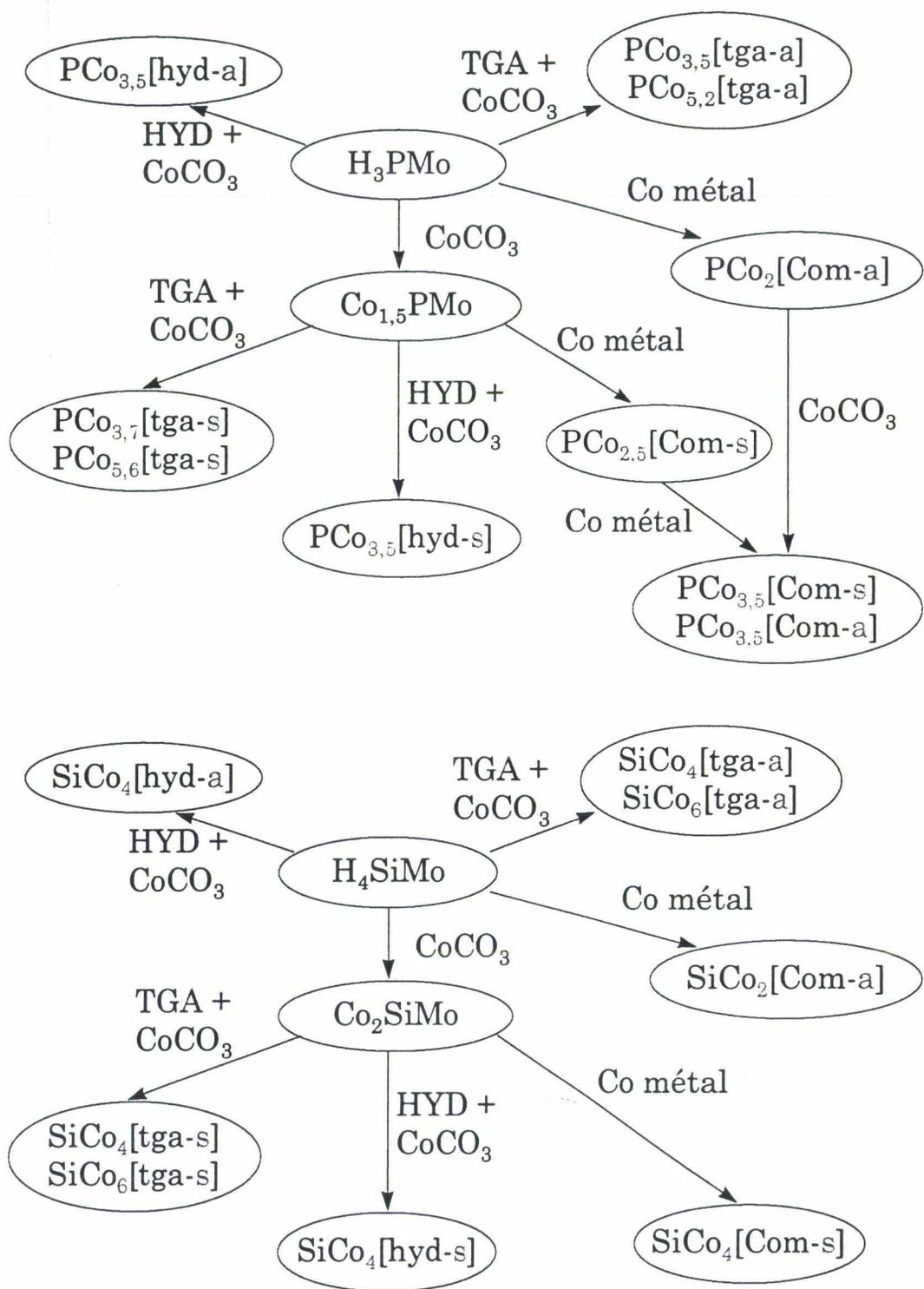
$$F_t = \frac{Q_t}{v_m} = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/s}$$

Q_t débit volumique de thiophène

v_m volume molaire

SCHEMAS DE SYNTHESSES ET

NOMENCLATURE



TGA (tga) acide thioglycolique

HYD (hyd) hydrazine

Com Co métallique

s réduction effectuée sur le sel $Co_{1,5}PMo$ ou Co_2SiMo

a réduction effectuée sur l'acide H_3PMo ou H_4SiMo

