

Université des Sciences et Technologies de Lille

U.F.R. de Chimie

ECOLE DOCTORALE : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

présentée par

Catherine MARTIN

Soutenue le

21 octobre 2003

en vue de l'obtention du

Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

mention : structure et dynamique des systèmes réactifs

**CATALYSEURS D'HYDRODESULFURATION
PREPARES A PARTIR D'HETEROPOLYANIONS
DE TYPE ANDERSON**

JURY

Mme Michèle BREYSSE, Directeur de Recherches CNRS (rapporteur)

M. Emmanuel CADOT, Professeur (rapporteur)

Mme Virginie HARLE, Responsable du laboratoire de Catalyse, Rhodia

M. Denis GUILLAUME, Ingénieur de Recherches, IFP

Mme Carole LAMONIER, Maître de Conférences

M. Edmond PAYEN, Professeur (Directeur de thèse)

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse de Lille, dirigé par le Professeur Edmond PAYEN. Mes remerciements s'adressent donc tout d'abord à Monsieur Edmond PAYEN, non seulement pour l'accueil qu'il m'a réservé, pour le suivi de mon travail en tant que directeur de thèse, mais aussi pour ses nombreuses qualités humaines.

Je remercie également Carole LAMONIER, qui m'a encadrée tout au long de ces trois années. C'est non seulement ses compétences scientifiques que je voudrais souligner, mais aussi sa disponibilité permanente, ses qualités d'écoute et d'encouragement. Je me souviendrai longtemps des longues heures que nous avons passé ensemble sur les lignes EXAFS du LURE, au cours desquelles nous avons beaucoup travaillé mais aussi beaucoup discuté.

Cette thèse s'est déroulée en partenariat avec l'Institut Français du Pétrole, et je tiens à remercier Virginie HARLE et Denis GUILLAUME, qui ont assuré successivement le suivi de mon travail. Les réunions que nous avons eues ont toujours été l'occasion d'un échange très enrichissant, et j'ai vraiment beaucoup apprécié cette collaboration.

Mes remerciements s'adressent aussi à Madame Michèle BREYSSE et à Monsieur Emmanuel CADOT, qui ont accepté de lire ce mémoire et d'en être les rapporteurs.

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai eu l'occasion d'établir de nombreuses collaborations, non seulement au sein du Laboratoire de Catalyse de Lille, mais aussi à l'extérieur, et je voudrais remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai été amenée à travailler. J'adresse donc de vifs remerciements aux personnels du LURE, à Orsay, en particulier à Françoise VILLAIN pour tous ses conseils et sa disponibilité, et à Fayçal BOUAMRANE pour sa précieuse aide pour surmonter tous les problèmes techniques rencontrés lors des préparations d'expériences. Je remercie Olivier MENTRE pour les nombreux renseignements cristallographiques que je suis venue sans cesse réclamer, Laurence BURYLO pour les manipulations de DRX, Catherine MELIET pour les mesures de RMN, Anne PONCHEL pour les manipulations sur le spectromètre UV-visible, à Lens, Ahmed ADDAD avec qui ont été effectuées les mesures en microscopie.

Au sein du Laboratoire de Catalyse de Lille, je remercie particulièrement Léon GENGEMBRE, pour l'XPS, Olivier GARDOLL, pour l'ATG et les nombreuses heures de « location » de son ordinateur, Pascale DEFAUX pour ses explications concernant le spectromètre Raman entre autres, Jean-François PAUL qui m'a fourni de beaux dessins d'HPA, Michel FOURNIER pour ses conseils concernant les problèmes de chimie minérale, Pascal BLANCHARD et Guillaume PLAZENET, mon voisin de bureau pendant deux ans, qui m'a donné de grands conseils en EXAFS. J'ai beaucoup apprécié l'aide qu'ils m'ont tous apportée.

Mireille CHEVALIER et sa perpétuelle bonne humeur n'est pas oubliée dans ces remerciements, pour son aide précieuse au moment de relier les rapports. Je remercie aussi Noëlla BREMARD et Sophie CORNIL, que j'ai dérangées très souvent au secrétariat pour passer une commande urgente.

Enfin, j'associe à ces remerciements tous les membres du Laboratoire de Catalyse de Lille et des laboratoires voisins, jeunes ou moins jeunes, avec qui j'ai pu travailler, nager, jouer au badminton, au tarot, ou tout simplement discuter. Grâce à la bonne ambiance qui règne dans ce laboratoire, j'ai passé ici trois années vraiment très agréables.

Sommaire

Introduction générale	2
<hr/>	
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Catalyseurs conventionnels	5
I.1. Procédé de préparation	5
I.2. Le précurseur oxyde non promu Mo / Al ₂ O ₃	6
I.3. Précurseur oxyde promu CoMo / Al ₂ O ₃	7
I.4. Ajout d'un dopant : CoMoP / Al ₂ O ₃	8
I.5. Etude de la genèse du précurseur oxyde	9
I.5.1. Phénomène d'adsorption	9
I.5.2. Phénomène de dissolution-précipitation	11
I.5.3. Conclusion : chimie des imprégnations	13
I.6. La phase active	14
I.6.1. Catalyseurs Mo sulfurés	14
I.6.2. Catalyseurs CoMo sulfurés	15
I.6.3. Conclusion	17
II. Modification de la solution d'imprégnation : catalyseurs phosphorés, et utilisation d'agents complexants	18
III. Utilisation d'hétéropolyanions pour la préparation des catalyseurs	19
III.1. Hétéropolyanions (HPA)	19
III.2. Nouveaux catalyseurs	24
III.2.1. Catalyseurs à base d'HPA de Keggin	24
III.2.2. Catalyseurs à base d'HPA d'Anderson	27
IV. Conclusion	28
Références bibliographiques	30
<hr/>	

Chapitre II : Synthèse et Caractérisations des sels d'HPA précurseurs

I. Synthèses	35
I.1. Les sels d'ammonium	35
I.1.1. Sels d'ammonium des HPA d'Anderson	35
I.1.2. Sels d'ammonium de l'HPA dérivé de la structure d'Anderson	36
I.2. Les sels de cobalt	37
I.2.1. Synthèse du sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique	37
I.2.2. Obtention des sels de cobalt des HPA d'Anderson et de la structure dérivée	38
I.3. Les sels de nickel	38
II. Caractérisations des sels d'HPA	40
II.1. Spectroscopies de vibration Infra-Rouge et Raman	40
II.1.1. Etude des sels d'HPA massiques	40
II.1.2. Etude des sels d'HPA en solution	44
II.1.3. Etude de la stabilité des solutions de sels d'HPA en fonction du pH	46
II.2. Spectroscopie UV-visible et Réflectance Diffuse	50
II.2.1. Réflectance Diffuse sur les sels d'HPA massiques	50
II.2.2. Spectroscopie UV-visible sur les solutions des sels d'HPA	52
II.3. XANES au seuil K du Co	54
II.4. Résolution de structure par DRX	56
II.5. EXAFS	62
II.5.1. EXAFS au seuil K du Mo	62
II.5.2. EXAFS au seuil K du Co	66
II.6. Analyses Thermogravimétriques	71
II.6.1. Sels d'ammonium	71
II.6.2. Sels de cobalt	77
II.7. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	83
II.7.1. Analyse qualitative	83
II.7.2. Analyse quantitative	85
III. Conclusion	86
Références bibliographiques	88

Chapitre III : Précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃

I. Introduction	91
II. Préparation des précurseurs oxydes	91
III. Précurseurs oxydes conventionnels	92
III.1. Etude des solutions d'imprégnation par spectroscopie Raman	93
III.2. Caractérisation des échantillons CoMo/Al ₂ O ₃ après l'étape de maturation par spectroscopie Raman et RMN du ²⁷ Al	94
III.3. Caractérisation des échantillons CoMo/Al ₂ O ₃ après séchage	95
III.4. Caractérisation des échantillons CoMo/Al ₂ O ₃ après calcination	101
III.4.1. Etude par spectroscopie Raman	101
III.4.2. Etude par réflectance diffuse UV-visible	102
III.4.3. Etude par EXAFS au seuil K du Co	103
III.5. Conclusion	104
IV. Précurseurs oxydes à base d'hétéropolycomposés	105
IV.1. Etude des précurseurs après maturation	106
IV.2. Etude des précurseurs après séchage	110
IV.2.1 Etude par spectroscopie Raman	110
IV.2.2. Etude par SPX	111
IV.2.3. Etude par spectroscopie UV-visible	114
IV.2.4. Spectroscopie d'absorption X au seuil K du Co	117
IV.2.5. Conclusions	121
IV.3. Etude des précurseurs oxydes à l'état calciné	122
IV.4. Conclusion	123
V. précurseurs oxydes à base d'hétéropolycomposés obtenus par préparation directe	124
VI. Conclusion générale	124
Références bibliographiques	126

Chapitre IV : Les phases actives	
I. Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	128
I.1. Etude des catalyseurs sulfurés	128
I.2. Etude de la genèse des phases actives	133
II. Etude par METHR	135
III. Tests catalytiques en HDS du thiophène	138
III.1. Tests d'HDS du thiophène réalisés après calcination des précurseurs oxydes à 500°C sous O ₂	138
III.2. Etude de l'effet de la calcination sur les performances catalytiques en HDS du thiophène	143
IV. Conclusion	146
Références bibliographiques	148

Chapitre V : Modifications des précurseurs oxydes à base d'HPC

I. Ajout de nitrate de cobalt dans les solutions d'HPC	150
I.1 Préparation des précurseurs oxydes	150
I.2. Caractérisations	151
I.2.1. Etude par spectroscopie Raman des solutions modifiées et des précurseurs oxydes obtenus à partir de ces solutions	151
I.2.2. Etude par spectroscopie XAS	153
I.2.2.1. XANES au seuil K du Co	153
I.2.2.2. EXAFS au seuil K du Co	154
I.3. Tests d'hydrodésulfuration du thiophène	155
II. Précurseurs à partir de solutions d'imprégnation sans contre-ion mais sans la structure HPA	156
II.1 Préparation des précurseurs oxydes	157
II.2. Caractérisations	157
II.2.1. Etude par spectroscopie Raman des solutions modifiées et des précurseurs oxydes obtenus à partir de ces solutions	157
II.2.2. Etude par EXAFS au seuil K du Co du précurseur oxyde à base d'HMA échangé par Co ²⁺	159
II.3. Tests d'hydrodésulfuration du thiophène	160

III. Précurseurs à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ avec ajout de H_3PO_4	161
III.1 Préparation des précurseurs oxydes	161
III.2. Caractérisations	161
III.2.1. Etude par spectroscopie Raman	161
III.2.2. Etude par spectroscopie XAS au seuil K du Co du précurseur	
oxyde à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$	163
III.2.2.1. Etude par EXAFS au seuil K du Co	163
III.2.2.2. Etude par XANES au seuil K du Co	164
III.3. Tests d'hydrodésulfuration du thiophène	165
IV. Conclusion	165
Références bibliographiques	169

Conclusion générale	171
----------------------------	-----

ANNEXES

Annexe A : Techniques expérimentales

Annexe B : Paramètres structuraux des hétéropolycomposés utilisés pour les affinements des signaux EXAFS au seuil K du Mo

Annexe C : Paramètres structuraux des hétéropolycomposés utilisés pour les affinements des signaux EXAFS au seuil K du Co

Annexe D : Test catalytique d'hydrodésulfuration du thiophène

Annexe D : Glossaire

Introduction

Dans l'industrie du raffinage pétrolier, les contraintes environnementales font de la production de carburants de moins en moins polluants un enjeu primordial, nécessitant l'utilisation de différents procédés de traitement du pétrole. Ainsi, l'hydrotraitement (HDT) est un ensemble de procédés catalytiques regroupant l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrogénation (HYD), l'hydrodézotation (HDN), l'hydrodéoxygénation (HDO) et l'hydrodémétallation (HDM). Ces procédés, en traitant les charges pétrolières par l'hydrogène à une pression et une température élevées, visent à éliminer divers éléments indésirables, comme le soufre, les composés insaturés (oléfines, dioléfines et aromatiques), l'azote, l'oxygène et différents métaux.

Cette étude concerne les catalyseurs d'hydrodésulfuration, permettant de diminuer la teneur en soufre des charges pétrolières. Les composés sulfurés, présents dans le pétrole sous forme de mercaptans, sulfures, et composés thiophéniques et benzothiophéniques, sont les premiers concernés par les procédés d'hydrotraitement. Ils sont en effet source de pollution atmosphérique par leurs produits de combustion (SO_2 , SO_3 , à l'origine des pluies acides), et de corrosion (H_2S). En outre, ils sont également des poisons redoutés par de nombreux catalyseurs utilisés au cours d'autres étapes du raffinage (reformage, isomérisation...), et ils ont également souvent une odeur très désagréable (H_2S , mercaptans). L'évolution des normes antipollution sur les teneurs en soufre des combustibles, et en particulier des gazoles, impose une amélioration constante des performances des catalyseurs d'HDS. En effet, alors que la teneur en soufre des pétroles bruts peut varier de quelques milliers de ppm pour les moins soufrés jusqu'à plus de 20000 ppm, la teneur maximale en soufre dans les gazoles fixée par la législation européenne, qui était de 500 ppm depuis 1996, est passée à 350 ppm en janvier 2000. Les spécifications prévues pour l'avenir sont de 50 ppm dès 2005, et 5 ppm à partir de 2008. Le développement actuel des pots catalytiques pour moteurs Diesel, dont les catalyseurs sont très sensibles à l'empoisonnement par le soufre est également un argument en faveur de cette diminution.

Les phases actives des catalyseurs d'hydrodésulfuration sont des nanocristallites de MoS_2 , promu ou non par du cobalt ou du nickel, et dispersés à la surface d'un support qui est le plus souvent une alumine de grande aire spécifique. Ils sont obtenus par sulfuration d'un précurseur oxyde préparé par imprégnation du support avec des solutions des sels des éléments à déposer, à savoir l'heptamolybdate d'ammonium et du nitrate de cobalt ou de nickel.

Cette étude va s'orienter autour de deux axes principaux : l'élaboration de catalyseurs innovants, préparés à partir d'hétéropolycomposés, d'une part, et la compréhension de la genèse des précurseurs catalytiques à l'état oxyde, d'autre part, afin de déterminer les paramètres les plus influents sur les performances catalytiques, et de les optimiser.

Dans une première partie, nous présenterons une analyse de la bibliographie sur les catalyseurs conventionnels $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la structure de leurs précurseurs oxydes, de leurs phases actives et les modifications de leur préparation, par l'emploi de complexants, proposées afin d'induire une amélioration de leurs performances. Nous nous orienterons vers des synthèses à partir d'hétéropolycomposés (HPC), et une étude détaillée des HPC à base de cobalt et de molybdène sera présentée dans le chapitre II. Nous aborderons ensuite dans le chapitre III l'étude de la genèse des précurseurs catalytiques $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conventionnels et de ceux obtenus à partir de ces HPC. Enfin, nous nous intéresserons dans le chapitre IV aux phases actives des catalyseurs, après sulfuration, et à leur activité en HDS du thiophène. Nous essaierons ensuite de comprendre quels paramètres permettent une amélioration des propriétés catalytiques des préparations à base d'HPC. Nous envisagerons pour cela dans le chapitre V diverses modifications des préparations à base d'HPC.

Chapitre I :

Analyse bibliographique

I. Catalyseurs conventionnels	5
I.1. Procédé de préparation	5
I.2. Le précurseur oxyde non promu Mo / Al ₂ O ₃	6
I.3. Précurseur oxyde promu CoMo / Al ₂ O ₃	7
I.4. Ajout d'un dopant : CoMoP / Al ₂ O ₃	8
I.5. Etude de la genèse du précurseur oxyde	9
I.5.1. Phénomène d'adsorption	9
I.5.2. Phénomène de dissolution-précipitation	11
I.5.3. Conclusion : chimie des imprégnations	13
I.6. La phase active	14
I.6.1. Catalyseurs Mo sulfurés	14
I.6.2. Catalyseurs CoMo sulfurés	15
I.6.3. Conclusion	17
II. Modification de la solution d'imprégnation : utilisation d'agents complexants	18
III. Utilisation d'hétéropolyanions pour la préparation des catalyseurs	19
III.1. Hétéropolyanions (HPA)	19
III.2. Nouveaux catalyseurs	24
III.2.1. Catalyseurs à base d'HPA de Keggin	24
III.2.2. Catalyseurs à base d'HPA d'Anderson	27
IV. Conclusion	28
Références bibliographiques	30

Cette étude concerne la préparation des catalyseurs d'hydrodésulfuration. Les phases actives de ces catalyseurs sont des nanocristallites de MoS_2 , promus ou non par du cobalt ou du nickel, et dispersés à la surface d'un support. Ce support est le plus souvent une alumine de grande aire spécifique, mais il peut être constitué d'autres matériaux comme le carbone, ou des oxydes du type silice, titane, zircon, ou encore des zéolithes [1]. L'alumine est souvent préférée aux autres supports parce qu'elle présente de bonnes propriétés texturales et mécaniques et n'a pas un coût trop élevé.

Dans ce chapitre, nous rappellerons d'abord le mode de préparation des catalyseurs conventionnels, ainsi que la genèse de leur phase oxyde et la structure de leur phase active. Après un récapitulatif des diverses modifications des solutions d'imprégnation pouvant être envisagées, nous nous intéresserons ensuite aux hétéropolyanions et à leur utilisation pour la préparation de nouveaux catalyseurs.

I. Catalyseurs conventionnels

De manière classique, les précurseurs $(\text{Ni})\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont préparés par imprégnation du support avec des solutions des sels des éléments à déposer, à savoir l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et le nitrate de cobalt ou de nickel, auxquels on ajoute parfois des éléments dits dopants, comme le phosphore ou le fluor.

I.1. Procédé de préparation

La préparation des catalyseurs a lieu en plusieurs étapes :

L'**imprégnation** du support peut être de deux types, à savoir, l'imprégnation à sec ou l'imprégnation à l'équilibre.

L'imprégnation à l'équilibre consiste à immerger le support dans un grand volume de solution, sous agitation afin d'améliorer les échanges entre la solution et la surface du support. Les espèces diffusent ainsi dans les pores de l'alumine et un équilibre s'établit progressivement entre la concentration des espèces à déposer à la surface et celle de la solution. Cependant, cette méthode ne permet pas de maîtriser la quantité de sel effectivement déposé, et elle impose de procéder à une séparation du solide imprégné de la solution en excès.

L'imprégnation à sec, elle, consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal au volume poreux, évitant ainsi d'avoir de grands volumes de solvant à éliminer.

La **maturation** permet à la solution de pénétrer dans les pores de l'alumine.

Les solides obtenus sont ensuite **séchés** pour éliminer le solvant puis **calcinés** afin d'éliminer les contre-ions et de restructurer la phase oxyde. Enfin, les précurseurs oxydes sont **activés** (sulfurés) pour générer les phases actives.

I.2. Le précurseur oxyde non promu Mo / Al₂O₃

Il est maintenant admis que, dans le cas des préparations classiques réalisées avec des solutions d'imprégnation à pH naturel, trois types d'espèces molybdates différentes sont observés, selon la teneur en Mo croissante [2], à savoir :

- De 0 à 0,6 atomes de Mo par nm² (3% en poids d'équivalent MoO₃ pour une alumine de S=250m²/g) : présence d'une entité isolée, caractérisée en spectroscopie Raman par une raie principale à 920 cm⁻¹ [3].
- De 0,6 à 4 atomes de Mo par nm² (17% MoO₃) : présence d'une espèce polymolybdate, caractérisée en spectroscopie Raman par une raie principale à 952 cm⁻¹ mais dont la nature exacte n'est pas clairement établie à ce jour [4]. Cette phase polymolybdate ne couvrirait pas uniformément la surface du support en formant une véritable monocouche, mais s'organiserait plutôt en petits îlots d'épaisseur variable laissant certaines parties de la surface de l'alumine vierge [5].
- Au delà de 3 ou 4 atomes de Mo par nm², on observe la présence de cristallites de MoO₃, caractérisés en spectroscopie Raman par deux raies intenses à 820 et 996 cm⁻¹. Ceux-ci se forment par précipitation dans les pores lors de l'imprégnation du sel de molybdène.

La dispersion de ces espèces oxomolybdates a été étudiée notamment en spectroscopie SPX, en suivant l'évolution du rapport I(Mo_{3d})/I(Al_{2p}) en fonction de la teneur en molybdène. Une relation linéaire est obtenue, indiquant que la surface est recouverte de façon uniforme jusqu'au point de saturation de la monocouche d'adsorption [6]. La spectroscopie Raman a par ailleurs permis une caractérisation de la structure moléculaire des phases supportées [7].

Pour les plus fortes teneurs en Mo (4 à 5 atomes de Mo par nm²), et après calcination à haute température, on observe également du molybdate d'aluminium cristallin : Al₂(MoO₄)₃.

Divers paramètres de préparation influencent l'activité des catalyseurs à base d'oxydes métalliques Mo sur alumine. Okamoto et al. [8-10] ont notamment étudié l'effet du volume de la solution d'imprégnation et le processus de séchage. Ainsi, lors de la préparation de catalyseurs Mo/Al₂O₃ par imprégnation à sec, le processus de séchage semble influencer

fortement la distribution des espèces Mo [8], alors que dans le cas d'une imprégnation avec excès de solution, les espèces Mo sont bien dispersées et leur distribution est homogène, quelles que soient les conditions de préparation. Ces auteurs ont par ailleurs montré que, si le séchage est rapide, sous pression réduite, on observe une forte ségrégation des oxydes de Mo à la surface du support [9]. Le paramètre le plus influant sur l'activité des catalyseurs Mo/Al₂O₃ à 13% MoO₃ s'est avéré être la surface spécifique du support utilisé [10].

I.3. Précurseur oxyde promu CoMo / Al₂O₃

L'addition d'un promoteur (Co ou Ni) permet d'augmenter les performances du catalyseur, grâce à une interaction entre le molybdène de la phase sulfure et le promoteur. L'existence de cette interaction a été suggérée depuis de nombreuses années [11, 12], mais sa nature n'est pas connue avec certitude.

Dans le précurseur oxyde, le cobalt se trouve dans différents environnements selon la teneur en métal, le traitement thermique effectué et la séquence d'imprégnation. Le cobalt octaédrique est majoritaire pour des températures de calcination inférieures à 550°C [13, 14]. Le cobalt tétraédrique, de couleur bleue, est majoritaire pour des températures de calcination plus élevées. Des divergences existent quant à sa sulfurabilité. Ainsi, pour Tøpsøe [15], ce cobalt n'est pas sulfurable car il se trouve sous la surface de l'alumine, mais van Veen a montré qu'une sulfuration du cobalt tétraédrique était cependant possible.

Pour de fortes teneurs en Mo (plus de 14% en poids de MoO₃), des oxydes massiques apparaissent (CoMoO₄). La formation de ces oxydes serait due à une co-précipitation des sels de cobalt et de molybdène dans les pores lors de l'imprégnation [15]. Pour de fortes teneurs en cobalt, la formation de Co₃O₄ est observée. Sur des catalyseurs préparés par imprégnation simultanée de Co et Mo, elle apparaît pour des teneurs en Co plus élevées que sur les catalyseurs préparés par imprégnation de Co seul [16].

A des teneurs intermédiaires en Mo, il existe donc un rapport optimal Co/(Co+Mo) (~0,3), qui permet d'éviter la formation de ces oxydes et qui correspond à une activité maximale [17]. Il a par ailleurs été montré que l'interaction entre le molybdène de la phase sulfure et le promoteur devait être présente sur le précurseur oxyde, ce qui évite que du cobalt interagisse avec le support, formant alors l'aluminate de cobalt CoAl₂O₄ [18].

Dans le cas où le promoteur est le nickel, les tendances observées sont les mêmes que pour le cobalt. Le nickel serait présent en sites tétraédriques et octaédriques, ainsi que dans le

composé NiMoO₄ selon les conditions de préparation. Une interaction entre le nickel et le molybdène serait présente dès l'état oxyde [19].

Les conditions de préparation influencent donc fortement la dispersion du Mo et du Co. S'il est clair qu'il faut éviter la formation d'oxydes massiques, difficilement sulfurables, la nature exacte de la phase oxomolybdate supportée ainsi que l'existence d'une interaction entre cette phase et le cobalt ne sont à ce jour pas clairement établies.

I.4. Ajout d'un dopant : CoMoP / Al₂O₃

Il a été montré que l'ajout de phosphore permettait d'améliorer l'activité des catalyseurs CoMo sur alumine. Un nombre important de catalyseurs industriels contiennent du phosphore, dopant des réactions d'hydrodésulfuration, d'hydrodézotation et d'hydrodémétallation. Celui-ci est habituellement ajouté sous forme d'acide phosphorique dans la solution d'imprégnation. Il a d'ailleurs été montré que la méthode d'imprégnation, à savoir des imprégnations successives ou simultanées, et la teneur en phosphore influencent beaucoup l'effet dopant [20].

Les meilleurs résultats sont obtenus pour de faibles teneurs en P, lorsqu'il est imprégné simultanément au Mo et Co [21]. Par contre, pour de fortes teneurs en P, un empoisonnement significatif peut avoir lieu. En outre, Prins et al. ont montré que pour des supports autres que l'alumine, comme le carbone par exemple, l'ajout de phosphore pouvait au contraire être néfaste à l'activité catalytique, même si sa teneur était faible [22].

Le phosphore interagit fortement avec la surface de l'alumine (par l'intermédiaire des groupements OH) et modifie donc les propriétés chimiques et physiques du support. La texture du catalyseur est ainsi influencée fortement par la présence de P [20] et la stabilité thermique de l'alumine est améliorée par l'ajout de phosphate [22].

Si le phosphore est imprégné sur l'alumine avant le molybdène, la dispersion du molybdène à l'état oxyde est diminuée. De plus, la quantité de molybdène adsorbée sur un support préalablement phosphoré est diminuée par rapport à celle adsorbée sur un support brut [23]. Par contre, quand le molybdène et le phosphore sont imprégnés ensemble, on augmente la dispersion du molybdène. Payen et al. ont montré que l'on formait alors un hétéropolyanion du type P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ [24]. Le rapport P/Mo idéal est de 2/5, ce qui correspond à la stoechiométrie pour former P₂Mo₅O₂₃⁶⁻. La solubilité des sels d'ammonium de cet ion P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ étant supérieure à celle de l'heptamolybdate d'ammonium, on évite ainsi la précipitation à haute teneur en Mo. A la surface du support, l'ion P₂Mo₅O₂₃⁶⁻ se décompose

en MoO_4^{2-} et PO_4^{3-} , après avoir pénétré à l'intérieur des pores, conduisant à une distribution uniforme du molybdène [20, 24]. Il a également été montré que, lorsque la teneur en phosphore est trop importante, une partie du phosphore n'est pas fortement liée au support et peut se réduire en phosphine lors de l'activation, et cette phosphine empoisonne alors les sites actifs [22].

L'utilisation de sels de phosphates ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) à la place de l'acide phosphorique H_3PO_4 , par exemple, modifie également fortement la distribution du phosphore et du molybdène [25]. Clark et Oyama ont ainsi observé une forte interaction des espèces Mo et P avec la surface de l'alumine, ce qui entraîne une augmentation de la dispersion des métaux et une activité d'HDS et d'HDN améliorée [26].

I.5. Etude de la genèse du précurseur oxyde

Ces quinze dernières années, des efforts ont été faits pour interpréter le phénomène d'imprégnation de l'alumine.

I.5.1. Phénomène d'adsorption

Il a très souvent été proposé que, lors de l'imprégnation à l'équilibre d'alumine par des solutions d'heptamolybdate d'ammonium, les espèces molybdéniques présentes en solution s'adsorbent à la surface du support [4, 27]. Ainsi, selon le pH de la solution d'imprégnation, le molybdène se trouve sous différentes formes, dans les échantillons non séchés après imprégnation. Une espèce monomérique (MoO_4^{2-}) est observée à pH basique, et lorsque le pH diminue, des espèces polymériques se forment [4].

Kasztelan et al. ont caractérisé les échantillons imprégnés à différents pH, après séchage et calcination. Ils ont montré par spectroscopie Raman que ces espèces molybdéniques restaient intactes lors du séchage des échantillons, sauf dans le cas des imprégnations à pH basique, où une phase polymérique non observée au départ se formait lors du séchage. Par contre, lors de la calcination, il y a destruction des sels, migration des espèces molybdéniques, et formation d'une phase polymolybdate en forte interaction avec le support. Cette même étude indique que l'introduction de cobalt ou de nickel lors d'une seconde imprégnation des échantillons $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ entraîne un affaiblissement de l'interaction du molybdène avec le support, avec la formation du spinelle CoAl_2O_4 et d'oxyde de cobalt Co_3O_4 après calcination.

Des modélisations du phénomène d'adsorption ont été réalisées par Lycourghiotis et al. Ces derniers ont étudié l'adsorption d'espèces molybdéniques sur l'alumine, en s'intéressant tout particulièrement aux sites d'adsorption. En effet, à la surface de l'alumine, on trouve différents sites d'adsorption possibles : les sites protonés, neutres ou déprotonés, sur lesquels s'adsorbent les espèces positivement ou négativement chargées. Ils ont montré, dans une étude par adsorption à l'équilibre, que ce sont les groupements hydroxyles de surface protonés et neutres qui sont responsables de l'adsorption des ions $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$. Il y a à la fois adsorption des ions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et MoO_4^{2-} sur des hydroxyles protonés et adsorption de MoO_4^{2-} par réaction de surface avec des hydroxyles neutres, ce dernier phénomène étant favorisé à un pH non acide [28, 29]. Une fois les ions $\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$ adsorbés, dans la couche de Helmholtz interne, il se met en place des interactions entre eux, donnant naissance à des oligomères à la surface du support [30]. Différents paramètres permettent de réguler les concentrations des sites protonés, neutres et déprotonés, en particulier le pH et la température de la solution d'imprégnation, ainsi que le dopage du support avec des ions Na^+ , Li^+ ou F^- par exemple. Ainsi, une diminution du pH, une augmentation de la température de la solution d'imprégnation ou un dopage du support avec Na^+ ou Li^+ entraînent une augmentation de la concentration de surface des sites protonés [31]. Alors que les variations du pH de la solution d'imprégnation peuvent modifier les espèces à adsorber ou favoriser la dissolution du support, l'ajout de dopant (Na^+ , Li^+) ou l'augmentation de la température de la solution d'imprégnation apparaissent comme des méthodes intéressantes pour favoriser l'adsorption des espèces molybdéniques. Parmi ces deux méthodes, c'est la régulation de la température qui semble la plus appropriée pour la préparation des catalyseurs. En effet, dans le cas du dopage par Na^+ , bien que l'adsorption du molybdène soit améliorée, on forme du molybdate de sodium, catalytiquement inactif [30].

Van Veen et al. se sont également intéressés au catalyseur après imprégnation et ont récemment proposé un mécanisme d'adsorption. Ce mécanisme est reproduit dans la Figure I-1. Pour eux, le molybdate s'adsorbe irréversiblement sur les sites basiques OH. Si ceux-ci sont protonés, il peut alors s'adsorber réversiblement, par des interactions électrostatiques [32].

Cependant, il a récemment été montré que l'alumine n'est pas inerte mais peut se dissoudre lors de l'imprégnation.

*Figure I-1 : Schéma simplifié de l'adsorption de molybdate sur des supports oxydes ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , silice-alumine amorphe) (d'après [32])
(*CUS = sites de coordination insaturée)*

I.5.2. Phénomène de dissolution-précipitation

O. Clause et al. ont montré que, lors de l'imprégnation de l'alumine avec des solutions aqueuses de sels de Co^{2+} ou Ni^{2+} à un pH proche du point isoélectrique de l'alumine, c'est à dire un pH voisin de 7, il se forme un co-précipité $\text{Co}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ ou $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ de type hydrotalcite, à travers un mécanisme de dissolution-précipitation [33].

D'Espinose de la Caillerie et al. ont procédé au dépôt d'ions Co^{2+} ou Ni^{2+} sur alumine, à travers une membrane de dialyse. Pour cela, ils ont placé l'alumine dans un sac à dialyse et ont ajouté une solution de cobalt ou de nickel à l'extérieur du sac. Un précipité est apparu à l'intérieur et à l'extérieur du sac. Ainsi, trois phénomènes se déroulent à l'interface [34]:

adsorption des ions (que nous avons abordée dans le paragraphe précédent).

dissolution de l'alumine.

précipitation de cations libérés par le support avec des ions métalliques en solution.

Les coprécipités formés entre les ions Al^{3+} extraits de la surface du support et les ions Co^{2+} ou Ni^{2+} ne sont pas fortement liés à la surface du support.

Le phénomène de dissolution du support et précipitation des ions obtenus a été étendu au cas de l'imprégnation de l'alumine par des solutions des isopolymolybdates ou isopolytungstates. Ainsi, Edwards et al. avaient-ils suggéré, à partir d'études par RMN, l'existence, à la surface des précurseurs, d'un hydrate alumino-molybdique, et Goncharova et al. avaient émis l'hypothèse de l'existence d'un hétéropolyanion, à partir d'études par spectroscopie Raman [35, 36].

Plus récemment, Carrier et al. ont réalisé une étude en imprégnant à l'équilibre une alumine avec une solution diluée d'heptamolybdate d'ammonium. Ils ont mis en évidence une solubilisation partielle de l'alumine et la formation en solution de l'hétéropolyanion de type Anderson $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$, noté AlMo_6 . La solubilité de l'alumine est augmentée par la formation de cet hétéropolymolybdate, qui induit un déplacement de l'équilibre de dissolution [37]. Selon ces auteurs, dans certaines conditions de préparation, AlMo_6 peut être la seule espèce molybdénique déposée sur le support. La présence des entités AlMo_6 est observée lors de l'imprégnation à l'équilibre de Mo sur alumine, à la fois à la surface du support et en solution, et lors de l'imprégnation à sec, pour des teneurs en Mo plus importantes. La présence de ces entités sur le solide a été vérifiée par RMN MAS par Carrier et al. : un pic symétrique est observé à 15 ppm, ainsi qu'en spectroscopies IR et Raman pour de fortes teneurs en molybdène, avec des pics à 950, 910, 565, 380 et 352 cm^{-1} [37, 38]. A partir d'études RMN, Carrier et al. ont observé que les spectres des solutions à pH acide présentaient une raie à 15 ppm, caractéristique de l'anion AlMo_6 , alors que pour un pH de 7 ou 8, MoO_4^{2-} était la seule espèce molybdénique présente.

Payen et al. ont également identifié, lors de l'imprégnation à sec, la formation de cet HPA d'Anderson. Ils ont en effet caractérisé le solide après chacune des étapes de préparation, i.e. à l'état humide, séché, calciné et réhydraté. Ils ont montré par RMN la présence de cette entité en solution dans le pore de l'alumine, aux teneurs intermédiaires en Mo (15% MoO_3). Au séchage, cette entité a également été mise en évidence par RMN MAS et spectrométrie Raman. cependant, cette entité AlMo_6 n'est pas toujours formée, et pour de faibles teneurs en Mo (6% MoO_3), l'alumine joue un rôle de tampon, empêchant la formation de l'hétéropolyanion. A faible teneur en Mo, il y a donc adsorption de molybdate tétra-coordiné, par échange avec les groupes hydroxyles en surface de l'alumine [38]. Des études in-situ (RMN MAS et Raman) ont montré qu'après calcination, on a formation d'entités tétraédriques isolées similaires à celles observées pour $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$: pic à -14 ppm en RMN, et raies à 1010 et 380 cm^{-1} en Raman. Alors que la calcination du sel d'ammonium massique $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ décomposait ce dernier en MoO_3 , ces auteurs ont observé

qu'après calcination puis remise à l'air du catalyseur Mo/Al₂O₃ à 15% MoO₃, on retrouvait le spectre Raman caractéristique de l'entité AlMo₆. Ainsi, il s'avère qu'à partir de la phase Al₂(MoO₄)₃ de surface observée après calcination, on peut reformer, par réhydratation, l'espèce AlMo₆ [37].

La formation de l'entité Anderson, qui nécessite une dissolution partielle de l'alumine, semble donc se produire lors de l'étape de maturation dans la phase liquide remplissant les pores de l'alumine. Cependant, la possibilité d'une réaction en phase solide pendant la calcination des échantillons n'est pas exclue. Le polyanion d'Anderson, XMo₆O₂₄H_xⁿ⁻ (X : hétéroatome, x=0 ou 6) a une structure plane, ce qui permet d'assurer un bon contact avec la surface du support lors de son utilisation dans la préparation de catalyseurs. En outre, pour les teneurs en Mo au delà de la limite de bonne dispersion, le sel d'ammonium (NH₄)₃AlMo₆O₂₄H₆, faiblement soluble, peut précipiter, ce qui confirme le phénomène de dissolution-précipitation.

Carrier a montré que la formation de AlMo₆ n'est quantitative qu'après une période de contact de plusieurs heures d'une solution diluée d'HMA avec l'alumine [37]. Payen et al. ont observé par ailleurs la formation de ce composé par imprégnation à sec avec des solutions saturées d'HMA après une période de maturation de 2 heures. Si van Veen et al contestent la dissolution de l'alumine et la formation de l'HPA AlMo₆ [32], c'est sans doute à cause d'un problème de cinétique. En effet, ils s'intéressent au solide après l'imprégnation. D'autre part, Kasztelan et al. avaient montré la présence des ions MoO₄²⁻ ou Mo₇O₂₄⁶⁻ directement après la mise en contact de l'alumine avec la solution d'imprégnation [4]. Ceci montre que la maturation permet aux espèces de diffuser dans les pores, mais probablement aussi d'atteindre l'équilibre thermodynamique de formation de AlMo₆.

Lycourghiotis et al. prennent eux aussi en compte la dissolution de l'alumine pour former AlMo₆, mais uniquement lorsque le pH est acide. Ils considèrent alors dans leur modèle d'adsorption que lorsque le pH diminue, le Mo₇O₂₄⁶⁻ adsorbé sur les sites protonés de surface est remplacé par des entités AlMo₆ [29].

I.5.3. Conclusion : chimie des imprégnations

Il s'avère donc que, lors de l'étude de la genèse du précurseur oxyde, il faut non seulement prendre en compte la chimie des isopolymolybdates en solution, mais aussi considérer les entités susceptibles de se former avec les ions présents dans la solution, i.e. les ions Al³⁺. La situation est plus complexe en présence d'autres éléments, tels que le phosphore, ou en présence d'agents complexants.

I.6. La phase active

La procédure classique de sulfuration utilisée en laboratoire consiste en un traitement sous $H_2 - H_2S$ (à 10% en H_2S) entre 350 et 400°C pendant plusieurs heures.

Dans l'industrie, le catalyseur est soit sulfuré directement par la charge pétrolière soufrée, avec éventuellement un agent sulfurant comme le DMDS [39], soit sulfuré in situ à partir d'un état dit de « présulfuration » (procédé Eurocat).

I.6.1. Catalyseurs Mo sulfurés

Après la sulfuration, on obtient des nanocristaux de disulfure de molybdène (MoS_2) dispersés sur le support. MoS_2 est un composé lamellaire, de structure hexagonale compacte. On distingue les plans de bord des plans de base, ces derniers étant chimiquement inertes car les atomes de soufre qui les composent sont fortement liés. Les sites actifs se situent sur les plans de bord [40]. La microscopie électronique permet de caractériser la morphologie de ces cristallites, à savoir l'empilement des feuillets ainsi que leur longueur.

Pour Kasztelan et al. [41], la taille des cristallites augmente quand la teneur en Mo augmente. Le rapport $Mo_{\text{bord}} / Mo_{\text{basal}}$ diminue légèrement quand le nombre de Mo par cristallite est supérieur à 40. La dimension moyenne des feuillets est donc très importante car elle détermine le nombre d'atomes de Mo de bord, et par conséquent le nombre de sites actifs potentiels. Toutes les couches sont considérées comme indépendantes les unes des autres.

Pour Daage et al., qui ont étudié des MoS_2 massiques [42], la sélectivité dépend fortement de l'empilement des feuillets de MoS_2 (modèle « Rim-Edge ») : les plans de bord, exposés, sites « Rim », sont seuls responsables des réactions d'hydrogénation, alors que les réactions d'hydrogénolyse, elles, se déroulent à la fois sur les sites « Rim » et sur les sites « Edge », qui sont, eux, entourés d'autres couches de MoS_2 (Figure I-2). La densité relative des sites « Rim » diminue lorsque l'empilement augmente. La sélectivité hydrogénolyse / hydrogénation peut donc être modulée en faisant varier l'empilement des feuillets de MoS_2 . Ce modèle s'applique pour l'hydrodésulfuration des grosses molécules, mais ne différencie pas les petites molécules telles que le thiophène par exemple.

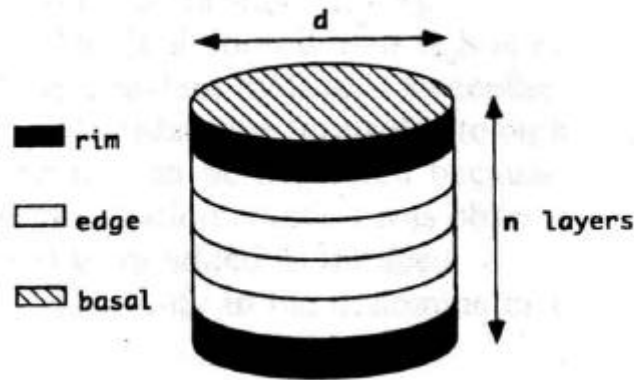


Figure I-2 : Modèle « Rim-Edge » des cristallites de MoS₂ (d'après [42])

I.6.2. Catalyseurs CoMo sulfurés

Les cristallites de MoS₂ seuls sont peu actifs en hydrodésulfuration, de même que les cristallites de Co₉S₈ ou Ni₃S₂ seuls, alors que l'association des promoteurs et du molybdène permet d'augmenter considérablement l'activité catalytique.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire l'effet de promotion :

Le modèle de synergie de contact, décrit par Delmon, considère le système comme biphasique [43]. Le catalyseur comporte des cristallites de Co₉S₈ et de MoS₂ (Figure I-3). Le rôle promoteur du Co est expliqué par un effet de synergie à l'interface des deux types de cristallites (transfert électronique à la jonction Co₉S₈ – MoS₂).

Le modèle du « Remote control », ou contrôle à distance, est très proche du modèle de synergie de contact, mais il fait intervenir le déplacement des espèces hydrogène à la surface du support.

Figure I-3 : Modèle de Delmon (d'après [44])

Le modèle de Tøpsøe, lui, considère l'existence d'une phase mixte CoMoS où le cobalt serait en position de décoration des cristallites de MoS₂, dans le même plan que le molybdène (Figure I-4).

Figure I-4 : Modèle de Tøpsøe (d'après [45])

Le cobalt peut être présent sous trois formes, à savoir : en promotion des feuillets de MoS₂, en sulfure de cobalt Co₉S₈, ou sous forme de spinelle CoAl₂O₄. Ce sont les atomes de Co situés dans les sites octaédriques de la surface de l'alumine qui seraient sulfurés et migreraient sur les bords des cristallites de MoS₂ [14], créant ainsi des sites CoMoS actifs, dont le nombre augmente avec la teneur en promoteur [46]. Il existe aussi du Co placé dans les sites tétraédriques de l'alumine, et qui se sulfurerait plus difficilement [15].

C'est le modèle de décoration des bords des feuillets de MoS₂ par le cobalt, présenté Figure I-4, qui est actuellement le plus retenu pour expliquer l'effet promoteur. Selon la température de sulfuration, deux phases CoMoS peuvent exister [46, 47]:

La phase prédominante pour les plus faibles températures de sulfuration (400°C) (phase CoMoS_I) est la moins active. Cette phase, mise en évidence par spectroscopie Mossbauer, se présenterait sous forme de monofeuillets de MoS₂ très dispersés, en interaction avec le support. L'existence de ponts Al-O-Mo (Al-S-Mo) rendrait difficiles les transferts électroniques. Cependant, l'existence de ces ponts n'a jamais été clairement établie.

L'autre phase (CoMoS_{II}), prédominante pour des températures de sulfuration plus élevées (600 - 1000°C), serait plus active. Elle est mise en évidence par spectroscopie SPX ($\Delta E = E_{Co} - E_{Mo} = 550 \text{ eV}$) et serait constituée de cristaux de MoS₂ empilés [40].

La phase I, formée initialement, se transformerait en phase II au cours de l'utilisation du catalyseur après rupture des liaisons Mo-O-Al [48]. L'environnement local du cobalt est le même dans les deux types de phases, ce qui suggère que l'activité moindre de la phase CoMoS_I serait due à des raisons stériques. L'interaction entre le cobalt et le support empêcherait l'approche des molécules réactives aux sites catalytiques [5].

I.6.3. Conclusion

La localisation du promoteur dans la phase oxyde est donc un paramètre important pour la genèse de la phase active et l'optimisation de l'effet promoteur. Cependant, cette localisation n'est pas encore clairement établie, et la question de l'existence d'une phase mixte CoMo à l'état oxyde reste posée. La maîtrise de la préparation du précurseur oxyde est donc une étape importante de la synthèse de ces catalyseurs, c'est la raison pour laquelle de nombreux auteurs se sont intéressés à la genèse des précurseurs oxydes.

II. Modification de la solution d'imprégnation : utilisation d'agents complexants.

Dans la solution dans le pore, il est nécessaire d'envisager l'interaction des ions entre eux mais aussi leur interaction avec le support. Par l'ajout d'agents complexants des ions isopolymolybdates ou de l'alumine, on peut éviter la formation d'ion $AlMo_6$ ou au contraire la favoriser, selon la nature du complexant. Ainsi, il est possible de modifier la vitesse de dissolution du support sans perturber l'équilibre de solubilisation, ou au contraire de déplacer l'équilibre de la réaction de solubilisation en introduisant des ligands dans les solutions d'imprégnation [49]. Carrier et al. se sont intéressés aux rôles des ligands dans les solutions d'imprégnation, en montrant une certaine similitude entre les réactions mises en jeu lors de la préparation des catalyseurs et celles intervenant en géochimie. Ils ont montré que le support, loin d'être inerte vis à vis des solutions d'imprégnations, a une réactivité qui peut être promue cinétiquement ou thermodynamiquement par la présence de ligands, tels que les molybdates ou les tungstates.

L'utilisation de ligands pour modifier les solutions d'imprégnation des catalyseurs a été étudiée notamment par Yoshimura et al., qui se sont intéressés à l'effet de l'emploi d'acide citrique dans la préparation des catalyseurs Mo/Al_2O_3 , promus ou non. Ils ont observé une activité en hydrodésulfuration améliorée par l'ajout d'acide citrique, aussi bien dans le cas des catalyseurs Mo que CoMo sur alumine, celle-ci étant essentiellement due à une amélioration de la dispersion du molybdène. Dans le cas des catalyseurs promus, le ligand citrate empêche l'accumulation de Ni ou de Co à la surface et favorise ainsi une bonne coordination du Co autour des cristallites de MoS_2 [50]. Un ligand basique, comme l'éthylène diamine par exemple, utilisée par Blanchard et al., permet d'augmenter la solubilité du sel de molybdène, et de former des complexes stables du cobalt, assurant ainsi une bonne dispersion du cobalt, même à teneur élevée [40]. En évitant les interactions entre le support et la phase active, l'utilisation d'agents complexants comme l'EDTA ou l'acide nitrilo-triacétique conduit à l'obtention préférentielle d'une structure de type $CoMoS_{II}$ [17], au détriment de la formation d'une phase Co_9S_8 séparée [51]. Van Veen et al. ont par ailleurs montré que l'emploi d'acide nitrilo-triacétique permettait, lors de l'activation du précurseur oxyde, de retarder la sulfuration du promoteur par rapport à celle du molybdène, ce qui entraîne la formation de phase $CoMoS$ ou $NiMoS$ où les feuillettes de MoS_2 sont bien décorés par le cobalt

ou le nickel [52, 53]. Ces catalyseurs présentent alors une activité en HDS du thiophène améliorée par rapport à celle de préparations sans agents complexants [54-56]. L'ajout d'un agent complexant dans les solutions d'imprégnation à forte teneur en métal permet d'éviter la formation d'oxydes massiques (MoO_3 , CoMoO_4 ou Co_3O_4), et donc d'augmenter l'activité par gramme de catalyseur.

En ce qui concerne l'utilisation du phosphore, on a déjà vu qu'il se formait l'ion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ en solution, mais ce dernier n'est pas stable, puisque l'entité AlMo_6 est observée après calcination et réhydratation des catalyseurs [57].

D'autres HPA peuvent aussi être utilisés. Ainsi, il a été montré qu'une espèce molybdoaluminate pouvait se former lors de l'imprégnation de l'alumine par des solutions d'acide phosphomolybrique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. En effet, Spozhakina et al. [58] évoquent la formation de l'espèce hétéropolyanionique AlMo_6 , lors de l'imprégnation à sec d'une alumine avec des sels de Keggin (sels de cobalt ou de nickel de l'acide phosphomolybdique), à partir d'une teneur en Mo de 15%. Pour les plus fortes teneurs en Mo (18%), il apparaît un complexe métallique de l'anion phosphomolybdique, du type $\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{39}^{7-}$, en plus de l'ion AlMo_6 .

Dans la préparation des catalyseurs Mo et CoMo sur alumine, il est donc important de considérer la réaction du support avec les solutions d'imprégnation, et notamment la formation de l'HPA AlMo_6 . Nous allons donc nous intéresser aux hétéropolyanions utilisés pour l'imprégnation de catalyseurs.

III. Utilisation d'hétéropolyanions pour la préparation des catalyseurs

III.1. Hétéropolyanions (HPA)

La condensation d'oxoanions MO_4^{n-} , où M est un atome métallique, conduit à la formation d'isopolyanions $\text{M}_k\text{O}_y^{t-}$. La condensation apparaît par acidification du milieu ; il y a alors élimination de molécules d'eau et création de ponts entre les atomes métalliques.

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, notée $\text{X}_x\text{M}_k\text{O}_y^{z-}$.

Les hétéropolyanions (HPA) se caractérisent par leur rapport M/X du nombre d'atomes métalliques à l'atome central. On obtient ainsi de nombreux composés en variant

l'atome central X (Si^{IV} , Ge^{IV} , P^{V} , As^{V} , Co^{III} , Al^{III} , Ni^{II} ...) ou les atomes M (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} ...) mais aussi le rapport M/X (12, 11, 9, 6...). Chaque anion contient un certain nombre d'octaèdres MO_6 , reliés entre eux par les sommets, les arêtes ou les faces. Selon le type d'HPA, les octaèdres sont reliés au polyèdre contenant l'hétéroatome de différentes manières [59].

a) hétéropolyanion à structure de Keggin : $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{n-}}$

Pour ces HPA, le rapport M/X vaut 12. Ils sont constitués d'octaèdres MO_6 arrangés autour d'un tétraèdre XO_4 (Figure I-5) [60, 61]. Pour un même rapport M/X, il existe plusieurs isomères. Les isomères les plus connus sont les formes α (structure de Keggin vraie) et β (structure dérivée de la structure de Keggin). Les octaèdres sont associés par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets. On distingue ainsi quatre types d'oxygène différents :

- 4 atomes d'oxygène communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène communs aux octaèdres de deux groupements M_3O_{13} différents.
- 12 atomes d'oxygène communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).

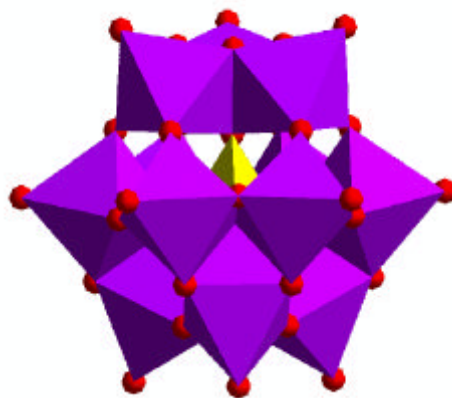


Figure I-5 : Structure de l'HPA de Keggin (isomère **a**)

b) hétéropolyanion à structure de Dawson : $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$

Cet HPA est constitué de deux groupements dérivés de la structure de Keggin XM_9 (Figure I-6) [62].

On distingue huit types d'oxygène différents :

- 6 atomes d'oxygène communs à un tétraèdre et aux deux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} .
- 2 atomes d'oxygène communs à un tétraèdre et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 12 atomes d'oxygène assurent la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} et M_3O_{13} .
- 6 atomes d'oxygène assurent la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} .
- 6 atomes d'oxygène assurent la jonction entre les octaèdres des groupements M_2O_{10} .
- 6 atomes d'oxygène communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} .
- 6 atomes d'oxygène communs aux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} .
- 18 atomes d'oxygène terminaux, reliés à un seul atome métallique M.

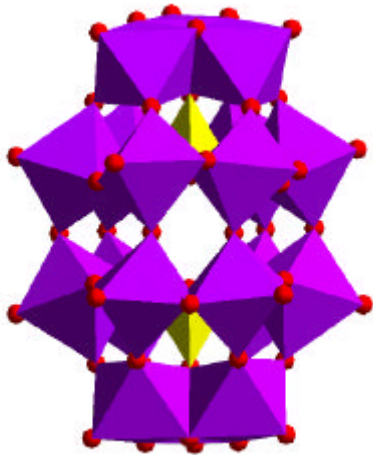


Figure I-6 : Structure de l'HPA de Dawson

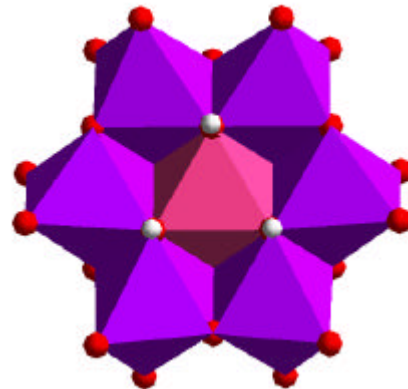


Figure I-7 : Structure de l'HPA d'Anderson

c) hétéropolyanion à structure d'Anderson : $XM_6O_{24}H_6^{n-}$ [63]

Six octaèdres MO_6 sont arrangés dans un même plan autour d'un atome central X trivalent (Co^{III} , Al^{III}) ou bivalent (Ni^{II}) (Figure I-7). Chaque octaèdre MO_6 partage une arête avec chacun de ses deux voisins MO_6 et un sommet avec l'octaèdre XO_6 . Pour tous ces anions, l'octaèdre XO_6 a une symétrie D_{3d} . Ces anions possèdent des protons non acides, qui participent à leur structure.

On distingue dans cette structure trois types d'oxygène différents :

- 6 atomes d'oxygène communs au tétraèdre central et à deux octaèdres MO_6 .
- 6 atomes d'oxygène communs aux octaèdres de deux groupements MO_6 différents.
- 12 atomes d'oxygène reliés à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).

Dans le cas où l'élément X est le cobalt, il existe une structure molybdocobaltique dimérique dérivée de la structure d'Anderson. Cet anion est formé par l'association de deux entités $CoMo_6O_{24}H_6^{3-}$ auxquelles un octaèdre MoO_6 a été éliminé, les deux entités étant réunies de manière à ce que les octaèdres CoO_6 partagent une arête [64].

La nature des HPA présents en solution dépend du pH et de la concentration des différents éléments. Les HPA à structure de Dawson existent en solution à des concentrations élevées en molybdène et en présence d'un excès d'acide phosphorique. Les HPA à structure de Keggin, eux, sont stables à pH acide : les acides phosphomolybdique et 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 $HPMo_{11}O_{39}^{6-}$, 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 [65]. La stabilité des composés varie avec la nature de l'atome central et décroît selon l'ordre suivant : $Si \sim Ge > P \gg As$ [66]. Il est également rapporté l'échelle de stabilité selon la nature des atomes métalliques : $W > Mo > V$, mais cette échelle prend en compte le facteur cinétique, qui est prépondérant.

En ce qui concerne les HPA massiques, leur température de décomposition est une caractéristique importante puisqu'ils sont utilisés notamment en catalyse d'oxydation, pour des réactions à température souvent élevée. Les hétéropolyacides sont fortement hydratés et les protons de l'acide sont reliés aux molécules d'eau par liaisons hydrogène. Les composés perdent d'abord leur eau de cristallisation à une température voisine de 100-150°C [67]. 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 des atomes d'oxygène pour former des molécules d'eau. Il y a alors destruction de la structure. De nombreux travaux ont été effectués en particulier sur la structure de Keggin. Les différents auteurs proposent une température de formation du composé anhydre d'environ 200°C. La température de décomposition dépend de la nature de l'atome central et des ions métalliques. Cependant, les facteurs cinétiques apparaissent comme très importants, et il est nécessaire de distinguer la stabilité thermodynamique de la stabilité cinétique. Les résultats quant à la stabilité des composés à structure de Dawson sont plus controversés, mais ils se décomposent à partir de 300 ou 400°C, selon le composé considéré [66].

Thomas et al. ont étudié la stabilité des sels d'Anderson. Les phases d'Anderson ont la caractéristique de pouvoir perdre des molécules d'eau sans destruction de la configuration de l'HPA. Ainsi, des analyses thermogravimétriques (ATG) effectuées sur différents sels d'Anderson ont montré cette perte d'eau réversible [68, 69]. En atmosphère inerte ou oxydante, les phases Anderson $(\text{NH}_4)_3\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6, 7\text{H}_2\text{O}$ conduisent toutes à MoO_3 comme produit final. Les thermogrammes présentent trois pics principaux :

Perte de l'eau d'hydratation, réversiblement, vers 130°C.

Perte de NH_3 , vers 240°C.

Perte des molécules d'eau constitutionnelle et formation de MoO_3 , vers 350°C.

Sous atmosphère réductrice, en revanche, deux régions peuvent être distinguées :

Entre 400 et 600°C : réduction $\text{Mo}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}$ et $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$

Entre 830 et 1000°C : réduction finale en Mo métallique.

Quelle que soit la structure de l'HPA, les liaisons M-O sont de trois types : [70]

- Liaisons terminales M-O_t (dont les modes d'élongation s'observent en spectroscopies IR ou Raman entre 1000 et 900 cm^{-1}).
- Liaisons de ponts : M-O_b (M-O-M) (modes d'élongation entre 850 et 550 cm^{-1}).
- Liaisons de ponts : M-O_c (M-O(H)-X) (modes d'élongation en dessous de 600 cm^{-1}).

Les spectres IR des HPA d'Anderson sont quasiment indépendants du type d'hétéroatome [71]. Seules les bandes aux nombres d'onde inférieurs à 600 cm^{-1} sont dues à l'hétéroatome. Les bandes associées aux liaisons M-O_t se déplacent légèrement vers les plus

hautes fréquences quand la taille de X augmente. L'évolution inverse est observée pour les autres bandes.

La spectroscopie Raman permet une meilleure distinction des différents HPA. La vibration M-O_t symétrique est affectée par la substitution de X. (affaiblissement de la liaison M-O_t quand la taille de X diminue). Les spectres Raman de phases d'Anderson avec différents hétéroatomes, (NH₄)₃XMo₆O₂₄H₆, 7H₂O ont été effectués par Cabello et al. Les nombres d'onde des raies des vibrations d'élongation symétriques de la liaison M-O_t sont reportées dans le tableau I-1 [70].

Tableau I-1 : nombres d'onde (cm⁻¹) du mode d'élongation symétrique de la liaison M-O_t pour différents sels d'HPA (NH₄)₃XMo₆O₂₄H₆, 7H₂O, en spectroscopie Raman.

X=Al	X=Co	X=Cr	X=Ga	X=Fe
944	946	947	948	957
926	927	928	928	935
902	900	900	900	900

III.2. Nouveaux catalyseurs

Le but de l'utilisation des HPA dans la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration est de favoriser l'interaction X – M en les plaçant dans une même entité moléculaire [72]. En outre, les HPA ont des caractéristiques structurales permettant un dépôt uniforme sur le support, et ils possèdent également des propriétés redox et acido-basiques intéressantes, associées à la présence de l'hétéroatome.

Ils sont relativement solubles, conservent leur structure en solution suffisamment concentrée, et ont un rapport métallique bien défini.

III.2.1. Catalyseurs à base d'HPA de Keggin

La structure de Keggin permet d'introduire Mo et P dans une même molécule, et donc de favoriser les interactions entre ces éléments. On peut substituer, par échange ionique en solution, les protons de l'acide phosphomolybdique (H₃PMo₁₂O₄₀) par du Co ou du Ni, sans détruire la structure de Keggin. Ainsi, les HPA H₃PMo₁₂O₄₀, Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ et Ni_{3/2}PMo₁₂O₄₀ ou NiHPMo₁₂O₄₀ ont été utilisés comme précurseurs par Spozhakina par exemple [58]. Selon le contre-cation X (Co²⁺ ou Ni²⁺), la stabilité du sel X_{3/2}PMo₁₂O₄₀ varie. (les sels de Ni sont plus stables que ceux de Co).

Pour Luthra et Cheng, l'entité $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, tout comme $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, s'adsorbe sans modification à la surface de l'alumine car les phosphates, complètement entourés d'octaèdres MoO_6 , ne peuvent pas interagir avec l'alumine. Au contraire, dans le cas de $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, les groupes phosphates étant situés de part et d'autre du plan des octaèdres MoO_6 , ils interagissent avec Al_2O_3 [73].

Récemment, Griboval et al. ont préparé des précurseurs oxydes à partir d'hétéropolyanions à structure de Keggin [74]. Ils ont préparé des sels de cobalt et de nickel de ces ions, ce qui permet d'introduire le molybdène, le phosphore et le cobalt à partir d'un même précurseur, évitant de plus la présence de contre-ions étrangers tels NO_3^- et NH_4^+ . Ils ont pu montrer que cette absence permettait d'accroître l'interaction entre le cobalt et la phase oxomolybdate. Deux types d'anions ont été employés, à savoir $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, où le cobalt est respectivement en contre-ion de l'ion phosphomolybdique et de l'ion phosphomolybdique réduit. Les rapports Co/Mo et P/Mo sont ici fixés par la stoechiométrie du sel.

Le sel non réduit $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est décomposé lors de l'imprégnation, à cause de l'effet tampon du support, alors que l'HPA réduit $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$, lui, est préservé lors de l'imprégnation [75]. En accord avec la stabilité des espèces suivant le pH, l'anion non réduit $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ n'est stable qu'en milieu acide ($\text{pH} < 3$), alors que l'HPA réduit $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ le demeure jusqu'à un pH voisin de 7. La stabilité de l'ion à différents pH permet sa préservation lors de l'imprégnation.

La comparaison entre les HPA à base de phosphore et ceux à base de silicium a permis de montrer que le phosphore introduit dans les solutions de préparation des catalyseurs industriels n'a pas de rôle catalytique direct [76]. Il permet seulement d'améliorer la dispersion du molybdène à haute teneur en évitant la précipitation de l'heptamolybdate d'ammonium [21]. Ces auteurs ont ainsi préparé des catalyseurs plus performants en HDS du thiophène que ceux obtenus par une préparation conventionnelle à même teneur en Co, Mo et P. Ils ont également montré qu'il était possible d'augmenter cet effet promoteur en augmentant la teneur en cobalt. L'un des moyens permettant d'augmenter cette teneur peut être l'emploi d'HPA dans lequel l'un des atomes de la sphère de Keggin a été substitué par un atome de cobalt [74]. Griboval et al. ont ainsi testé en hydrodésulfuration du thiophène un catalyseur à base de sel de cobalt $(\text{Co}^{2+})_3(\text{PCoMo}_{11}\text{O}_{39}^{6-})$ qui s'est avéré très actif [77].

Cependant, quel que soit l'HPA, après calcination, sa structure est détruite pour former la phase active. L'HPA apparaît donc comme le précurseur de la phase active [78]. La comparaison de l'activité en hydrodésulfuration du thiophène de ces catalyseurs avec celle

des catalyseurs conventionnels d'HDS montre une meilleure conversion, bien que ces solides aient un rapport Co/Mo plus faible, comme le montre la Figure I-8 [74]. Griboval et al. ont en outre montré que, lorsque l'HPA était préalablement réduit, il conservait sa structure jusqu'à l'étape de séchage du précurseur oxyde, et conduisait à l'obtention de catalyseur encore plus actif [79]. Cette amélioration de l'activité a été attribuée à la nature différente de l'entité oxomolybdate déposée mais également à l'absence de contre-ion. En effet, les auteurs considèrent alors que ces préparations permettent d'améliorer la décoration des pavés de MoS₂ par le Co grâce à une meilleure interaction entre le Co et la phase oxomolybdate supportée, aux différents stades de préparation du précurseur oxyde.

Catalyseur HPA à base de P Catalyseur de référence HMA
 Catalyseur HPA à base de Si Catalyseur commercial

Figure I-8 : Conversion du thiophène en fonction du rapport Co/Mo pour les catalyseurs à base d'HPA (d'après [76])

Cependant, ces HPC à structure de Keggin présentent des rapports Co/Mo limités. En outre, exception faite de l'HPA PCoMo₁₁O₃₉⁶⁻, ils ne permettent pas d'intégrer le cobalt dans la structure hétéropolyanionique mais seulement en position de contre-ion. L'emploi des HPA d'Anderson, tels que l'ion 6-molybdocobaltate par exemple permettrait également d'avoir une forte interaction entre le cobalt et le molybdène. D'autre part, cet HPA 6-molybdocobaltate est analogue de l'ion AlMo₆ identifié sur les précurseurs oxydes préparés conventionnellement.

III.2.2. Catalyseurs à base d'HPA d'Anderson

Les applications catalytiques utilisant des HPA d'Anderson sont beaucoup plus récentes que celles utilisant des phases de Keggin ou de Dawson.

Maitra et al. ont préparé des HPA d'Anderson, du type $H_6XY_6O_{24}^{n-}$ (X=Co ou Ni, Y=Mo ou W) pour en faire des catalyseurs d'hydrotraitement, par imprégnation par excès sur alumine. Ils ont observé des activités catalytiques supérieures à celles des catalyseurs conventionnels Ni-Mo et Ni-W, en hydrodésulfuration et en hydrogénation, mais une activité inférieure en hydrodéazotation, ce qu'ils expliquent par le faible rapport promoteur / métal.

Plus récemment, Cabello et al. ont préparé des précurseurs oxydes par imprégnation à l'équilibre d'une alumine avec des sels d'ammonium des HPA d'Anderson [80]. Lors de l'imprégnation d'alumine avec des sels d'ammonium d'ions 6-molybdonickellates ou 6-molybdocobaltates, les constantes d'adsorption obtenues à partir des isothermes d'adsorption sont beaucoup plus élevées que dans le cas de l'adsorption d'heptamolybdate d'ammonium sur alumine en présence ou non de cobalt. Ces auteurs ont vérifié, en construisant l'isotherme d'adsorption, l'existence d'une interaction entre la phase Anderson et le support. Alors que le Co^{III} n'est pas une espèce stable en solution, la structure de l'hétéropolyanion, elle, est préservée lors de son imprégnation sur Al_2O_3 (comme le montrent les spectres de réflectance diffuse) [80]. La spectroscopie SPX témoigne également de cette interaction entre la phase Anderson et le support. En effet, un élargissement des raies du Mo 3d a été observé en SPX, qu'ils expliquent par la présence de deux espèces Mo^{6+} , l'une étant contenue dans le réseau structural de la phase Anderson, l'autre résultant de l'interaction entre cette phase et l'alumine [81]. En outre, ces auteurs considèrent que l'utilisation de solution de sel d'HPA pour imprégner le support présente l'avantage de n'avoir qu'une seule espèce Mo, l'HPA XMo_6 , plan, qui permet la formation d'une monocouche sur le support, et entraîne donc un recouvrement de tous les types de sites d'interaction sur la surface de l'alumine. Ces auteurs ont également étudié le composé dimérique dérivé de l'espèce d'Anderson cobaltomolybdique, Co_2Mo_{10} , et ils considèrent que même si ce composé n'est pas plan comme $CoMo_6$, il présente des plans de symétrie, ce qui permet une bonne interaction avec la surface, et donc une dispersion uniforme des sites actifs [82]. Les spectres de réflectance diffuse de différentes phases Anderson déposées sur alumine [83] confirment l'existence d'une réaction entre le Mo^{VI} déposé et l'aluminium du support, comme cela avait déjà été proposé dans le cas du Mo sur alumine [37, 38].

Cabello et al. [80], [82] ont préparé des catalyseurs à base de $(\text{NH}_4)_3\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, $7\text{H}_2\text{O}$ et de $(\text{NH}_4)_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$, $7\text{H}_2\text{O}$ sur alumine et les ont comparés avec des catalyseurs CoMo sur alumine préparés par la méthode conventionnelle. L'imprégnation de l'alumine a été réalisée avec un excès de solution de sel d'Anderson puis une séparation des phases par centrifugation. Les catalyseurs n'ont pas été calcinés mais simplement activés par sulfuration in situ, en dépit de la présence de contre-ions ammonium. L'élimination de l'étape de calcination est un avantage considérable, car cela simplifie la procédure de préparation du catalyseur, et il n'y a plus de risque de formation du spinelle inactif CoAl_2O_4 [83]. L'activité en hydrodésulfuration du thiophène augmente avec la teneur totale en Mo jusqu'à un maximum pour environ $8 \text{ g Mo} / 100 \text{ g Al}_2\text{O}_3$ soit $2,2 \text{ atomes Mo} / \text{nm}^2$, ce qui correspond à la présence d'une monocouche à la surface du support. Pour de plus fortes teneurs en Mo, la conversion du thiophène diminue, sans doute à cause de la formation de microcristaux ou d'aggrégats de CoMo_6 . L'activité en HDS du thiophène de ces catalyseurs à base d'HPA est comparable à celle des catalyseurs conventionnels ayant une même teneur en Mo mais des teneurs en Co beaucoup plus élevées [80].

D'un point de vue explicatif, il apparaît intéressant d'imprégner une alumine avec le sel d'Anderson d'aluminium, AlMo_6 , afin de mieux comprendre la nature exacte du précurseur oxyde des catalyseurs d'hydrodésulfuration. LeBihan et al. ont imprégné l'espèce $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ sur alumine, afin de comparer la phase supportée ainsi obtenue avec la phase Anderson qu'ils avaient observée en imprégnant de l'heptamolybdate d'ammonium sur alumine à une teneur en molybdène élevée. Cependant, vue la solubilité limitée du sel d'Anderson, ils n'ont pu préparer d'échantillon à teneur aussi élevée qu'avec l'heptamolybdate d'ammonium, et ils ont observé par spectroscopie Raman qu'à faible teneur ($6\% \text{ MoO}_3$), l'espèce Anderson ne pouvait pas être préservée, à cause du pouvoir tampon de l'alumine [38].

IV. Conclusion

Du fait de la formation de l'ion AlMo_6 lors de l'imprégnation d'une alumine par une solution d'HMA, la chimie de la solution d'imprégnation relève donc de la chimie hétéropolyanionique. C'est la raison pour laquelle les HPA apparaissent comme des espèces intéressantes pour la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration. En particulier, les phases HPA avec des rapports Co/Mo élevés, semblent être des précurseurs catalytiques prometteurs car on peut s'attendre à ce que leur activité en hydrodésulfuration soit augmentée

du fait de la présence d'une quantité importante de cobalt. Dans cette optique, nous avons envisagé de travailler sur des sels d'hétéropolyanion d'Anderson $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ et sur des sels de l'anion dérivé de cette structure, à savoir $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ [64, 84, 85], qui peuvent être considérés comme résultants de la complexation du cobalt par le molybdène. Cette complexation du cobalt devrait permettre d'améliorer l'effet promoteur.

Références bibliographiques

1. M. Breyse, J. L. Portefaix and M. Vrinat, *Catal. Today*, **10**, 4, 489-505 (1991).
2. L. Le Bihan, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1997).
3. E. Payen, J. Grimblot and S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6642 (1987).
4. S. Kasztelan, et al., *Appl. Catal.*, **7**, 91-112 (1983).
5. R. Prins, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Eds, **4**, 1908-1928, (1997).
6. P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot and J.-P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2344 (1981).
7. E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot and J.-P. Bonnelle, *J. Raman Spectroscopy*, **17**, 233-241 (1986).
8. Y. Okamoto, et al., *Appl. Catal. A: General*, **170**, 329-342 (1998).
9. Y. Okamoto, et al., *Appl. Catal. A: General*, **170**, 343-357 (1998).
10. Y. Okamoto, et al., *Appl. Catal. A: General*, **170**, 359-379 (1998).
11. E. Payen, J. Barbillat, J. Grimblot and J.-P. Bonnelle, *Spectr. Lett.*, **11**, 997 (1978).
12. M. L. Jacono, A. Cimino and G. C. A. Schuit, *Gaz. Chim. Ita.*, **103**, 1281 (1973).
13. C. V. Caceres, J. L. G. Fierro, M. N. Blanco and H. J. Thomas, *Appl. Catal.*, **10**, 333 (1984).
14. C. Wivel, et al., *J. Catal.*, **87**, 497-513 (1984).
15. J. A. R. van Veen, et al., *J. Catal.*, **133**, 112-123 (1992).
16. N.-Y. Topsoe and H. Topsoe, *J. Catal.*, **75**, 354-374 (1982).
17. J. A. R. van Veen, E. Gerkema, A. M. van der Kraan and A. Knoester, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1684 (1987).
18. J. Grimblot, *Catal. Today*, **41**, 111-128 (1998).
19. J. L. Brito and J. Laine, *J. Catal.*, **139**, 2, 540-550 (1993).
20. M. Jian and R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 4-5, 231-236 (1995).
21. S. M. A. M. Bouwens, A. M. van der Kraan, V. H. J. S. de Beer and R. Prins, *J. Catal.*, **128**, 559-568 (1991).
22. S. M. A. M. Bouwens, J. P. R. Vissers, V. H. J. S. de Beer and R. Prins, *J. Catal.*, **112**, 401-410 (1988).
23. J. A. R. van Veen, et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 5282-5285 (1990).
24. A. Griboval, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1998).
25. H. Kraus and R. Prins, *J. Catal.*, **164**, 2, 251-259 (1996).

26. P. A. Clark, and S. T. Oyama, *J. Catal.*, **218**, 78-87 (2003).
27. L. Wang, and W. K. Hall, *J. Catal.*, **66**, 1, 251-255 (1980).
28. N. Spanos, and A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **145**, 57-71 (1994).
29. J., K. Vakros, Bourikas, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, *J. Phys. Chem.*, **107**, 8, 1804-1813 (2003).
30. N. Spanos, L. Vordonis, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, **124**, 2, 301-314 (1990).
31. A. Lycourghiotis, *Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. 6th international symposium*, **1**, 95-129, (1994).
32. M. J. Vissenberg, et al., *J. Phys. Chem.*, **104**, 35, 8456-8461 (2000).
33. J. L. Paulhiac, and O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 24, 11602-11603 (1993).
34. J.-B. d'Espinose de la Caillerie, M. Kermarec and O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 46, 11471-11481 (1995).
35. O. I. Goncharova, et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 349-353 (1981).
36. O. I. Goncharova, A. A. Davydov and T. M. Yurieva, *Kinet. Catal.*, **25**, 124-129 (1984).
37. X. Carrier, J. F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10137-10146 (1997).
38. L. Le Bihan, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 7, 937-940 (1998).
39. S. Eijsbout, *Hydrotreatment and Hydrocracking of oil fractions*, (D. B. Eds), **Vol. 21**, Elsevier, (1999).
40. P. Blanchard, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995).
41. S. Kasztelan, *Langmuir*, **6**, 590 (1990).
42. M. Daage, and R. R. Chianelli, *J. Catal.*, **149**, 414 (1994).
43. B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 4-5, 173-187 (1995).
44. G. Hagenbach, P. Courty and B. Delmon, *J. Catal.*, **31**, 264 (1973).
45. C. Wivel, et al., *J. Catal.*, **68**, 453 (1981).
46. H. Topsoe, R. Candia, N. Y. Topsoe and B. S. Clausen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 783 (1984).
47. R. Candia, et al., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 753 (1984).
48. S. Eijsbout, *Appl. Catal. A: general*, **158**, 53-92 (1997).
49. X. Carrier, J.-B. d'Espinose de la Caillerie, J.-F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3377-3381 (1999).
50. Y. Yoshimura, et al., *Appl. Catal. A: General*, **79**, 145-159 (1991).
51. Y. Okamoto, et al., *J. Catal.*, **217**, 12-22 (2003).

52. L. Coulier, V. H. J. S. de Beer, J. A. R. van Veen and J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.*, **197**, 26-33 (2001).
53. A. M. de Jong, V. H. J. S. de Beer, J. A. R. van Veen and J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17722 (1996).
54. L. Medici, and R. Prins, *J. Catal.*, **163**, 38 (1996).
55. R. Cattaneo, T. Shido and R. Prins, *J. Catal.*, **185**, 199 (1999).
56. R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido and R. Prins, *J. Catal.*, **191**, 225 (2000).
57. A. Griboval, et al., *Catal. Today*, **45**, 277-283 (1998).
58. A. Spozhakina, S. Damyanova, V. Sharkova and D. Shopov, *Proc. VIth Int. Symp. Heterogeneous Catalysis*, **Part 1**, 503-508, (1987).
59. T. J. R. Weakley, *Structure and Bonding*, Eds, **18**, 131, (1974).
60. J. F. Keggin, *Nature*, **131**, 908 (1933).
61. J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, **144**, 75 (1934).
62. B. Dawson, *Acta Cryst.*, **6**, 113 (1953).
63. J. S. Anderson, *Nature*, **140**, 850 (1937).
64. G. Tsigdinos, *Thesis*, Boston university graduate school (1961).
65. M. Fournier, *Thèse*, Paris (1976).
66. G. A. Tsigdinos, *Top. Curr. Chem.*, (S. V. Berlin Eds), **Vol. 76**, Berlin (1978).
67. M. Fournier, et al., *J. Mater. Chem.*, **2**, 9, 971 (1992).
68. C. I. Cabello, I. L. Botto and H. J. Thomas, *Thermochim. Acta*, **232**, 183-193 (1994).
69. I. L. Botto, C. I. Cabello and H. J. Thomas, *Materials Chem. and Phys.*, **47**, 37-45 (1997).
70. I. L. Botto, A. C. Garcia and H. J. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 8, 1075-1080 (1992).
71. K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai and M. Miwa, *Polyhedron*, **6**, 2, 213-218 (1987).
72. A. M. Maitra, and N. W. Cant, *Appl. Catal.*, **48**, 187-197 (1989).
73. W. C. Cheng, and N. P. Luthra, *J. Catal.*, **109**, 163-169 (1988).
74. A. Griboval, et al., *Studies in Surf. Sc. and Catal.*, **106**, 181-194 (1997).
75. A. Griboval, et al., *Chem. Lett.*, **12**, 1259-1260 (1997).
76. A. Griboval, et al., *Appl. Catal. A: General*, **217**, 173-183 (2001).
77. A. Griboval, et al., *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*, B. Delmon, G. F. Froment and P. Grange, Eds, 361-364, (1999).
78. R. Shafi, et al., *Appl. Catal. A: General*, **204**, 251-256 (2000).
79. A. Griboval, et al., *J. Catal.*, **188**, 1, 102-110 (1999).
80. C. I. Cabello, I. L. Botto and H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: general*, **197**, 79-86 (2000).

- 81.** P. Porta, et al., *J. Mater. Chem.*, **4**, 10, 1641-1645 (1994).
- 82.** C. I. Cabello, F. Cabrerizo, A. Alvarez and H. J. Thomas, *J. Mol. Catal.*, **186**, 1-2, 89-100 (2002).
- 83.** C. I. Cabello, et al., *Ads. Sc. Tech.*, **18**, 7, 591-608 (2000).
- 84.** H. T. J. Evans, and S. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 24, 6881-6882 (1969).
- 85.** W. C. Cheng, and C. J. Pereira, *Appl. Catal.*, **33**, 331-341 (1987).

Chapitre II :

Synthèse et Caractérisations des hétéropolycomposés précurseurs

I. Synthèses	35
I.1. Les sels d'ammonium	35
I.1.1. Sels d'ammonium des HPA d'Anderson	35
I.1.2. Sels d'ammonium de l'HPA dérivé de la structure d'Anderson CoMo_6^{3-}	36
I.2. Les sels de cobalt	37
I.2.1. Synthèse du sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique	37
I.2.2. Obtention des sels de cobalt des HPA d'Anderson et de la structure dérivée	38
I.3. Les sels de nickel	38
II. Caractérisations des sels d'HPA	40
II.1. Spectroscopies de vibration Infra-Rouge et Raman	40
II.1.1. Etude des sels d'HPA massiques	40
II.1.2. Etude des sels d'HPA en solution	44
II.1.3. Etude de la stabilité des solutions des sels d'HPA en fonction du pH	46
II.2. Spectroscopie UV-visible	50
II.2.1. Réflectance Diffuse sur les sels d'HPA massiques	50
II.2.2. Spectroscopie UV-visible sur les solutions des sels d'HPA	52
II.3. XANES au seuil K du Co	54
II.4. Résolution de structure par DRX	56
II.5. EXAFS	62
II.5.1. EXAFS au seuil K du Mo	62
II.5.2. EXAFS au seuil K du Co	66
II.6. Analyses Thermogravimétriques	71
II.6.1. Les sels d'ammonium	71
II.6.2. Les sels de cobalt	77
II.7. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X	83
II.7.1. Analyse qualitative	83
II.7.2. Analyse quantitative	85
III. Conclusion	86
Références bibliographiques	87

I. Synthèses

Dans cette étude, nous nous intéressons à la préparation de précurseurs oxydes innovants, obtenus à partir d'hétéropolycomposés, associant dans une même entité le molybdène et un élément promoteur X (X= Co, Ni). Nous utilisons en particulier les sels de l'ion 6-molybdocobaltate $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$, de type Anderson, et ceux de l'anion dimérique dérivé de cette entité, à savoir l'ion 10-molybdocobaltate $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$. D'autre part, les sels de l'anion 6-molybdoaluminate, $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$, également de type Anderson, nous servent d'échantillons témoins dans l'étude plus fondamentale de la caractérisation des précurseurs oxydes obtenus par la méthode classique à partir d'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et de nitrate de cobalt.

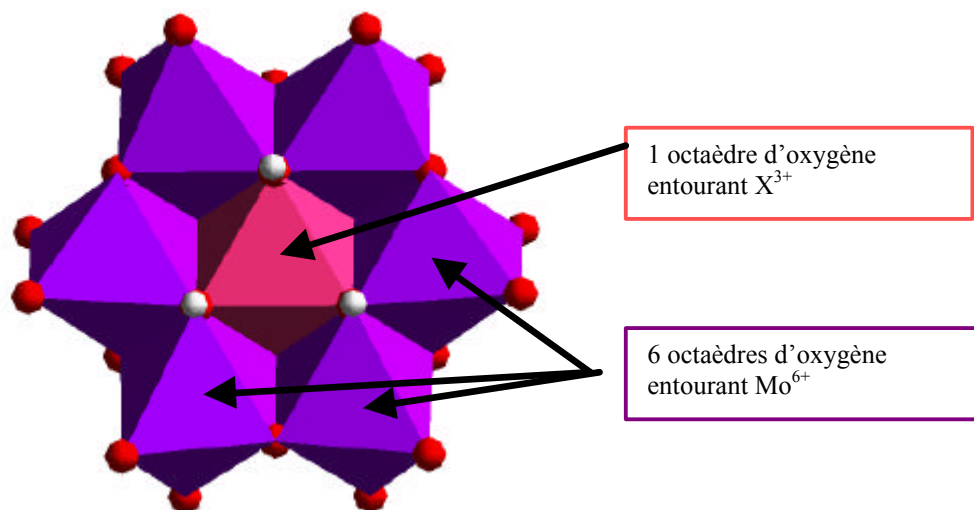
Nous nous sommes attachés dans un premier temps à la synthèse et à la caractérisation de ces hétéropolycomposés, sous la forme de sels d'ammonium. Dans un second temps, les ions ammonium ont été échangés par des ions cobalt de manière à augmenter le rapport Co/Mo. Enfin, nous nous sommes également intéressés à l'échange des ions ammonium par des ions nickel pour former des composés de type NiCoMo.

I.1 Les sels d'ammonium

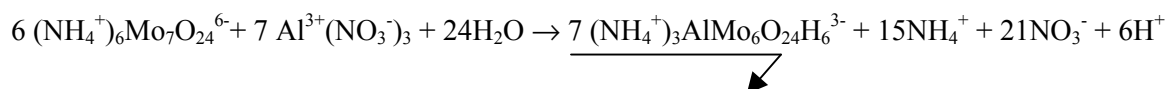
I.1.1. Sels d'ammonium des HPA d'Anderson

Les HPA d'Anderson, $\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{n-}$, sont formés de six octaèdres MoO_6 , arrangés dans un même plan autour d'un octaèdre central $\text{X}(\text{OH})_6$, comme le montre la Figure II-1. Chaque octaèdre MoO_6 partage une arête avec chacun de ses deux voisins MoO_6 et un sommet avec l'octaèdre XO_6 . Les six protons, localisés sur les oxygènes pontants, sont non acides.

Figure II-1 : représentation d'un HPA d'Anderson $\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$



Les sels d'ammonium de l'ion 6-molybdocobaltate, $(\text{NH}_4)_3\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, noté $\text{CoMo}_6(\text{am})$, ou de l'ion 6-molybdoaluminate, $(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, noté $\text{AlMo}_6(\text{am})$, sont préparés selon les méthodes respectivement décrites par Nomiya et Al. [1] et par Hall [2]. Une solution aqueuse de nitrate du métal X (X= Co ou Al) est ajoutée dans une solution aqueuse bouillante d'heptamolybdate d'ammonium, noté HMA, selon la réaction suivante:



Pour former l'ion 6-molybdocobaltate, nous ajoutons du peroxyde d'hydrogène afin d'oxyder le cobalt :

$$6(\text{NH}_4^+)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 7\text{Co}^{2+}(\text{NO}_3^-)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 22\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7(\text{NH}_4^+)_3\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-} + 4\text{H}^+ + 15\text{NH}_4^+ + 14\text{NO}_3^-$$

Les sels d'ammonium de ces ions précipitent, et sont séparés par filtration puis séchés.

I.1.2. Sels d'ammonium de l'HPA dérivé de la structure d'Anderson CoMo_6^{3-}

Lors de la préparation du sel d'ammonium de l'ion 6-molybdocobaltate, il apparaît un produit secondaire : l'espèce dimérique: $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$, notée $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$. Cet HPA, noté $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, a une structure dérivée de l'ion CoMo_6 , et est obtenu par extraction d'un groupement MoO_2 d'une structure CoMo_6 donnant deux entités qui se réassocient. Elle est représentée Figure II-2. L'emploi de cet HPA apparaît intéressant pour la préparation des catalyseurs car il permet d'augmenter le rapport Co/Mo à 0,2 et de se rapprocher ainsi du rapport optimal ($\text{CoMo}=0,5$) défini pour les préparations classiques à partir d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt [3].

La méthode de préparation de cet anion molybdocobaltate dimérique est similaire à celle utilisée pour former le monomère $(\text{NH}_4)_3\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, mais elle nécessite l'emploi de charbon actif ou de nickel de Raney [4, 5]. La réaction est la suivante :

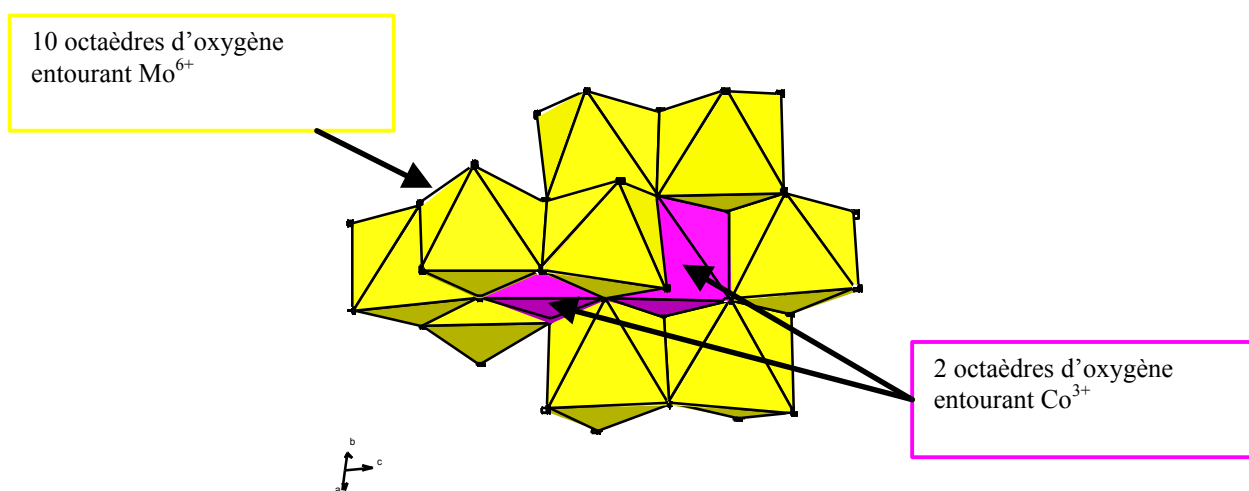
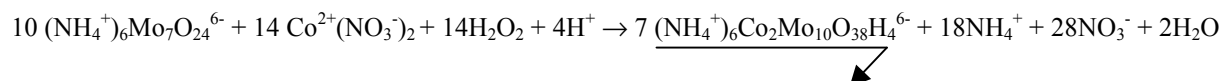


Figure II-2 : représentation d'un HPA dimérique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$

I.2. Sels de cobalt

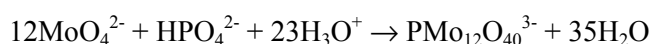
Afin d'augmenter le rapport Co/Mo des précurseurs, nous avons synthétisé les sels de cobalt des HPA ci-dessus, à savoir $\text{Co}_{3/2}\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, $\text{Co}_{3/2}\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ et $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4$. Par la suite, ces espèces seront notées respectivement $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$.

Les sels de cobalt des HPA sont obtenus par échange, en solution, des ions ammonium par des ions cobalt. Le précurseur utilisé pour introduire le cobalt est le sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique

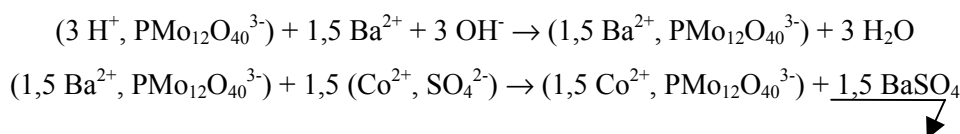
($\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Ce sel, de structure de Keggin, est obtenu par échange ionique à partir de l'acide phosphomolybdique $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

I.2.1. Synthèse du sel de cobalt de l'acide phosphomolybdique

L'acide phosphomolybdique est synthétisé au préalable de la manière suivante : une solution d'acide perchlorique HClO_4 est ajoutée à une solution contenant du molybdate de sodium Na_2MoO_4 et de l'acide phosphorique, selon la méthode décrite dans la littérature [6, 7]. Le sel obtenu en solution est alors récupéré par filtration puis dissout dans un mélange $\text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$. On isole ensuite l'hétéropolyacide sous forme d'éthérate par extraction à l'éther. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'hétéropolyacide est mise à cristalliser à froid. Des cristaux jaunes de l'hétéropolyacide hydraté se forment alors lentement. L'hydrate à 13 molécules d'eau, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$, est finalement obtenu après filtration et effleurissement. La réaction globale de formation de l'ion 12-molybdophosphate est la suivante :



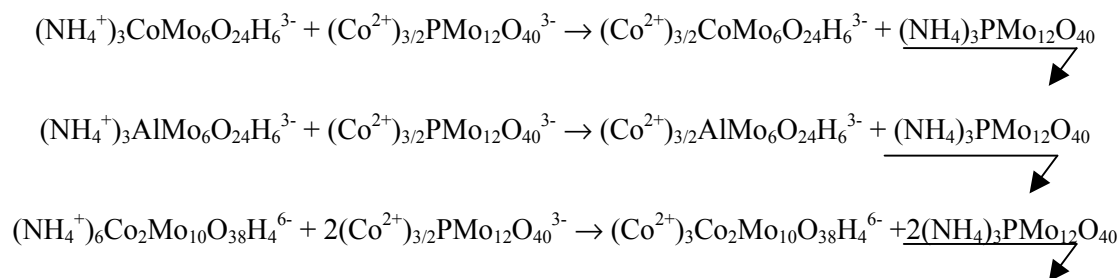
Le sel de cobalt de cet HPA de Keggin est alors obtenu par échange ionique [8]. Pour cela, les acidités de l'acide phosphomolybdique, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, sont d'abord neutralisées par ajout d'une quantité stoechiométrique de base forte $\text{Ba}(\text{OH})_2$, puis l'ion Ba^{2+} est remplacé par l'ion Co^{2+} après ajout de CoSO_4 et précipitation du sulfate de baryum BaSO_4 . Le sel ainsi obtenu en solution peut ensuite être recristallisé. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



I.2.2. Obtention des sels de cobalt des HPA d'Anderson et de la structure dérivée

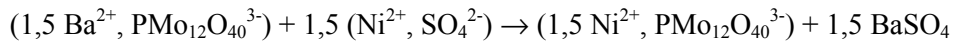
Lorsque l'on met en solution le sel de cobalt de l'ion phosphomolybdate, $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, et l'un des sels d'ammonium des HPA précédemment préparés, le sel d'ammonium de l'ion phosphomolybdate, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, très insoluble, précipite et peut ainsi être séparé aisément de la solution contenant les ions Co^{2+} et l'anion molybdocobaltate ou molybdoaluminate. On obtient ensuite les composés solides par recristallisation.

Les réactions mises en jeu lors de l'échange ionique sont les suivantes:

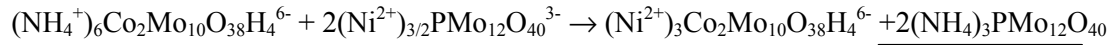


I.3. Sels de nickel

De la même manière que les sels de cobalt, les sels de nickel des HPA sont obtenus par échange ionique des ions NH_4^+ par des ions Ni^{2+} introduits sous forme de sel de nickel de l'acide phosphomolybdique, ce sel étant obtenu par la même méthode que celle décrite dans le paragraphe précédent pour les molybdocobaltates. Les réactions mises en jeu sont :



Seul le sel de nickel de l'HPA dimérique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ a été préparé, car il offre les rapports Co/Mo et Ni/Mo les plus intéressants. La réaction d'échange à partir de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ s'écrit :



Ce sel n'a pas été recristallisé mais des caractérisations ont été effectuées sur la solution obtenue, par spectroscopie Laser Raman et par spectroscopie UV-visible.

II. Caractérisations des sels d'HPA

II.1. Spectroscopies de vibration Infra-Rouge et Raman

II.1.1. Etude des sels d'HPA massiques

Les spectres Raman des sels d'ammonium $\text{CoMo}_6(\text{am})$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ et $\text{AlMo}_6(\text{am})$ à l'état solide sont présentés sur la Figure II-3. Les attributions des principales raies Raman et Infra-Rouge observées pour ces trois sels sont reportées dans le tableau II-1.

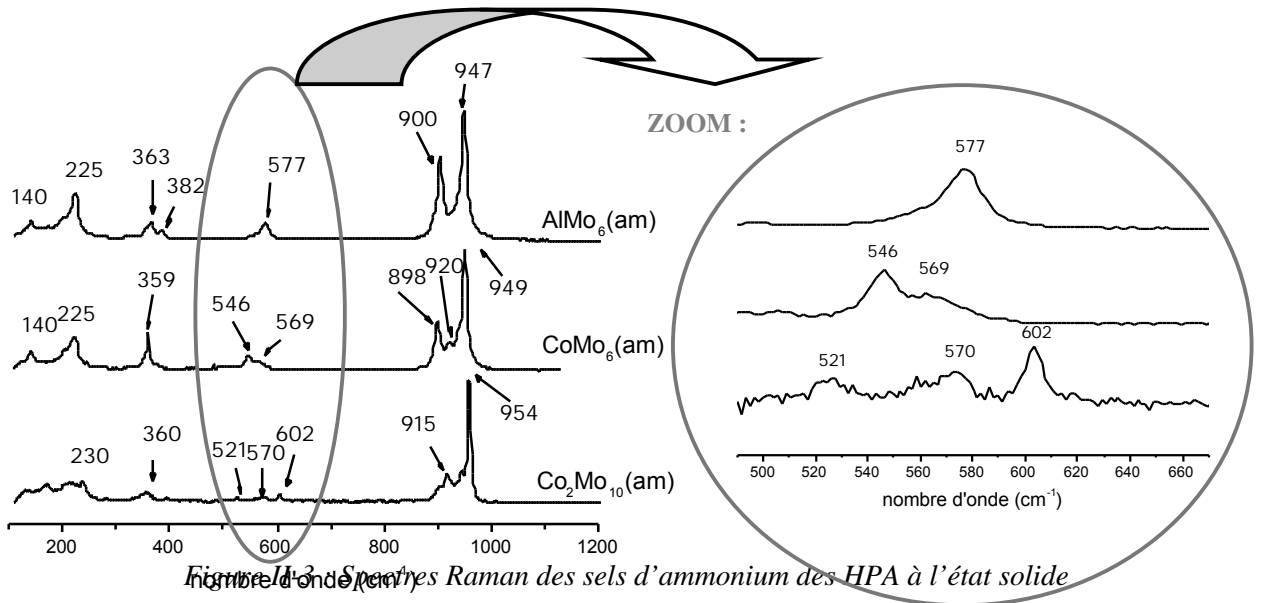
Tableau II-1: attribution des spectres de vibration des sels d'ammonium et de cobalt des HPA.

$\text{CoMo}_6(\text{am})$		$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$		$\text{AlMo}_6(\text{am})$		
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	1400		1400		1400	δ (N-H)
949 920 898	941 893	954 915	944 904 855	947 900	947 900	Mode d'élongation des liaisons Mo-O _{2t} (cm ⁻¹)
546 569	654 583 449	570 602 521	679 606 554 525	577	654 577 449	Mode de vibration des liaisons Mo-O-X (X=Co, Al) (cm ⁻¹)
359 225 147	392 362	360 391	486 367 322	363 382	363 324	Mode de déformation des liaisons Mo-O _{2t} (cm ⁻¹)
$\text{CoMo}_6(\text{Co})$		$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$		$\text{AlMo}_6(\text{Co})$		
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	(1400)		ϕ		(1400)	δ (N-H)
952 (920) 903	946 896	957 917	940 908	947 900	1061 960 947 596 783	Mode d'élongation des liaisons Mo-O _{2t} (cm ⁻¹)
575 560	642 582	602 565	690 630 606 560 520	581	654 583	Mode de vibration des liaisons Mo-O-X (X=Co, Al) (cm ⁻¹)
355 222	450 394 359 320	355 245	480 367 320	377 363 222	443 388 325	Mode de déformation des liaisons Mo-O _{2t} (cm ⁻¹)

Les raies Raman les plus intenses sont celles qui correspondent au mode d'élongation des liaisons molybdène-oxygène terminal, Mo-O_{2t}. Dans le cas des structures d'Anderson, selon la nature de l'atome central, on observe un glissement de ces raies. Ainsi, la raie principale du spectre du $\text{CoMo}_6(\text{am})$ se situe à 949 cm⁻¹ et celle du $\text{AlMo}_6(\text{am})$ à 947 cm⁻¹. Ces positions sont en accord avec les données de Botto et al. qui ont observé un affaiblissement de la liaison Mo-O_{2t} lorsque la taille de l'hétéroatome central diminue [9]. Les raies caractéristiques des liaisons Mo-O-X, dans la zone spectrale 500-600 nm, permettent de distinguer clairement ces deux structures.

Dans le cas de l'espèce dimérique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, on observe un glissement de la raie correspondant au mode d'élongation des liaisons Mo-O_{2t} vers les plus grands nombres d'onde (954 cm⁻¹). Ce glissement n'a pas été

observé de manière aussi importante par Cabello et al., pour qui les spectres Raman et Infra-Rouge des sels d'ammonium de CoMo_6 et de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ sont quasiment identiques [10].



Les spectres Infra-Rouge des sels d'ammonium massiques confirment les résultats obtenus par spectroscopie Raman. Ils diffèrent peu d'un HPA à un autre.

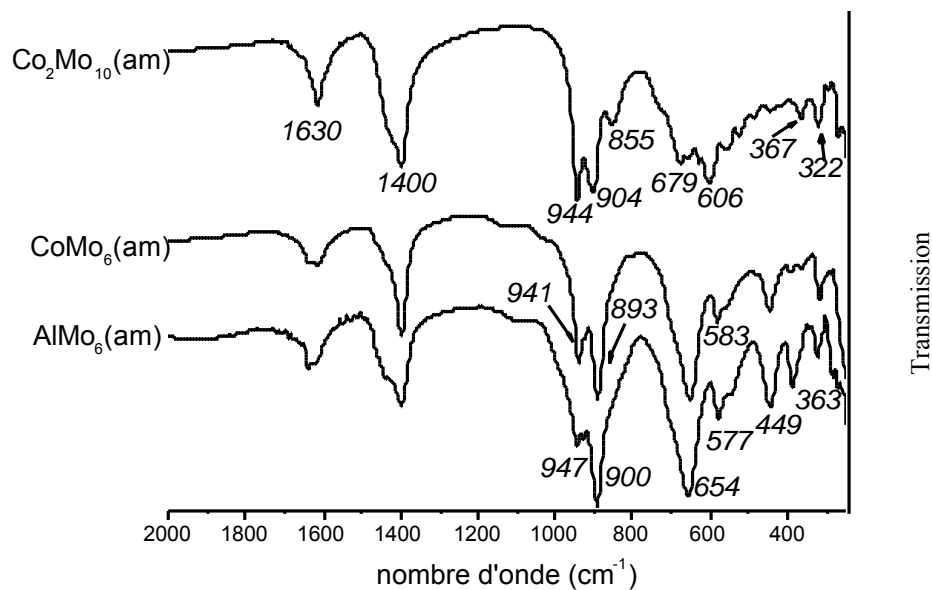


Figure II-4 : Spectres Infra-Rouge des sels d'ammonium des HPA à l'état solide

Les spectres de vibration Raman et IR des sels de cobalt sont présentés Figures II-5 et II-6 et les attributions des modes de vibration de ces sels sont reportées dans le tableau II-1.

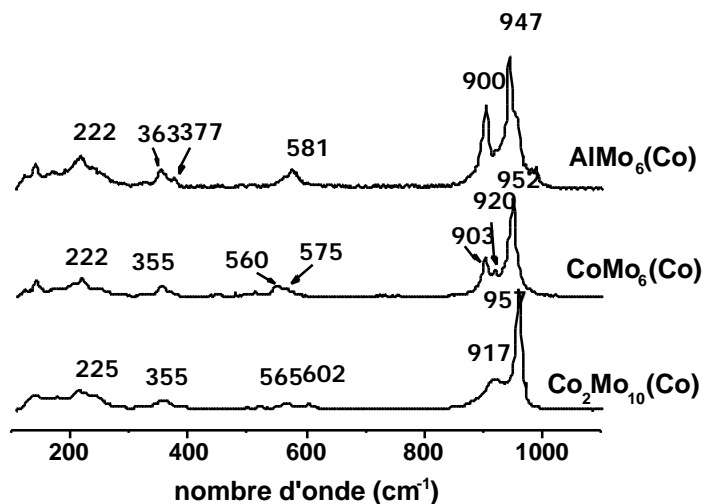


Figure II-5 : Spectres Raman des sels de cobalt des HPA à l'état solide

Les spectres Infra Rouge des sels échangés au cobalt (Figure II-6) montrent une nette diminution de l'intensité de la bande à 1400 cm^{-1} , caractéristique des groupements NH_4^+ . Dans le cas du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, cette bande disparaît complètement. En revanche, pour les sels de cobalt des HPA d'Anderson CoMo_6 et AlMo_6 , il semble qu'il subsiste quelques ions NH_4^+ non échangés, puisque la bande à 1400 cm^{-1} n'a pas totalement disparu. Cet échange incomplet a d'ailleurs été confirmé par l'analyse élémentaire des échantillons, qui a montré la présence d'azote dans les sels de cobalt des HPA (tableau II-2).

Tableau II-2 : analyse élémentaire des HPC

composé	Rapport atomique Co/Mo	Rapport atomique N/Mo	Rapport Co/Mo théorique pour un échange total
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$	0,18	0,59	-
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$	0,45	0,05	0,50
$\text{CoMo}_6(\text{am})$	0,15	0,46	-
$\text{CoMo}_6(\text{Co})$	0,31	0,11	0,42
$\text{AlMo}_6(\text{am})$	-	0,50	-
$\text{AlMo}_6(\text{Co})$	0,19	0,08	0,25

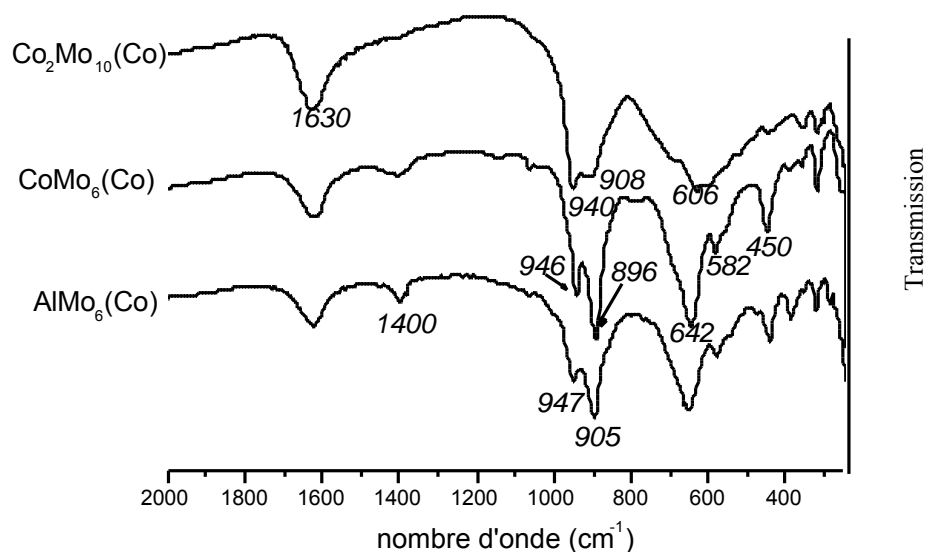


Figure II-6 : Spectres Infra-Rouge des sels de cobalt des HPA à l'état solide

Les spectres Raman des différents composés sont assez similaires quel que soit le cation (Co^{2+} ou NH_4^+) associé à l'HPA. Ainsi, la structure de l'hétéropolyanion n'est pas détruite lors de l'échange du contre-ion. On peut cependant noter un léger déplacement des modes de vibration des groupements Mo-O_{2t} vers les plus hauts nombres d'onde sur les sels échangés au Co^{2+} par rapport aux sels d'ammonium. Il s'agit d'un phénomène qui a déjà été observé avec les sels de Keggin lors de l'échange des ions ammonium par des ions tétrabutylammonium [11]. Lorsque la taille et la polarisabilité du contre-ion changent, on modifie en effet les interactions entre les anions, ce qui affecterait principalement les modes d'élongation des groupements Mo-O_{2t}.

II.1.2. Etude des sels d'HPA en solution

Ces solutions ont été obtenues après redissolution des sels de cobalt cristallisés. Selon la nature de l'atome central et la structure hétéropolyanionique considérée, les HPA présentent des solubilités différentes. En outre, pour un même anion, les sels de cobalt sont plus solubles que ceux d'ammonium. Le tableau II-3 rassemble les valeurs des solubilités dans l'eau de chacun des sels étudiés, ces valeurs étant exprimées en équivalent en mole de molybdène par litre. Il est intéressant de noter que le sel de cobalt de Co₂Mo₁₀ possède une solubilité légèrement supérieure à celle du HMA, précurseur classique du molybdène.

Tableau II-3 : solubilités des différents sels d'HPA et du HMA dans l'eau

composé	Solubilité (mol Mo / L)
AlMo ₆ (am)	0,17
AlMo ₆ (Co)	0,18
CoMo ₆ (am)	0,18
CoMo ₆ (Co)	1,08
Co ₂ Mo ₁₀ (am)	0,69
Co ₂ Mo ₁₀ (Co)	1,80
Heptamolybdate d'ammonium (HMA)	1,74

Les spectres Raman des sels d'ammonium en solution aqueuse, reportés dans la Figure II-7, montrent que l'entité hétéropolyanionique est préservée lors de la redissolution. Sur les spectres des solutions, on observe un rapport signal sur bruit médiocre, du fait de la faible solubilité des sels. Seules les raies correspondant aux modes d'élongation des liaisons Mo-O_{2t} restent bien visibles. La raie principale du CoMo₆(am) se situe à 950 cm⁻¹, celle du AlMo₆(am) à 949 cm⁻¹ et celle du Co₂Mo₁₀(am) à 957 cm⁻¹.

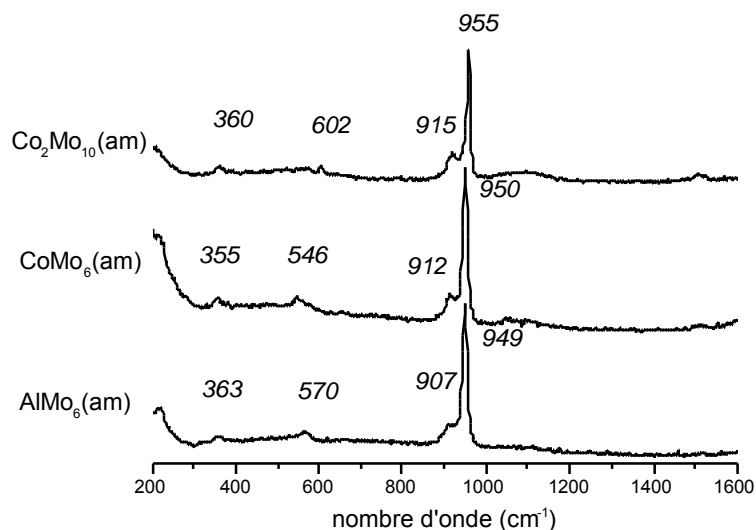


Figure II-7 : Spectres Raman des sels d'ammonium des HPA en solution

Dans le cas des sels de cobalt, la solubilité est plus élevée, cependant, les solutions sont colorées (brun foncé) et l'on a une absorption intense. Cependant, les spectres Raman de ces sels en solution sont semblables à ceux des sels d'ammonium, avec néanmoins un léger décalage vers les plus grands nombres d'onde, ce qui permet de conclure que la structure de l'HPA initial est bien conservée après l'échange et lors de la remise en solution (Figures II-5 et II-8).

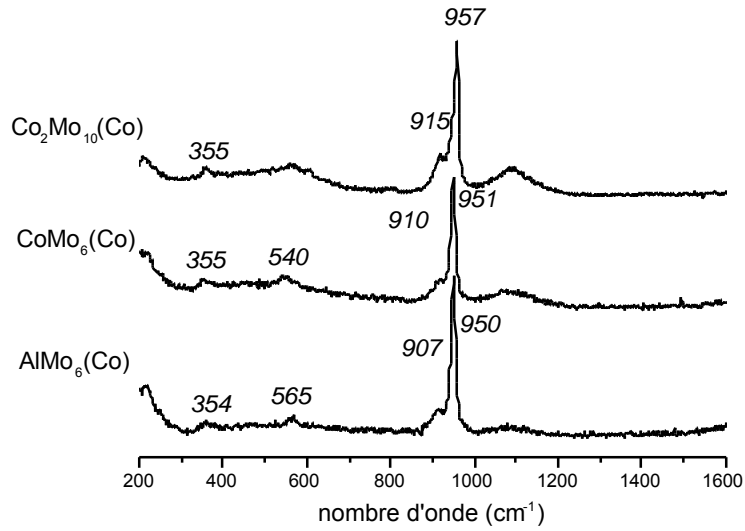
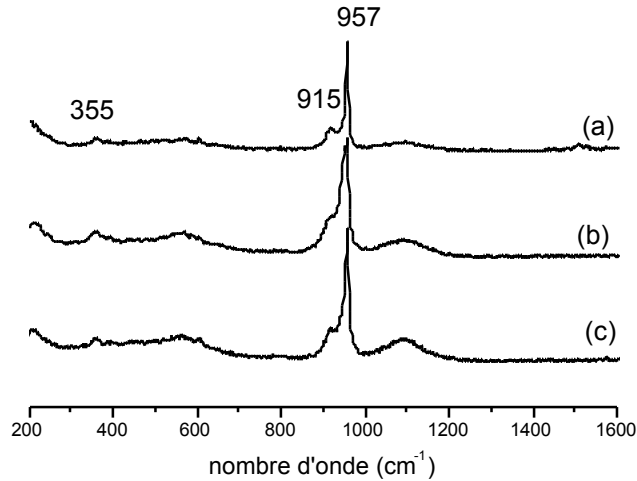


Figure II-8 : Spectres Raman des sels de cobalt des HPA en solution

Le spectre Raman de la solution du sel de nickel de l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ est identique à ceux des sels d'ammonium et de cobalt (Figure II-9). L'observation de raies similaires pour ces différents composés confirme la conservation de la structure hétéropolyanionique après l'échange des ions NH_4^+ aussi bien par les ions Co^{2+} que Ni^{2+} .

Figure II-9 : Spectres Raman des sels de l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ en solution.



— a : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, b : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Ni})$, et c : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ —

II.1.3. Etude de la stabilité des solutions des sels d'HPA en fonction du pH

Nous avons étudié en fonction du pH la stabilité des solutions de sels d'ammonium et de cobalt des HPA. La concentration a été fixée à 0,18 mol/L en molybdène, ce qui correspond à la limite de solubilité des sels

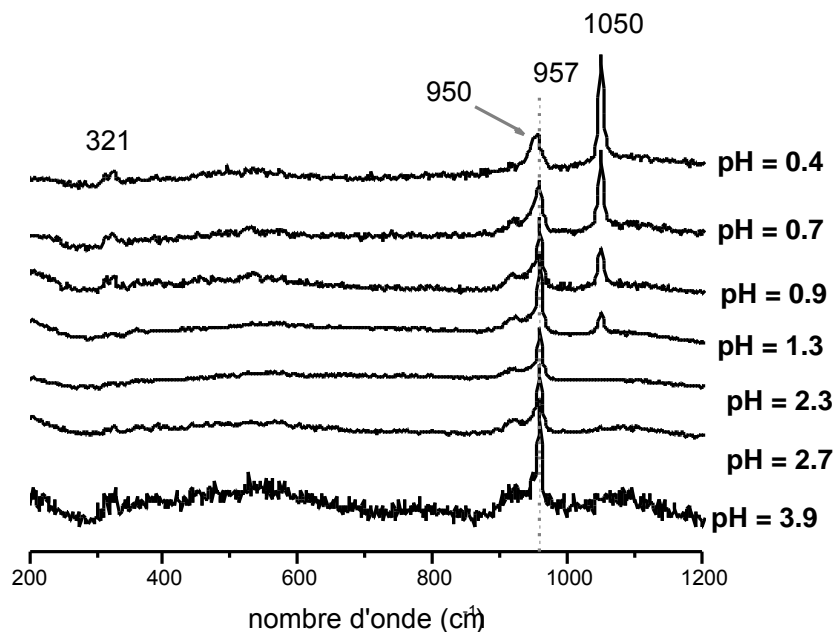
les moins solubles. Afin d'étudier l'effet de la concentration, des solutions plus concentrées ont été préparées lorsque la solubilité des sels le permettait, c'est à dire pour les sels $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ et $\text{CoMo}_6(\text{Co})$. La variation du pH est obtenue par ajout de soude à 0,1 mol/L ou d'acide nitrique à 0,15 mol/L. L'utilisation de cet acide explique l'observation d'une raie Raman à 1050 cm^{-1} , caractéristique de l'ion NO_3^- , qui apparaît lors de l'acidification.

Les différentes solutions ont des comportements très similaires. Nous n'avons donc reporté ici que le cas du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$. Ainsi, les Figures II-10 et II-11 correspondent-elles aux spectres Raman des solutions de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ respectivement après ajout d'acide nitrique et après ajout de soude.

Tous les sels ont un pH naturel acide, compris entre 3 et 5 environ, l'acidité augmentant d'une part en passant d'un sel d'ammonium à un sel de cobalt, et d'autre part avec la concentration du sel. Tous les sels d'HPA ont un comportement proche et sont stables dans un domaine de pH qui s'étend au moins de pH 0,7 à 6.

D'une manière générale, les sels ne sont pas altérés par l'acidification du milieu, sauf à un pH très acide (inférieur à 0,7), pour lequel on remarque un léger élargissement de la raie à 950 cm^{-1} ainsi qu'une décoloration de la solution. Ceci témoigne de la décomposition des espèces initiales. A pH inférieur à 0,5, les sels d'HPA sont partiellement décomposés et forment des espèces qui, par référence à la littérature, sont susceptibles d'être du type MoO_2^{2+} ou des espèces polymolybdates fortement condensées : $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}$ [12]. Cette dégradation est cependant moins nette pour les sels des anions d'Anderson que pour le $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$. L'augmentation de la concentration a pour effet de stabiliser le sel.

Figure II-10 : Evolution des spectres Raman des solutions de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ à 0,18 mol Mo/L, lors de l'acidification par HNO_3



D'autre part, lors de l'ajout de soude dans les solutions de sels d'ammonium, aucune évolution n'est observée jusqu'à un pH voisin de 6. Au delà de cette valeur, on observe une décomposition et l'apparition d'un précipité. L'observation du spectre Raman de ce précipité n'a pas permis de déterminer sa nature exacte. En effet, selon les grains analysés, les spectres (non représentés ici) présentent une allure différente. Sur certains

spectres, on observe une raie principale large à 932 cm^{-1} , avec des raies moins intenses à 670 , 570 et 480 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées à une phase CoMo oxyhydroxylée. Sur d'autres grains, les raies les plus intenses se situent à 950 ou 940 cm^{-1} . Il n'est pas exclu non plus que l'espèce Na_2MoO_4 précipite, mais elle ne serait alors pas la seule espèce présente. L'analyse en spectroscopie Raman de la solution surnageante met en évidence la formation de l'ion MoO_4^{2-} , caractérisé par une raie à 895 cm^{-1} . Lors de l'addition de soude dans les solutions de sels de cobalt, alors qu'on observe une précipitation, la structure de l'HPA est partiellement conservée, comme le montre l'analyse par spectroscopie Raman de la solution surnageante. Les sels de cobalt, qui précipitent à plus bas pH que les sels d'ammonium correspondants, résistent moins bien à la montée en pH. De même, les sels de CoMo_6 précipitent à plus bas pH que les sels de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$. Si l'effet de concentration n'a pas d'influence sur le pH de précipitation, il joue sur la nature des espèces dans la solution surnageante. Ainsi, un sel de cobalt plus concentré ne présente pas d'espèce MoO_4^{2-} dans la solution filtrée, qui ne contient alors que l'espèce HPA initiale alors que les solutions moins concentrées comportent des ions MoO_4^{2-} . Lorsque le pH devient basique, la totalité des espèces HPC n'est pas détruite immédiatement, mais à partir d'une concentration en NaOH suffisante, on observe la précipitation d'espèces molybdates ou molybdocobaltates. Notons que les sels d'ammonium de CoMo_6 et d' AlMo_6 ont un comportement identique en milieu basique : précipitation à pH 6,5 et 6,3 respectivement, et présence d'ions MoO_4^{2-} en solution en plus de l'HPA initial.

Figure II-11 : Evolution des spectres Raman des solutions de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ à $0,18\text{ mol Mo/L}$, lors de l'ajout de NaOH

De manière générale, lorsque le pH augmente, les sels restent stables jusqu'à un pH voisin de 6,5, puis un précipité apparaît. Les résultats complets de cette étude sont reportés dans le tableau II-4 où sont rassemblées toutes les solutions étudiées.

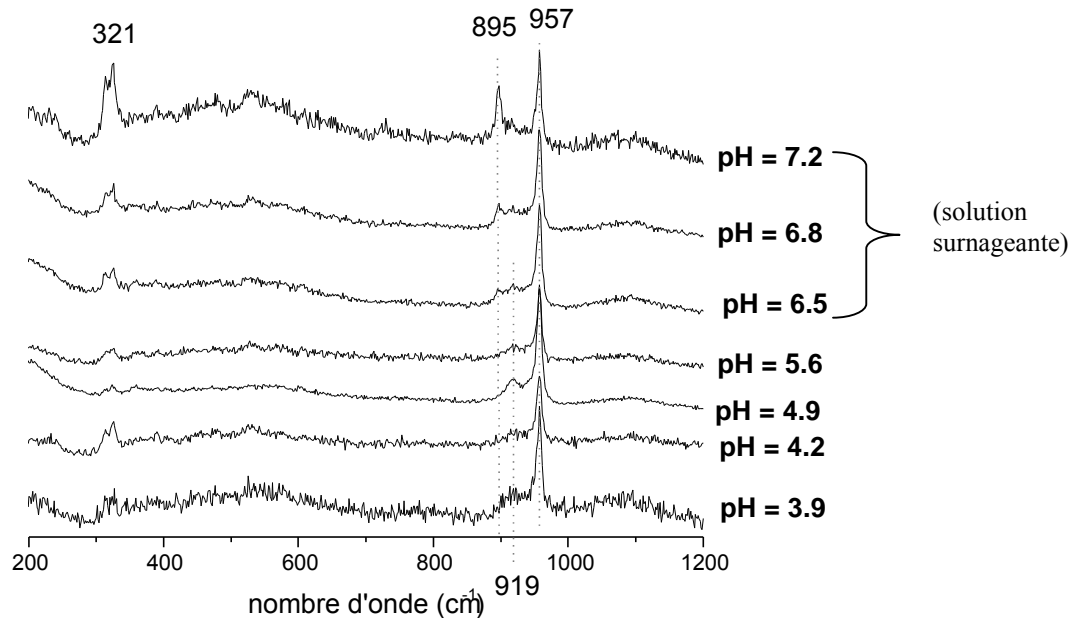


Tableau II-4 : domaines de stabilité des solutions des sels d'HPA pour imprégnation.

Sels	[Mo]	pH naturel	Domaine de stabilité
------	------	------------	----------------------

	(mol/L)		de la solution (pH)
CoMo ₆ (am)	0,18	4,3	0,5 – 6,5
CoMo ₆ (Co)	0,18	3,4	0,5 – 6
Co ₂ Mo ₁₀ (am)	0,18	4,7	0,5 – 7
Co ₂ Mo ₁₀ (Co)	0,18	3,9	0,7 – 6,5
AlMo ₆ (am)	0,18	4,1	0,5 – 6,3
AlMo ₆ (Co)	0,18	3,5	0,5 - 6
Co ₂ Mo ₁₀ (am)	0,46	4,4	0,5 – 7
CoMo ₆ (Co)	0,73	4,9	0,5 – 6,6
Co ₂ Mo ₁₀ (Co)	0,73	2,9	= 6,5

II.2. Spectroscopie UV-visible

Les bandes d'absorption observées dans l'Ultra-Violet permettent de distinguer les ions Co^{2+} des ions Co^{3+} , leur environnement et leur état de spin. Le Co^{3+} bas spin, en coordination octaédrique, a une configuration électronique d^6 et quatre transitions sont possibles d'après les règles de sélection. Ce sont les transitions ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$, dans la zone 588-625 nm, et ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$, vers 417-454 nm, correspondant aux niveaux d'énergie les plus élevés, qui sont caractéristiques du Co^{3+} bas spin, en coordination octaédrique.

Le Co^{2+} haut spin en coordination octaédrique, lui, a une configuration électronique d^7 et donne lieu à trois transitions possibles. La transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$, qui apparaît dans la zone 500-526 nm, caractérise le Co^{2+} haut spin en coordination octaédrique [13]. La transition ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ a un faible coefficient d'extinction et donc une intensité très faible qui la rend difficile à observer. La transition ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, elle, a une faible énergie et n'apparaît que dans le proche Infra-Rouge (>1000 nm).

En coordination tétraédrique, le Co^{2+} haut spin peut présenter trois transitions : ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ (dans la zone des basses fréquences, à des longueurs d'onde supérieures à 1000 nm), et ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_1$, observable sous la forme d'un triplet entre 588 et 666 nm. Il est à noter que les coefficients d'extinction des transitions du Co^{2+} tétraédrique sont significativement plus élevés que ceux du Co^{2+} octaédrique.

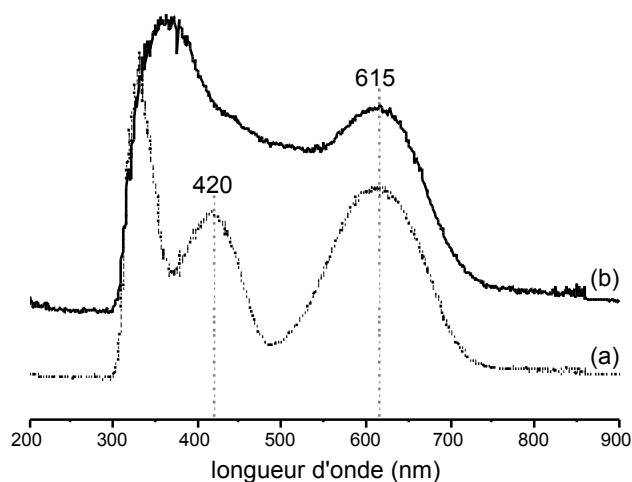
En ce qui concerne le molybdène, le transfert de charge ligand-métal $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ donne une bande d'absorption intense vers 300 nm, dans laquelle on peut distinguer plusieurs composantes [14]. Des études ont montré, à partir de la caractérisation d'une série d'isopolyanions, que l'élargissement de ces bandes vers les longueurs d'onde élevées permettait de caractériser l'enchaînement des octaèdres MoO_6 par les arêtes [14],[15]. Dans le cas de nos échantillons, les bandes dans cette zone sont très intenses et varient peu d'un spectre à un autre. Par contre, dans certains cas, elles empiètent sur le signal du cobalt et sont gênantes pour parvenir à une interprétation complète des spectres.

II.2.1. Etude par réflectance diffuse des sels d'HPA massiques

Sur tous les spectres de réflectance diffuse, on note une coupure à 300 nm, due à la sphère d'intégration utilisée sur le spectromètre. Nous ne nous intéresserons donc qu'au domaine des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Les spectres de réflectance diffuse des sels d'ammonium des HPA CoMo_6 et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ sont représentés Figure II-12. Ces spectres sont similaires à ceux obtenus par Cabello et al. [10], [16]. Sur le spectre du sel massique $\text{CoMo}_6(\text{am})$, deux bandes d'absorption distinctes sont nettement visibles, à 420 et 615 nm. Ces deux bandes, caractéristiques du Co^{3+} bas spin, en coordination octaédrique, concordent avec la structure de l'HPA d'Anderson.

Sur le spectre du sel massique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, on observe la bande d'absorption à 615 nm, attribuée à la transition ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ du Co^{3+} . La bande observée à 420 nm dans le spectre du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$ n'est pas clairement identifiée ici, en raison de la présence d'une bande large autour de 350-400 nm. Cette bande d'absorption très large, attribuée au molybdène, peut s'expliquer par la présence dans ce composé de deux types de molybdène différents, alors que dans le cas de l'HPC d'Anderson, tous les atomes de Mo sont équivalents. En effet, si les 10 octaèdres MoO_6 ont des distances Mo-O quasiment identiques, en revanche, les seconds voisins du molybdène varient. Ainsi, six octaèdres MoO_6 partagent des arêtes avec deux voisins MoO_6 et un sommet avec un voisin CoO_6 , alors que les quatre autres octaèdres MoO_6 partagent des arêtes avec deux voisins MoO_6 et des sommets avec deux voisins CoO_6 .

Figure II-12 : Spectres de Réflectance Diffuse sur les solides
— a : $\text{CoMo}_6(\text{am})$, et b : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ —



Les spectres de réflectance diffuse des sels de cobalt des HPA CoMo_6 et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ sont représentés Figure II-13. A titre de comparaison, nous avons reporté sur la même figure le spectre obtenu avec les sels $\text{AlMo}_6(\text{Co})$, et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Ces deux derniers composés ne comportant du cobalt que sous la forme Co^{2+} , une bande à 510 nm est nettement visible dans ces deux cas. En ce qui concerne le sel $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, on observe une bande d'absorption très large, entre 515 et 620 nm. Plusieurs composantes peuvent être distinguées à l'intérieur de cette bande, traduisant la présence simultanée de Co^{2+} (bande à 510 nm) et de Co^{3+} (bande à 615 nm). Le spectre du sel massique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ est très proche de celui du sel $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, avec une bande d'absorption plus nettement visible à 510 nm.

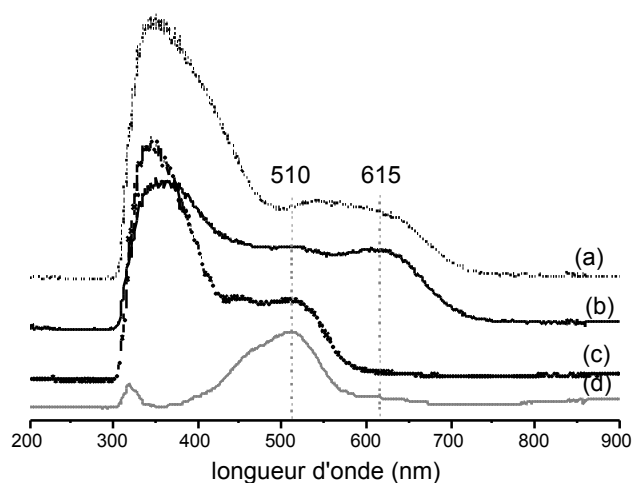


Figure II-13 : Spectres de Réflectance Diffuse sur les solides
 — a : $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, b : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, c : $\text{AlMo}_6(\text{Co})$, et d : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ —

II.2.2. Spectroscopie UV-visible sur les solutions des sels d'HPA

Les spectres UV des solutions des sels d'ammonium sont présentés Figure II-14. Le molybdène ayant une absorbance beaucoup plus forte que celle du cobalt, nous avons travaillé avec des solutions très diluées afin d'éviter la saturation dans la zone du molybdène (longueur d'onde autour de 200 nm), et avec des solutions plus concentrées pour les spectres dans la zone du Co (600-400 nm). Seuls les spectres des solutions concentrées sont présentés ici.

Sur le spectre du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$, on retrouve les deux bandes d'absorbance à 600 et 410 nm, observées en réflectance diffuse et attribuées aux deux transitions d-d du Co^{3+} (d^6) en coordination octaédrique, à savoir les transitions ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ (500-700 nm) et ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ (400-500 nm) [17]. Sur le spectre du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, l'augmentation importante de l'absorbance pour les faibles longueurs d'onde, due à la présence du molybdène, ne permet pas d'observer la bande à 410 nm.

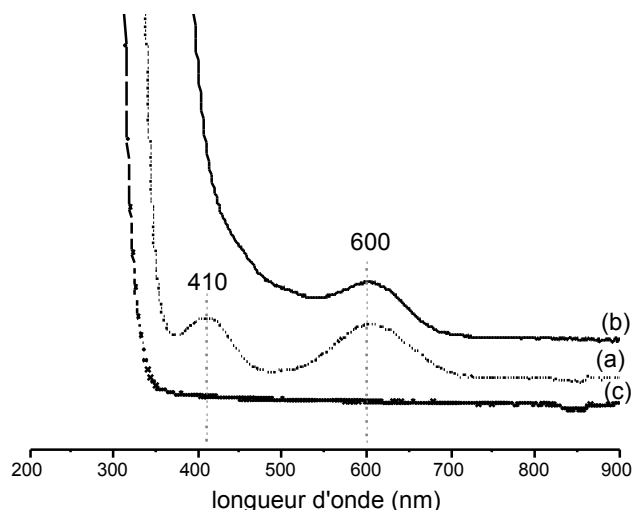
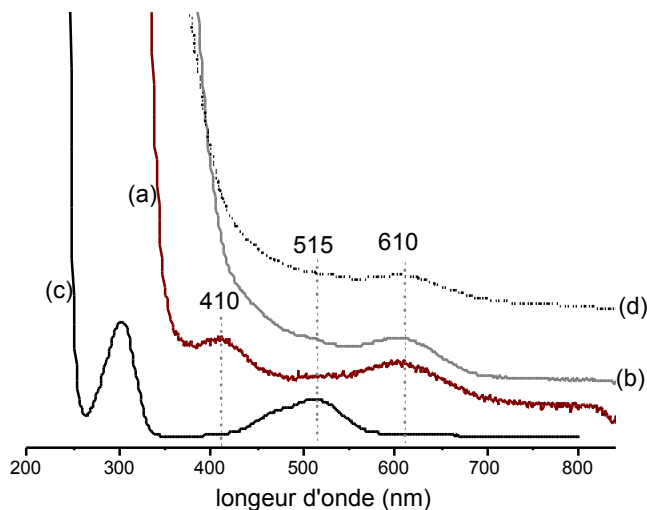


Figure II-14 : Spectres UV en solution des sels d'ammonium des HPA
 — a : $\text{CoMo}_6(\text{am})$, b : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, et c : $\text{AlMo}_6(\text{am})$ —

La Figure II-15 présente les spectres UV des solutions concentrées des sels de cobalt des HPA CoMo_6 et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$. Leur allure est similaire à celle des spectres de réflectance diffuse, mais la bande attribuée à Co^{2+} , vers 515 nm, est moins marquée.

Figure II-15 : Spectres UV en solution des sels de cobalt et de nickel des HPA



— a : $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, b : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, c : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, et d : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Ni})$ —

Quel que soit le sel considéré, on observe les bandes caractéristiques de l'ion Co^{3+} complexé par le molybdène. On observe également l'épaule vers 510-515 nm, attribuable à l'entité $\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ par référence aux spectres des solutions de nitrate et d'acétate de cobalt. Cette bande d'absorption, qui vient combler le creux observé sur les spectres des sels d'ammonium entre les deux bandes du Co^{3+} , à 410 et 600 nm, correspond à la transition ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ du $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ en environnement octaédrique [14].

D'autre part, le spectre du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Ni})$ (spectre d de la Figure II-15) a une allure identique à celui du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$. La bande à 600 nm, attribuée à l'espèce Co^{3+} , témoigne de la conservation de la structure hétéropolyanionique. En revanche, on n'observe pas de signal de l'espèce Ni^{2+} , sans doute à cause de la faible teneur en nickel dans la solution.

II.3. XANES au seuil K du Co

La position et la forme du seuil d'absorption fournissent des renseignements sur l'environnement et le degré d'oxydation des ions cobalt. Les spectres XANES des sels des HPA après calibration en énergie sont présentés Figure II-16.

Les sels d'ammonium $\text{CoMo}_6(\text{am})$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ ont un spectre présentant un maximum d'absorption à 7733 eV, attribué au Co^{3+} . Le sel $\text{AlMo}_6(\text{Co})$, qui ne contient du cobalt que sous la forme Co^{2+} , présente un maximum d'absorption à 7725 eV. Ces positions sont en accord avec celles observées sur des spectres XANES d'oxydes de référence, non représentés ici [18, 19]. Les spectres des sels $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ ont deux composantes à 7725 et 7733 eV, caractéristiques respectivement de Co^{2+} et Co^{3+} (Figure II-16).

L'observation des spectres XANES au seuil K du Co permet donc de distinguer nettement le Co^{2+} du Co^{3+} , dont le maximum d'absorption après seuil se situe à plus haute énergie (l'écart entre les deux maxima d'absorption est de 8 eV environ). L'écart observé lors de l'analyse de nos composés est du même ordre de grandeur que celui observé par Verbeckmoes et al. dans des oxydes de cobalt déposés sur des matériaux mésoporeux [20].

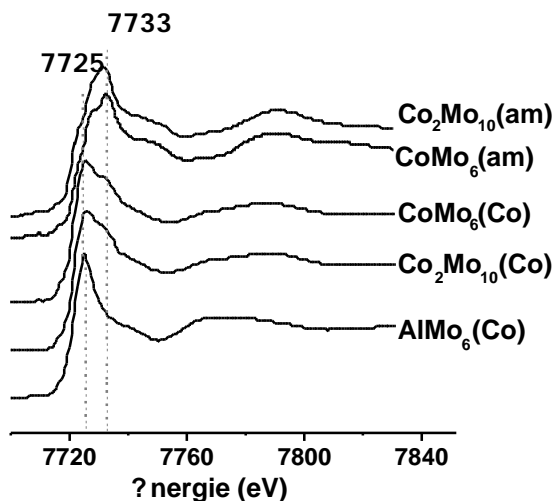


Figure II-16 : spectres XANES au seuil K du Co des sels d'HPA massiques

Nous avons vu que la spectroscopie UV-visible ou par réflectance diffuse permettait d'obtenir des renseignements quant à la géométrie et le degré d'oxydation des ions cobalt. Cependant, les informations obtenues par cette technique ne sont pas toujours claires à cause de la présence simultanée de plusieurs éléments : le cobalt, le molybdène et/ou le nickel. Les spectres présentent une allure complexe et les bandes d'absorption sont difficiles à attribuer. En revanche, la spectroscopie XANES au seuil K du Co nous a permis de

lever les ambiguïtés qui subsistaient à l'issue de l'étude par spectroscopie UV-visible et de déterminer avec précision la présence de Co^{2+} et/ou Co^{3+} dans les différents échantillons d'HPC.

II.4. Résolution de structure par DRX

Les diffractogrammes des sels des anions d'Anderson et des anions dimériques $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ sont présentés Figures II-17 et II-18.

En ce qui concerne les sels d'ammonium des HPA d'Anderson, le diffractogramme de CoMo_6 présente certaines ressemblances avec celui de AlMo_6 , en accord avec la similitude de structure de ces deux sels d'Anderson. En revanche, les diffractogrammes des sels de cobalt sont différents de ceux des sels d'ammonium. En effet, les cations entourant l'HPA influencent la symétrie de la maille cristalline, ce qui explique les glissements des pics : l'ion cobalt étant très différent de l'ion ammonium, la maille est considérablement modifiée lors de l'échange ionique.

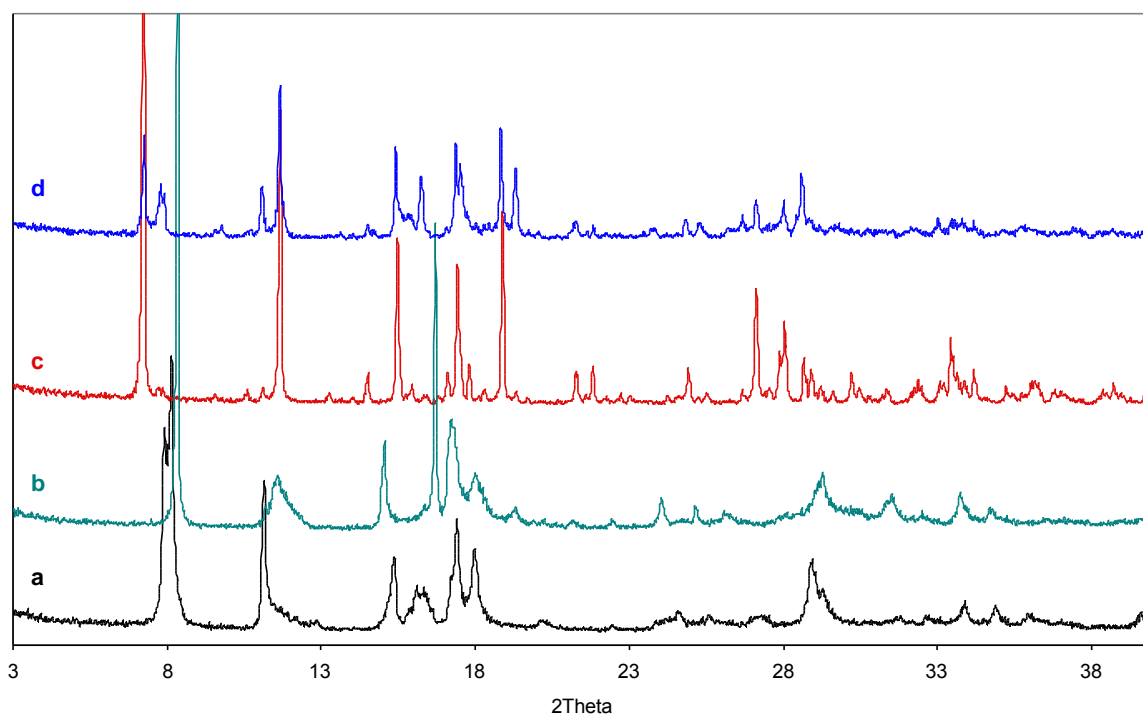


Figure II-17 : diagrammes de poudre des sels de Co^{2+} et de NH_4^+ des anions d'Anderson
— a : $\text{CoMo}_6(\text{am})$, b : $\text{AlMo}_6(\text{am})$, c : $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, et d : $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ —

Le sel dimérique, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, lui, présente un diffractogramme d'allure différente (Figure II-18), car il a une structure distincte de celle des sels d'HPA d'Anderson. De même, la substitution des ions NH_4^+ par Co^{2+} induit des modifications du diffractogramme.

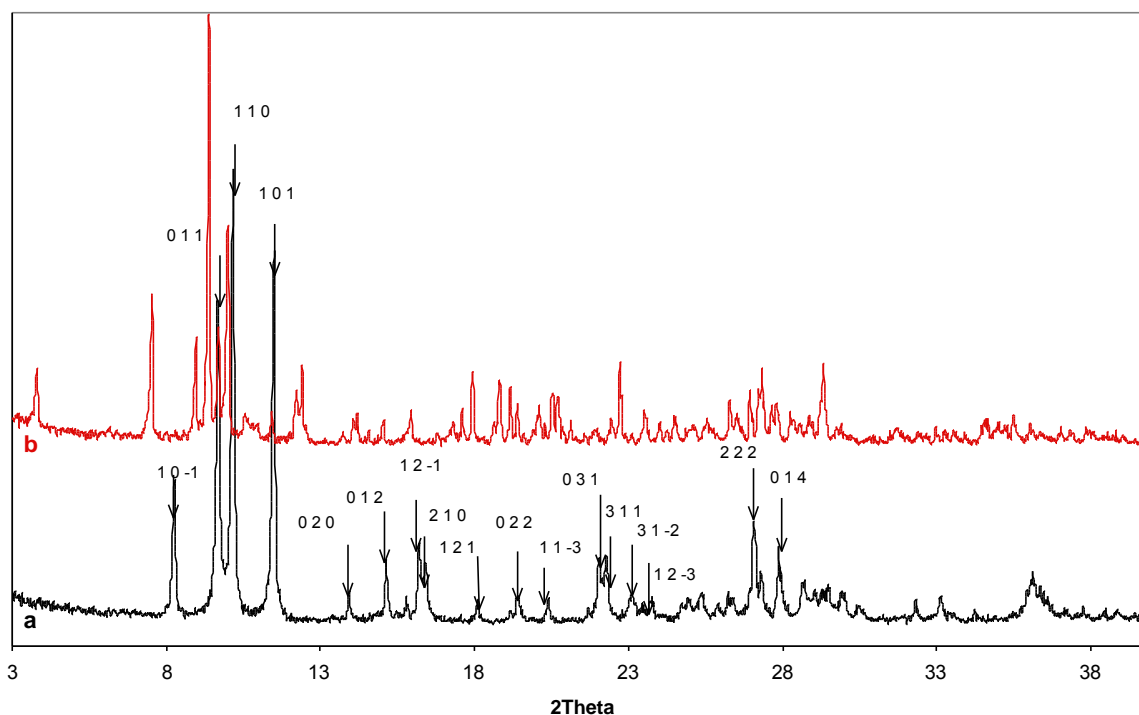


Figure II-18 : diagrammes de poudre des sels de Co^{2+} et de NH_4^+ de l'anion $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$
 — a : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, b : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ —

Nous avons procédé à la résolution de la structure de ces différents sels par une méthode d'affinement, à partir de mesures de diffraction sur monocristal. Les structures des sels d'ammonium des HPA de type Anderson XMo_6 ayant déjà été étudiées dans la littérature [9, 21], nous ne nous sommes intéressés qu'aux structures des sels de cobalt de ces HPA, ainsi qu'aux sels de l'HPA dimérique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$.

Les deux sels $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ et $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ ont une structure identique. Leur système cristallin est orthorhombique et la maille contient huit unités HPA. Cette maille cristalline est représentée Figure II-19. Pour ces deux sels, les structures déterminées font apparaître une stoechiométrie différente de celle attendue. D'après la résolution de structure, l'échange des ions NH_4^+ par des ions Co^{2+} ne conduit pas à une stoechiométrie de 1,5 Co^{2+} par entité HPA mais seulement 1 Co^{2+} par HPA. En outre, il semblerait que le Co^{2+} ne soit pas en véritable position de contre-ion en simple interaction avec l'anion. Le Co^{2+} se trouve en effet au centre d'un octaèdre (en bleu sur la Figure II-19) dont cinq sommets sont des oxygènes de molécules d' H_2O , le sixième sommet étant un oxygène terminal de l'un des groupements MoO_6 de l'HPA. Ainsi, la présence d'une véritable liaison Co^{2+} -HPA dans cette position particulière pourrait expliquer pourquoi on observe 1 Co^{2+} par HPA et non pas 1,5 comme le suggérait l'échange ionique des 3 ions NH_4^+ par des ions Co^{2+} . Il est possible que la charge négative restante soit compensée par un proton ou par un ion ammonium. L'étude par diffraction de rayons X ne permet pas de distinguer un groupement H_3O^+ d'un groupement NH_4^+ , leurs masses étant très voisines. Cependant, l'étude par spectroscopie Infra Rouge et l'analyse élémentaire des solides a montré la présence d'ions ammonium résiduels dans les échantillons $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ et $\text{AlMo}_6(\text{Co})$, il semble donc que l'hypothèse de la présence d'un ion NH_4^+ soit la plus plausible.

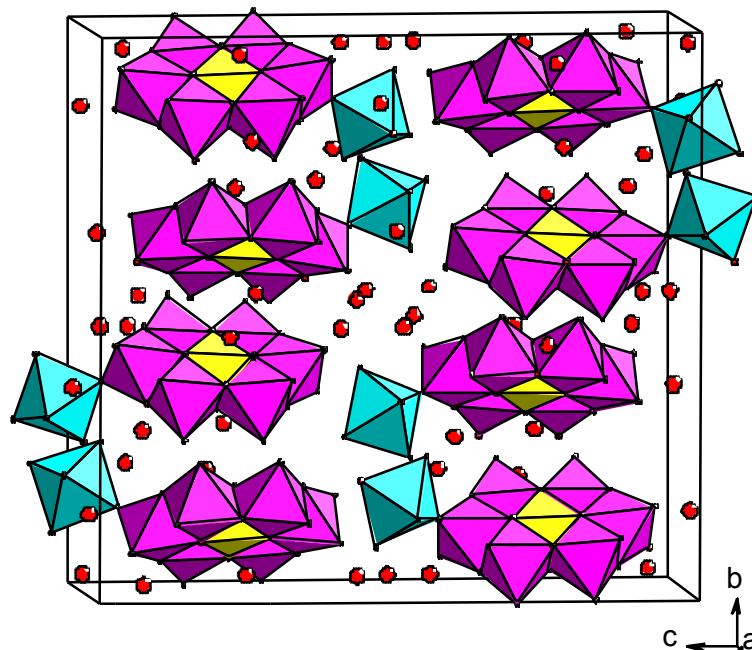


Figure II-19 : maille cristallographique du sel de cobalt de l'HPA d'Anderson XMo_6

Les distances inter-atomiques obtenues pour les sels de cobalt $AlMo_6(Co)$ et $CoMo_6(Co)$ et les valences calculées à partir de ces distances [22] sont présentées dans le tableau II-5. Les six atomes de Mo étant sensiblement équivalents, nous n'avons reporté les distances Mo-O que pour un seul atome de Mo pour des raisons de simplicité. Dans le tableau II-5, la notation Co(a) correspond au cobalt en position de contre-ion de l'HPA (en bleu sur la Figure II-19), et Co(b), lui, désigne le cobalt au sein de l'HPA (en jaune). Les paramètres de maille affinés de ces sels sont les suivants :

Pour le sel $AlMo_6(Co)$: $a = 11,210 \text{ \AA}$.

$$b = 23,008 \text{ \AA}$$

$$c = 24,492 \text{ \AA} \text{ (écart-type : } 0,011)$$

Pour le sel $CoMo_6(Co)$: $a = 11,235 \text{ \AA}$

$$b = 23,007 \text{ \AA}$$

$$c = 24,524 \text{ \AA} \text{ (écart-type : } 0,036)$$

Tableau II-5 : distances inter-atomiques, en \AA , et valences calculées (S_{ij}), pour les sels $XMo_6(Co)$ ($X = Co$ ou Al)

$X = Co$	$X = Al$	$X = Co$	$X = Al$
----------	----------	----------	----------

Mo1—O	1.697	1.76	1.692	1.79	Co _a —O	2.039	0.39	2.063	0.37
—O	1.709	1.71	1.701	1.75	—O	2.055	0.37	2.066	0.36
—O	1.927	0.95	1.928	0.94	—O	2.090	0.34	2.099	0.33
—O	1.946	0.90	1.954	0.88	—O	2.104	0.33	2.111	0.32
—O	2.280	0.36	2.29	0.36	—O	2.128	0.31	2.127	0.31
—O	2.315	<u>0.33</u>	2.334	<u>0.32</u>	—O	2.129	<u>0.31</u>	2.142	<u>0.30</u>
	$\Sigma S_{ij} = 6.02$		$\Sigma S_{ij} = 6.03$			$\Sigma S_{ij} = 2.05$		$\Sigma S_{ij} = 1.99$	
Co _b /Al—Mo4	3.308		3.301		Co _b /Al—O	1.904	0.58	1.89	0.52
—Mo1	3.321		3.316		—O	1.908	0.57	1.895	0.52
—Mo6	3.291		3.294		—O	1.910	0.57	1.900	0.51
—Mo2	3.312		3.312		—O	1.911	0.57	1.901	0.51
—Mo3	3.300		3.294		—O	1.916	0.56	1.903	0.51
—Mo5	3.297		3.295		—O	1.922	<u>0.55</u>	1.91	<u>0.50</u>
						$\Sigma S_{ij} = 3.39$		$\Sigma S_{ij} = 3.06$	
Mo6—Co _a	3.768(1)		3.761(10)						
Mo6—Mo1	3.306(0)		3.298(9)						
Mo6—Mo2	3.319(0)		3.309(9)						

A partir des distances inter-atomiques, d_i , reportées dans le tableau II-5, le calcul des valences de chaque liaison, V_i [22], permet de vérifier les degrés d'oxydation des éléments Mo et Co. Dans le sel $AlMo_6(Co)$, l'aluminium central est sous forme Al^{3+} , et le cobalt en position de contre-ion est au degré d'oxydation 2 (Tableau II-5). De la même manière, pour le sel $CoMo_6(Co)$, le calcul des valences de liaison confirme le degré d'oxydation 3 du cobalt central [Co(b)], et 2 du cobalt en contre-ion de l'HPA [Co(a)]. D'ailleurs, la distance Co_a -Mo est bien supérieure à la distance Co_b -Mo, en accord avec les rayons ioniques de ces ions (respectivement 0,54 Å pour Co^{3+} et 0,74 Å pour Co^{2+} en coordination octaédrique) [23].

Le sel $Co_2Mo_{10}(am)$ appartient au groupe monoclinique primitif et sa maille est constituée de deux HPA. Cette maille cristalline est représentée Figure II-20. Les paramètres de maille affinés sont les suivants :

$$a = 12,584 \text{ \AA}$$

$$b = 12,722 \text{ \AA}$$

$$c = 13,928 \text{ \AA}$$

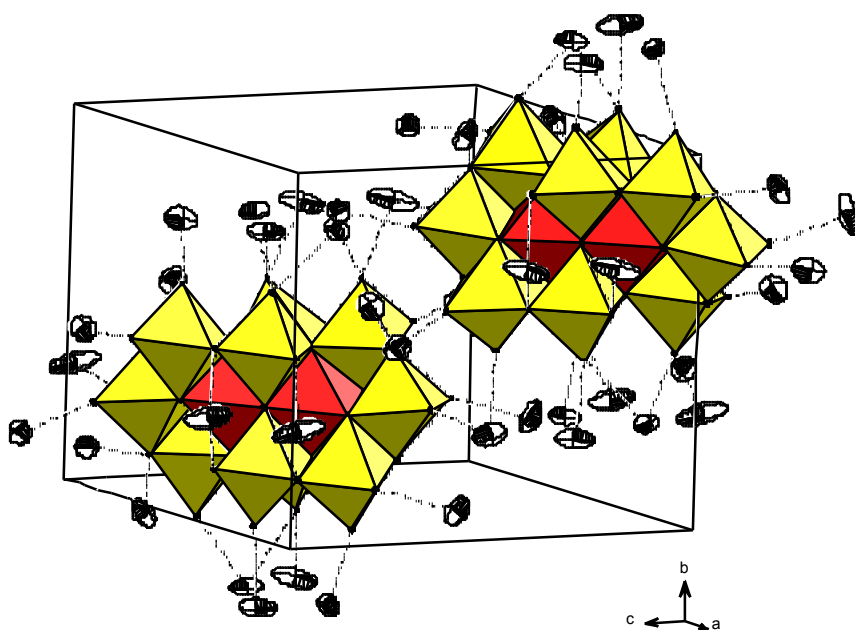
$$\beta = 108,736^\circ$$

(écart-type : 0,026)

Le calcul des valences de liaison permet de vérifier que dans le sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, le cobalt et le molybdène sont respectivement au degré d'oxydation 3 et 6. Les 10 octaèdres MoO_6 sont tous sensiblement équivalents. En outre, la formule $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ supposée pour ce sel semble vérifiée, puisque l'on trouve 13 groupements entourant l'HPA, reliés à celui-ci par des liaisons hydrogène, de 2,8 Å de longueur. Ces groupements correspondent aux ions ammonium et aux molécules d'eau, que la diffraction ne permet pas de différencier (en gris sur la Figure II-20).

Figure II-20 : maille cristallographique du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$

Le sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ appartient au groupe monoclinique primitif et sa maille est constituée de quatre



HPA. Les paramètres de maille affinés du monocristal sont les suivants :

$$a = 15,814 \text{ \AA}$$

$$b = 13,107 \text{ \AA}$$

$$c = 27,127 \text{ \AA}$$

$$\beta = 105,91^\circ \quad (\text{écart-type} : 0,207)$$

Pour ce sel, la structure déterminée correspond à la stoechiométrie attendue. En effet, la formule théorique du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ est $\text{Co}_3\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4, 7\text{H}_2\text{O}$, et les résultats obtenus par diffraction sur le monocristal étudié font apparaître trois ions Co^{2+} par HPA. On vérifie ainsi que l'échange des ions NH_4^+ par les ions Co^{2+} a été effectué correctement.

Nous n'avons reporté dans le tableau II-6 les distances Mo-O que pour un seul atome de Mo car elles sont identiques pour les 9 autres atomes de Mo. De plus, seules les distances Mo-Mo les plus proches ont été notées, les autres distances Mo-Mo étant toutes supérieures à 5 Å. De même, seules deux distances Co *en contre-ion* - Mo ont été reportées dans le tableau II-7, les autres distances étant supérieures à 5 Å. Les deux

atomes de cobalt au sein de l'HPA sont notés Co(a) et Co(a'). Les trois atomes de cobalt en position de contre-ion sont notés Co(b), Co(b'), Co(b'').

Tableau II-6 : distances inter-atomiques, en Å, et valences calculées (S_{ij}), pour les sels $Co_2Mo_{10}(Co)$ et $Co_2Mo_{10}(am)$

	$Co_2Mo_{10}(Co)$		$Co_2Mo_{10}(am)$		$Co_2Mo_{10}(Co)$		$Co_2Mo_{10}(am)$
Mo—O	1.706	1.72	1.697	1.76	Cob—O	2.058	0.37
—O	1.710	1.70	1.710	1.70	—O	2.066	0.36
—O	1.929	0.94	1.932	0.93	—O	2.067	0.36
—O	1.938	0.92	1.954	0.88	—O	2.076	0.35
—O	2.255	0.39	2.263	0.38	—O	2.083	0.35
—O	2.297	<u>0.35</u>	2.297	<u>0.35</u>	—O	2.156	<u>0.29</u>
	$\Sigma S_{ij} = 6.03$		$\Sigma S_{ij} = 6.01$			$\Sigma S_{ij} = 2.09$	
Coa—O	1.871	0.63	1.870	0.63	Cob'—O	2.057	0.37
—O	1.871	0.63	1.881	0.61	—O	2.066	0.36
—O	1.875	0.62	1.889	0.60	—O	2.097	0.33
—O	1.904	0.58	1.899	0.58	—O	2.100	0.33
—O	1.930	0.54	1.924	0.55	—O	2.113	0.32
—O	1.950	<u>0.51</u>	1.947	<u>0.51</u>	—O	2.156	<u>0.29</u>
	$\Sigma S_{ij} = 3.51$		$\Sigma S_{ij} = 3.49$			$\Sigma S_{ij} = 2.01$	
Coa'—O	1.860	0.65	1.864	0.64	Cob''—O	2.042	0.39
—O	1.874	0.63	1.870	0.63	—O	2.064	0.37
—O	1.904	0.58	1.887	0.60	—O	2.065	0.36
—O	1.908	0.57	1.901	0.58	—O	2.090	0.34
—O	1.954	0.50	1.948	0.51	—O	2.097	0.33
—O	1.958	<u>0.50</u>	1.955	<u>0.50</u>	—O	2.172	<u>0.27</u>
	$\Sigma S_{ij} = 3.42$		$\Sigma S_{ij} = 3.47$			$\Sigma S_{ij} = 2.07$	
Coa—Mo10	3.014		3.031		Cob'—Mo7	3.690	
Coa—Mo3	3.023		3.240		Cob''—Mo4	3.764	—
Coa—Mo7	3.220		>5				
Coa—Mo5	3.288		3.263		Mo8—Mo2	4.171	4.573
Coa—Mo6	3.307		>5		Mo8—Mo10	3.286	3.303
Coa—Mo1	3.268		3.302		Mo8—Mo4	3.294	3.271
Coa—Mo2	3.267		3.261				
Coa—Mo8	5.243		>5				
Coa—Mo4	6.074		3.256				
Coa—Mo9	5.228		3.010				
Coa—Coa'	2.773		2.771				

II.5. EXAFS

A l'état supporté sur alumine, les sels d'HPA deviennent silencieux en DRX, c'est pourquoi l'EXAFS apparaît comme une technique intéressante pour caractériser les structures des espèces déposées sur le support. L'étude par EXAFS des précurseurs à l'état massique présentée ici permettra d'obtenir les données nécessaires à l'affinement des spectres des précurseurs oxydes à base d'HPC supportés sur alumine.

II.5.1. EXAFS au seuil K du Mo

Dans cette partie, nous présentons les signaux EXAFS au seuil K du Mo des sels de cobalt des HPA d'Anderson $CoMo_6$ et $AlMo_6$ et des sels de cobalt et d'ammonium de l'HPA dimérique Co_2Mo_{10} . Les paramètres structuraux des différents HPC, déterminés par DRX et utilisés pour la création de fichiers de phase et

d'amplitude théoriques par le code de calcul FEFF, sont rassemblés en annexe B. Les sels d'ammonium des HPA d'Anderson CoMo_6 et AlMo_6 ont été analysés par EXAFS dans une étude précédente [24] et leurs signaux au seuil K du Mo ne sont donc pas présentés ici.

En ce qui concerne les sels de cobalt des composés à structure d'Anderson, le signal EXAFS au seuil K du Mo a une allure similaire à celui des sels d'ammonium [24]. On observe dans les transformées de Fourier un massif s'étalant jusque vers 2,5 Å (Figures II-21 et II-22). Il correspond aux contributions Mo-O de la première sphère de coordination. La seconde sphère de coordination, elle, comprend les contributions Mo-Mo et Mo-X (X=Co ou Al). Celles-ci n'interviennent qu'à plus longues distances et sont observables dans les transformées de Fourier sous la forme d'un massif vers 3 Å.

Les résultats de l'affinement pour les signaux expérimentaux des sels de cobalt de CoMo_6 et AlMo_6 massiques sont reportés dans les tableaux II-7 et II-8. Un affinement satisfaisant a été obtenu. Cela nous permet de vérifier la validité des phases et amplitudes de rétrodiffusion calculées lors de la simulation. En outre, les résultats des affinements sont en accord avec les caractéristiques structurales déduites de l'étude des monocristaux par rayons X. Lors de l'étude effectuée sur les sels d'ammonium, il avait été montré que l'utilisation de l'aluminium ou du cobalt comme élément central X n'entraînait pas de modification significative des distances de liaison Mo-O ni Mo-Mo. La substitution des ions NH_4^+ par des ions Co^{2+} ne modifie pas non plus ces distances puisque cet échange ionique n'affecte pas la structure de l'hétéropolyanion. Ainsi, on obtient 3 distances Mo-O à 1,7, 1,9 et 2,3 Å. Seule la distance Mo-X passe de 3,41 Å pour X=Al à 3,28 Å pour X=Co.

-

*Figure II-21 : EXAFS au seuil K du Mo de $\text{CoMo}_6(\text{Co})$.
A gauche : transformée de Fourier (3,7-13,4Å⁻¹) ; A droite : signal EXAFS filtré (0,87-3,45 Å) et
signal simulé avec les contributions FEFF*

-

Figure II-22 : EXAFS au seuil K du Mo de $AlMo_6(Co)$.
 A gauche : transformée de Fourier ($3,7-13,4\text{\AA}^{-1}$) ; A droite : signal EXAFS filtré ($0,87-3,47\text{\AA}$) et signal simulé avec les contributions FEFF

Tableau II-7 : Affinements du spectre du sel $CoMo_6(Co)$ au seuil K du Mo

	Mo – O (1)	Mo – O (2)	Mo – O (3)	Mo - Mo	Mo - Co
N	1.90	2.07	2.15	2.13	1.10
R (Å)	1.70	1.93	2.30	3.32	3.28
?s (Å)	0.03	0.09	0.05	0.09	0.09
?E (eV)	-0.32				
résidu	0.01				

Tableau II-8 : Affinements du spectre du sel $AlMo_6(Co)$ au seuil K du Mo

	Mo – O (1)	Mo – O (2)	Mo – O (3)	Mo - Mo	Mo - Al
N	2.00	1.99	2.03	2.01	0.90
R (Å)	1.70	1.93	2.30	3.32	3.41
?s (Å)	0.04	0.08	0.06	0.06	0.09
?E (eV)	-0.42				
résidu	0.009				

Les signaux EXAFS au seuil K du Mo des sels de l'HPA dimérique Co_2Mo_{10} ainsi que leurs transformées de Fourier sont représentés sur les Figures II-23 et II-24. Comme pour les composés à structure d'Anderson, le massif s'étalant jusque vers $2,5\text{\AA}$ observé dans les transformées de Fourier correspond aux 3 contributions Mo-O de la première sphère de coordination. Ces distances sont identiques à celles des composés d'Anderson et ne sont pas affectées par la substitution des ions NH_4^+ par les ions Co^{2+} . La seconde sphère de coordination comprend les contributions Mo-Mo et Mo-Co, qui n'interviennent qu'à plus longues distances et sont également observables dans les transformées de Fourier sous la forme d'un massif vers 3\AA .

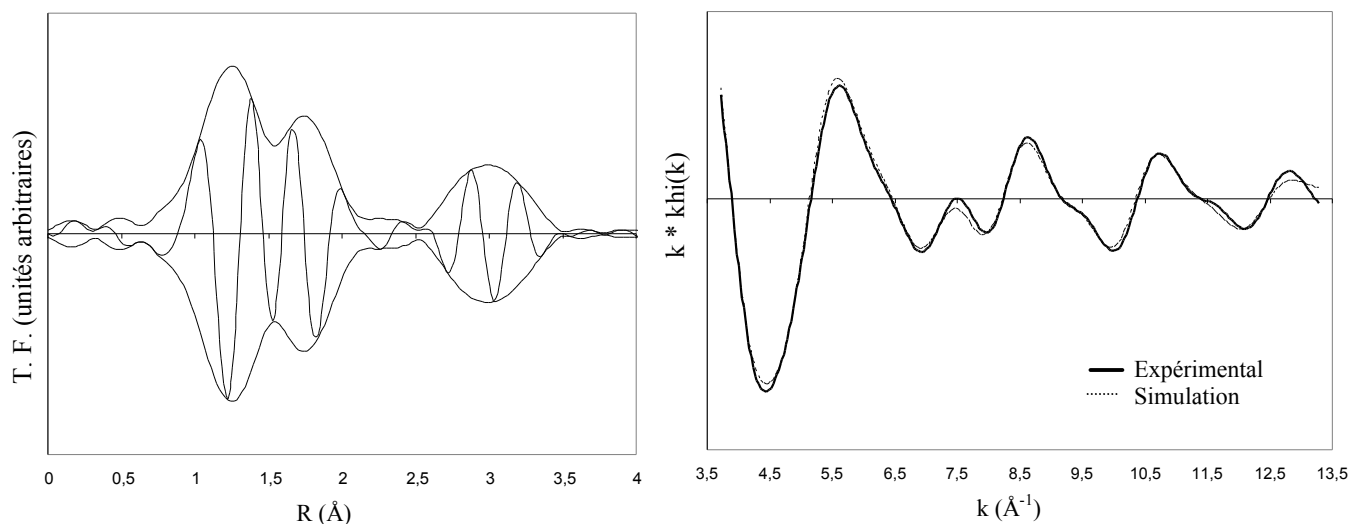


Figure II-23 : EXAFS au seuil K du Mo de $Co_2Mo_{10}(Co)$.
 A gauche : transformée de Fourier ($3,7-13,4\text{\AA}^{-1}$) ; A droite : signal EXAFS filtré ($0,83-3,43\text{\AA}$) et signal simulé avec les contributions FEFF

Tableau II-9 : Affinements du spectre du sel $Co_2Mo_{10}(Co)$ au seuil K du Mo

	Mo – O (1)	Mo – O (2)	Mo – O (3)	Mo - Mo	Mo - Co
N	2.04	2.02	1.99	1.96	0.45
R (Å)	1.71	1.94	2.31	3.36	3.31
σ_s (Å)	0.04	0.08	0.08	0.08	0.09
σ_E (eV)	1.29				
résidu	0.008				

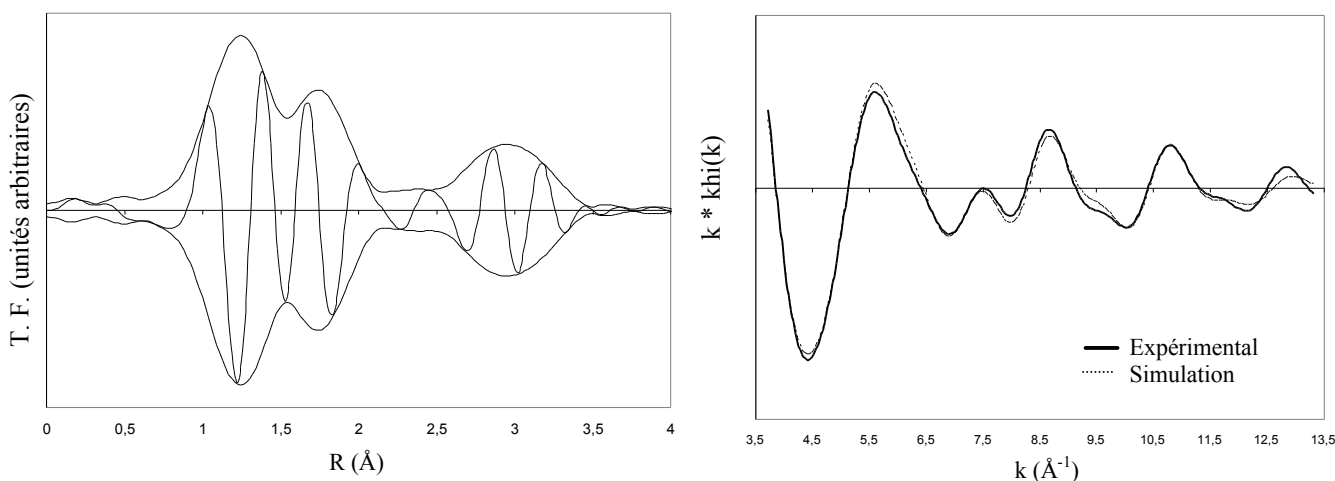


Figure II-24 : EXAFS au seuil K du Mo de $Co_2Mo_{10}(am)$.
 A gauche : transformée de Fourier ($3,7-13,4\text{\AA}^{-1}$) ; A droite : signal EXAFS filtré ($0,83-3,47\text{\AA}$) et signal simulé avec les contributions FEFF

Tableau II-10 : Affinements du spectre du sel $Co_2Mo_{10}(am)$ au seuil K du Mo

	Mo-O(1)	Mo-O(2)	Mo-O(3)	Mo-Mo	Mo-Co
N	1,99	2,01	2,11	1,98	0,40
R(Å)	1,69	1,93	2,29	3,31	3,21
σ_s (Å)	0,04	0,09	0,06	0,08	0,09
σ_E (eV)	-2,22				
résidu	0,01				

Ainsi, les affinements des signaux EXAFS au seuil K du Mo des composés à base de Co_2Mo_{10} sont en accord satisfaisant avec les données cristallographiques.

II.5.2. EXAFS au seuil K du Co

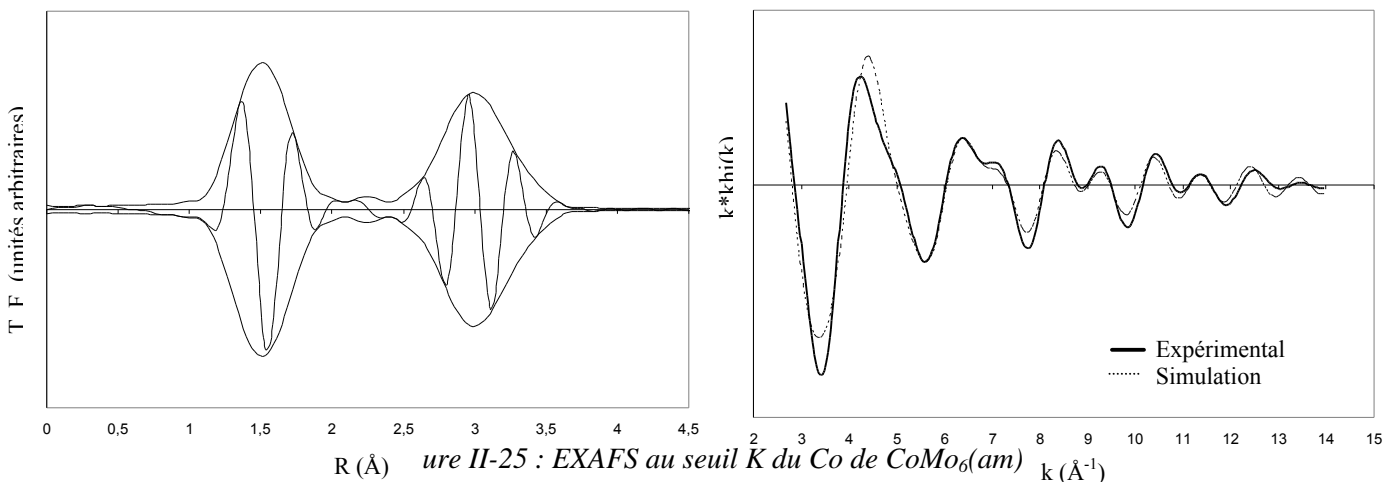
Lors de l'étude au seuil K du Mo, nous avons vu que les signaux EXAFS et leurs transformées de Fourier ont une allure similaire quels que soient l'HPA et le contre-ion envisagés. En effet, l'environnement proche du molybdène varie peu dans ces différents composés. En revanche, le cobalt, lui, n'est pas dans le même environnement dans l'HPA d'Anderson CoMo_6 , où il n'a que des voisins Mo, que dans l'HPA dimérique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, où chaque Co possède sept voisins Mo et un voisin Co. En outre, pour un même HPA, le signal EXAFS au seuil K du Co varie entre le sel d'ammonium, dans lequel tous les Co sont des Co^{3+} en environnement octaédrique, et le sel de cobalt, dans lequel une partie des Co sont sous la forme Co^{2+} , en contre-ion de l'HPA. Ainsi, il est apparu intéressant d'analyser les hétéropolycomposés au seuil K du Co.

Dans cette partie, nous présentons les signaux EXAFS au seuil K du Co des sels de cobalt des HPA d'Anderson CoMo_6 et AlMo_6 et des sels de cobalt et d'ammonium de l'HPA dimérique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$. Les paramètres structuraux des différents HPC, déterminés par DRX et utilisés pour la création de fichiers de phase et d'amplitude théoriques par le code de calcul FEFF, sont rassemblés en annexe C.

Pour les sels d'ammonium des deux HPA étudiés (CoMo_6 et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$), les liaisons Co-O sont toutes quasiment équivalentes ($d \sim 1,90 \text{ \AA}$), et la première sphère de coordination est similaire. Le premier massif, observé dans les transformées de Fourier vers $1,5 \text{ \AA}$, correspond aux contributions Co-O. Il est beaucoup plus étroit que le signal attribué aux contributions Mo-O et ne comporte qu'une seule composante car les liaisons Co-O sont toutes sensiblement équivalentes. La seconde sphère de coordination, observée vers 3 \AA dans les transformées de Fourier, comprend la seule contribution Co-Mo dans le cas du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$ et les contributions Co-Mo et Co-Co pour le sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$. Dans ce dernier cas, le pic correspondant dans la transformée de Fourier est beaucoup plus large, traduisant ces deux contributions (Figures II-25 et II-26).

Tableau II-11 : Affinements du signal EXAFS au seuil K du Co du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$

	Co - O	Co - Mo
N	5.61	5.70
R (Å)	1.93	3.23
σs (Å)	0.06	0.05
χE (eV)	1.71	
résidu	0.072	



A gauche : transformée de Fourier (2,6-14,1Å⁻¹) ; A droite : signal EXAFS filtré (1,1-3,6 Å) et signal simulé avec les contributions FEFF

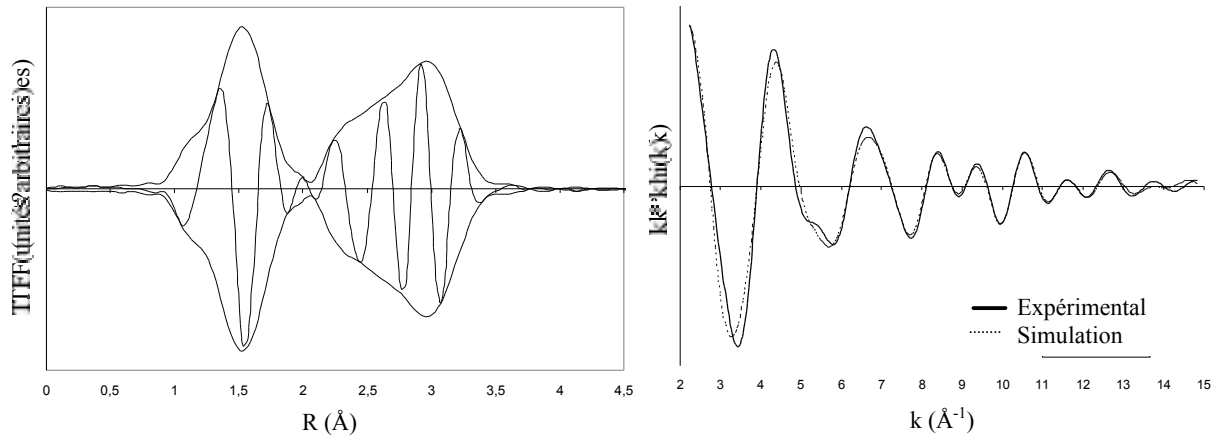


Figure II-26 : EXAFS au seuil K du Co de Co₂Mo₁₀(am).

A gauche : transformée de Fourier (2,27-14,95Å⁻¹) ; A droite : signal EXAFS filtré (0,90-3,43 Å) et signal simulé avec les contributions FEFF

En ce qui concerne le composé Co₂Mo₁₀(am), chaque Co possède, outre ses six voisins O à 1,90 Å, sept voisins Mo à moins de 4 Å et un voisin Co à 2,77 Å.

Tableau II-12 : Affinements du signal EXAFS au seuil K du Co du sel Co₂Mo₁₀(am)

	Co – O	Co – Co	Co – Mo (1)	Co - Mo (2)
N	5.99	1.00	2.38	5.00
R (Å)	1.90	2.81	3.00	3.29
Ds (Å)	0.05	0.06	0.08	0.07
DE (eV)	0.12			
résidu	0.036			

D'après l'étude structurale, deux types de cobalt sont présents dans le cas des sels de cobalt des HPA, et le signal EXAFS fait apparaître l'environnement moyen de ces deux types de Co, ce qui rend difficile l'attribution directe des pics des transformées de Fourier à une contribution en particulier.

Pour le sel CoMo₆(Co), l'environnement du cobalt est le suivant, d'après la structure déterminée par DRX :

une moitié des atomes de Co a pour voisins: 6 voisins Oxygène à 1,91 Å

6 voisins Molybdène à 3,29 Å

pas de voisin Cobalt proche

l'autre moitié des atomes de Co a pour voisins: 2 voisins Oxygène à 2,04 Å

4 voisins Oxygène à 2,12 Å

1 voisin Molybdène à 3,77 Å
pas de voisin Cobalt proche

Tableau II-13 : Affinements du signal EXAFS au seuil K du Co du sel $CoMo_6(Co)$

	Co - O(1)	Co - O(2)	Co - Mo
N	5,01	2,32	3,00
R (Å)	1,93	2,14	3,29
Ds (Å)	0,08	0,06	0,06
DE (eV)	-1,75		
résidu	0,035		

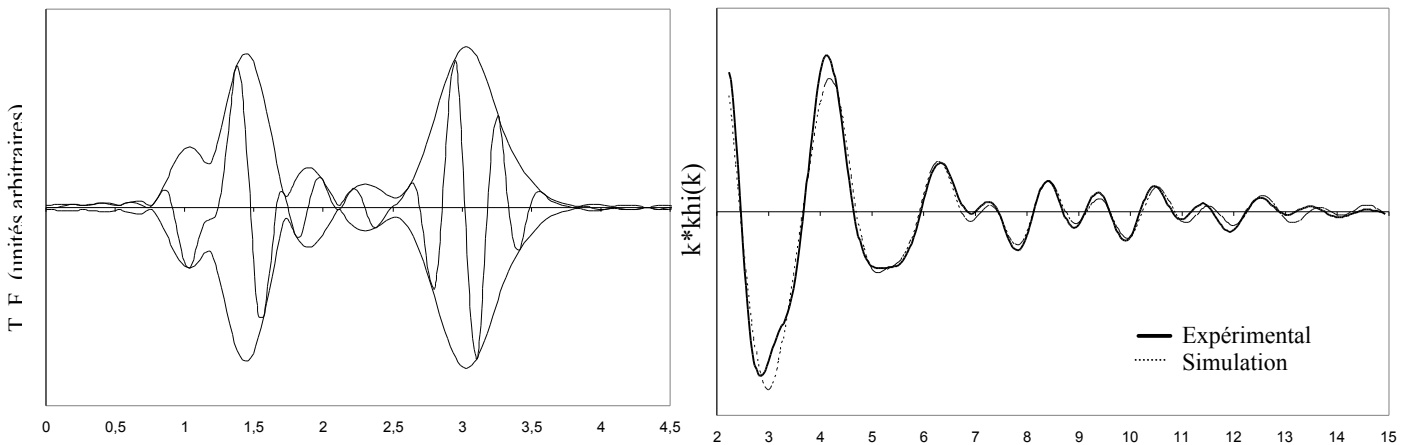


Figure II-27 : EXAFS au seuil K du Co de $CoMo_6(Co)$

A gauche : transformée de Fourier (2,27-14,95 Å⁻¹) ; A droite : signal EXAFS filtré (0,79-3,47 Å) et signal simulé avec les contributions FEFF

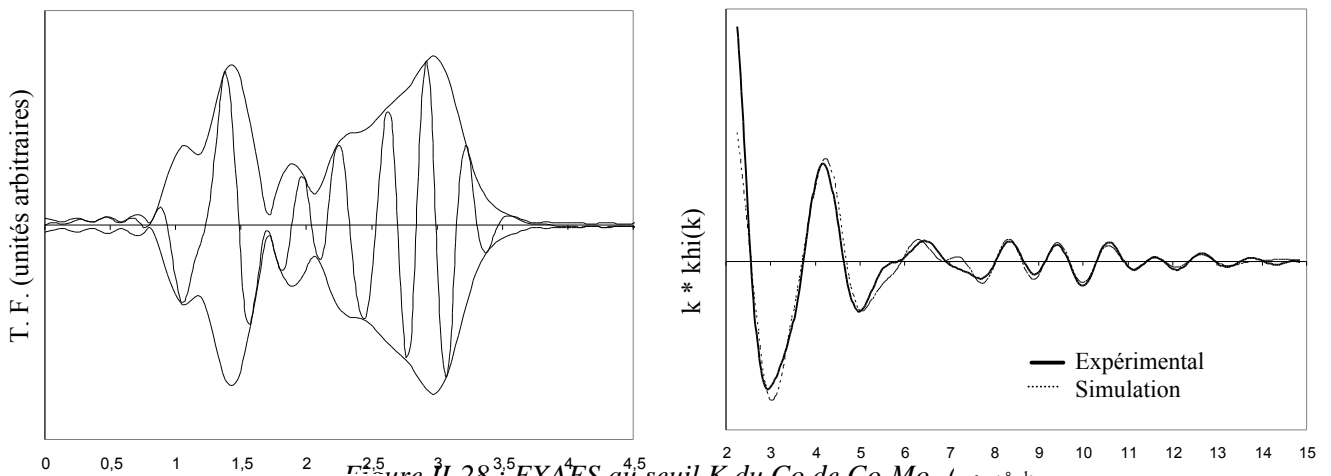


Figure II-28 : EXAFS au seuil K du Co de Co_2Mo_{10}

A gauche : transformée de Fourier (2,27-14,95 Å⁻¹) ; A droite : signal EXAFS filtré (0,81-3,43 Å) et signal simulé avec les contributions FEFF

Pour le sel Co₂Mo₁₀(Co), deux types de cobalt sont également présents, et d'après la structure déterminée par DRX, l'environnement du cobalt est le suivant :

2/5 des atomes de Co ont pour voisins: 6 voisins Oxygène à 1,90 Å
 1 voisin Cobalt à 2,77 Å
 2 voisins Molybdène à 3,02 Å
 5 voisins Molybdène à 3,27 Å

3/5 des atomes de Co ont pour voisins: 6 voisins Oxygène à 2,08 Å
 pas de voisin Cobalt proche
 pas de voisin Molybdène proche

Tableau II-14 : Affinements du signal EXAFS au seuil K du Co du sel Co₂Mo₁₀(Co)

	Co – O (1)	Co – O (2)	Co – Co	Co – Mo (1)	Co - Mo (2)
N	5.01	1.20	0.54	0.45	2.45
R (Å)	1.94	2.15	2.79	2.98	3.29
σ_s (Å)	0.09	0.02	0.07	0.06	0.08
χ² (eV)	- 0.41				
résidu	0.083				

Les signaux EXAFS au seuil K du Co des composés à l'état massif ont pu être affinés correctement, comme le montrent les résultats obtenus à l'issue de ces affinements, présentés dans les tableaux II-11 à II-14. Pour tous les HPC étudiés, les résultats des affinements sont donc en accord avec les paramètres structuraux tirés de l'étude par DRX.

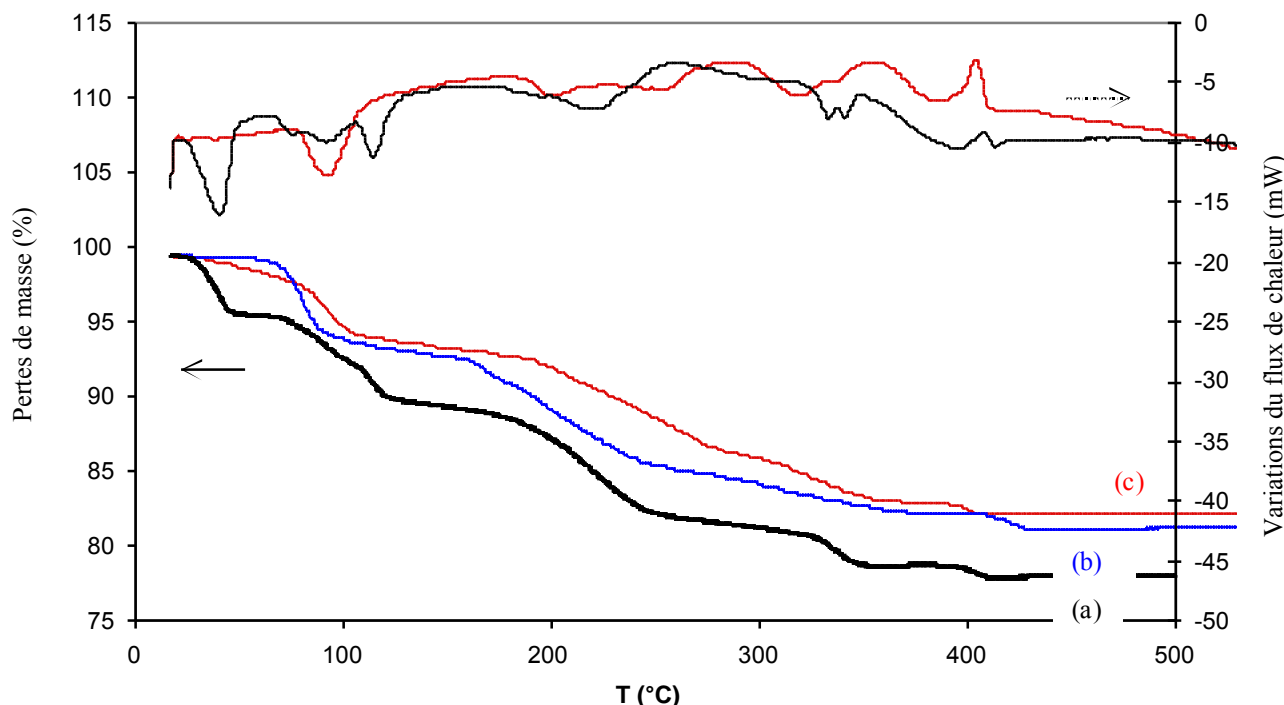
II.6. Analyses Thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les sels d'ammonium et de cobalt des HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, CoMo_6 et AlMo_6 massiques, afin de déterminer plus précisément le degré d'hydratation des différents composés et de connaître leur domaine de stabilité en température. Ces analyses ont été réalisées sous flux d'hélium, avec une rampe de montée en température de 2°C par minute, jusqu'à 550°C .

II.6.1. les sels d'ammonium

En ce qui concerne les sels d'ammonium, on observe un comportement assez similaire pour les trois HPA, avec des pertes de masse s'effectuant selon des paliers bien marqués, en accord avec les résultats obtenus par Cabello et al. [25]. Ces pertes de masse sont accompagnées de variations assez importantes des flux de chaleur, avec apparition de différents pics endothermiques.

Figure II-29 : ATG et DSC des sels d'ammonium des HPA, sous He



— a : $\text{CoMo}_6(\text{am})$, b : $\text{AlMo}_6(\text{am})$ et c : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ —

On note ainsi une première perte de masse pour une température inférieure à 120 à 150°C environ, qui est attribuée à la perte des molécules d'eau d'hydratation, qui n'entrent pas dans la structure de l'HPA. Entre 150 et 250°C , on observe une seconde perte de masse, correspondant au départ des molécules d'eau de coordination et des molécules d'eau dite "de constitution", provenant de la dégradation de l'anion. La perte de masse suivante, aux alentours de 350°C , est attribuée à un dégagement de NH_3 provenant des ions ammonium. Le palier final est observé pour une température de 450°C environ.

D'une manière générale, on peut considérer que les sels d'HPA sont conservés jusqu'aux alentours de 150°C , puisque le départ des molécules d'eau qui a lieu avant cette température est réversible et n'affecte pas la structure des HPA. En revanche, au delà de cette température, la structure hétéropolyanionique est dégradée, et

l'on obtient, après évacuation de NH_3 , H_2O et N_2 , des oxydes de molybdène et de cobalt ou d'aluminium selon la nature de l'hétéropolycomposé initial.

L'ammoniac dégagé peut réduire le Co^{3+} en Co^{2+} et une partie du molybdène Mo^{6+} en Mo^{5+} , en conduisant à un dégagement d'azote. Pour vérifier l'hypothèse de la réduction partielle du molybdène par l'ammoniac dégagé, nous avons effectué des analyses du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ en couplant l'analyse ATG à la spectrométrie de masse afin d'attribuer chaque perte de masse observée à un dégagement précis. Deux atmosphères de calcination ont été envisagées : un flux d'hélium pur tout d'abord, puis un mélange d'oxygène et d'hélium dans un rapport volumique de 20/80 ensuite. La Figure II-30 reporte les analyses par spectrométrie de masse effectuées lors de l'étude thermogravimétrique. Le profil du fragment de masse $m/e=18$, attribué à H_2O , est identique quelle que soit l'atmosphère. On observe un premier départ de molécules d' H_2O vers 80-90°C, correspondant à l'eau d'hydratation. On libère ensuite H_2O provenant de la décomposition de l'HPC dans deux autres gammes de température: entre 210 et 260°C environ (eau de coordination), puis entre 320 et 420°C (eau de constitution). Les masses $m/e=17$ et $m/e=28$, attribuées respectivement à NH_3 et N_2 , présentent par contre des évolutions différentes selon la nature du flux gazeux. Après un premier dégagement d'ammoniac entre 200 et 300°C observé de manière similaire sous les deux atmosphères, on note ensuite un dégagement d'ammoniac sur une gamme de température large (de 300 à 400°C environ), suivi d'un dégagement important de diazote, entre 400 et 450°C sous hélium pur. Sous le mélange He- O_2 en revanche, le dégagement de NH_3 , moins important, est suivi d'un léger dégagement de N_2 à 410°C. Ces observations confortent l'hypothèse selon laquelle, sous atmosphère inerte, le NH_3 libéré pourrait réduire une partie du Mo, ce phénomène n'étant pas possible lorsque la calcination se déroule sous atmosphère oxydante.

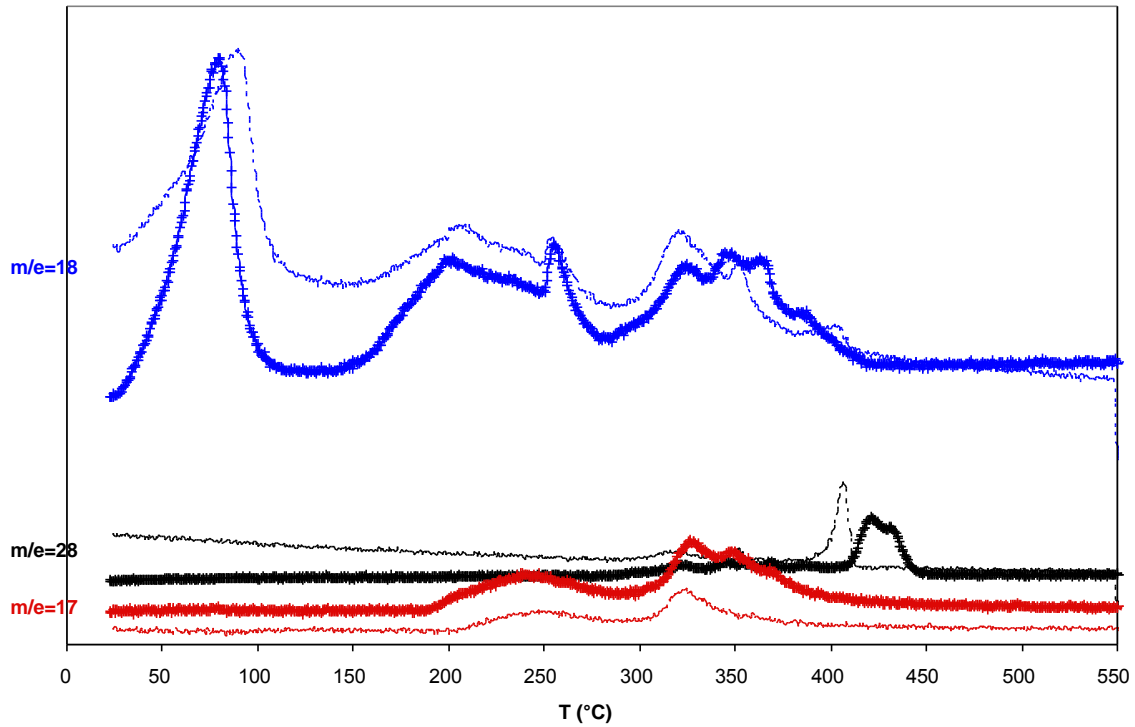


Figure II-30 : Analyse par spectrométrie de masse des dégagements gazeux au cours de l'analyse ATG du sel d'ammonium $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, sous He pur (en gras), et sous mélange He- O_2 (traits fins)

La Figure II-31 présente les pertes de masse observées lors de l'analyse ATG du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, sous He pur et sous mélange He- O_2 . Ce n'est que pour les températures supérieures à 320°C que l'on voit apparaître des différences entre les deux atmosphères de calcination, avec notamment une perte de masse supplémentaire sous hélium pur, entre 400 et 450°C, alors que sous le mélange He- O_2 , on obtient le palier final dès 400°C.

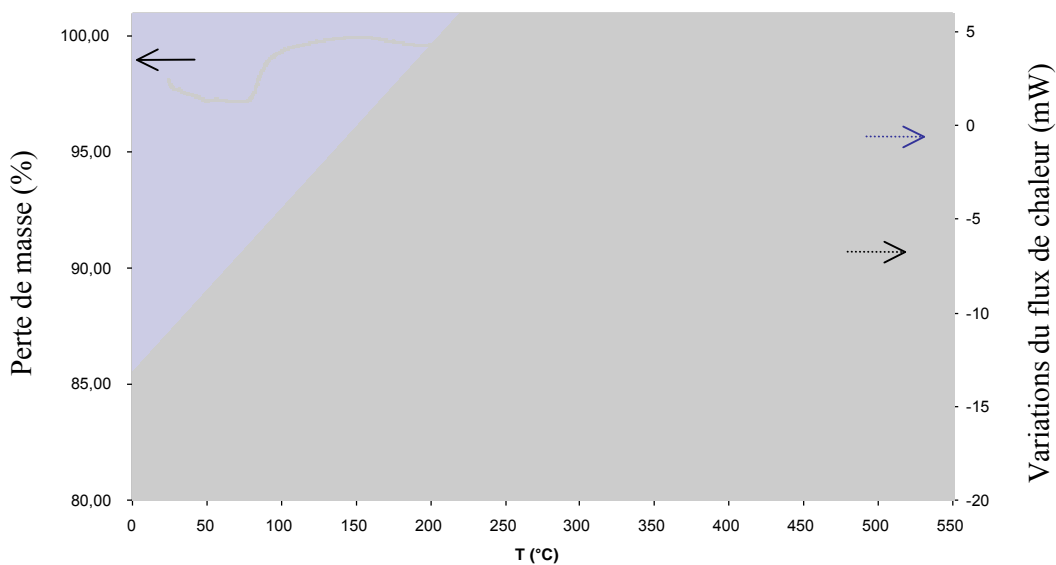
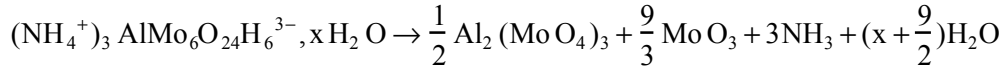
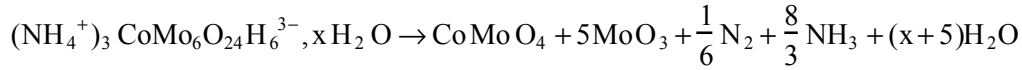


Figure II-31 : ATG et DSC du sel d'ammonium $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, sous He pur (trait épais noir), et sous mélange He- O_2 (trait fin bleu)

Nous pouvons proposer le schéma suivant pour la décomposition thermique des sels d'ammonium des HPA étudiés, sous atmosphère oxydante :



Les spectres obtenus après calcination à 500°C sous N₂ des sels d'ammonium des HPA CoMo₆, AlMo₆ et Co₂Mo₁₀ sont identiques. Des raies sont observées à 995, 818, 667, 474, 378, 338, 292 et 158 cm⁻¹. Elles sont attribuables à l'oxyde MoO₃ [26]. On observe également des raies peu intenses à 940 et 949 cm⁻¹, que l'on attribue à l'espèce CoMoO₄ (sous la forme notée phase a) [27] (Figure II-32). Dans le cas de l'HPC AlMo₆(am) (spectre c de la Figure II-32), il est difficile de mettre en évidence l'oxyde Al₂(MoO₄)₃ dont les raies les plus intenses sont situées à 1029, 1006 et 382 cm⁻¹ [24].

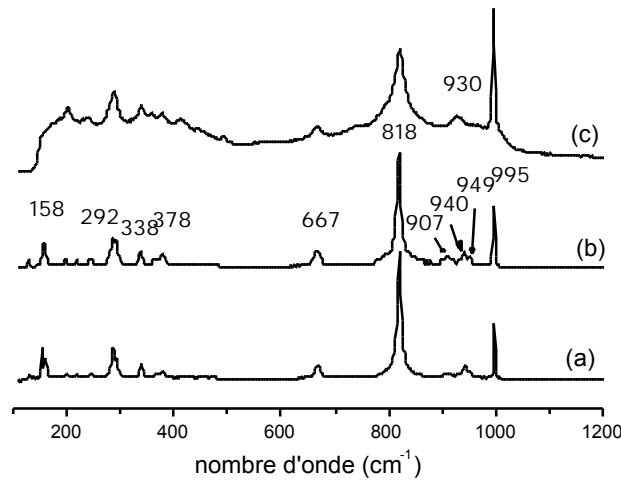


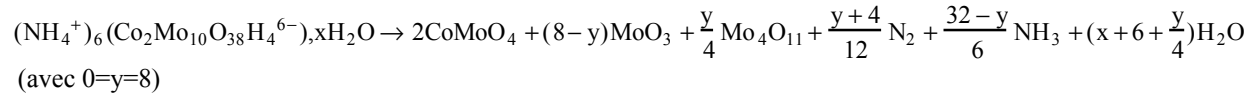
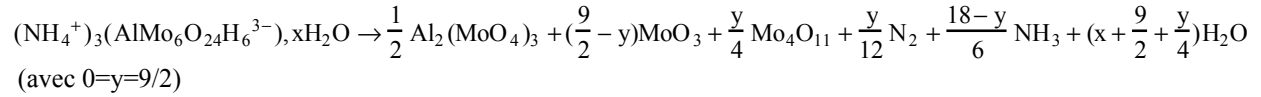
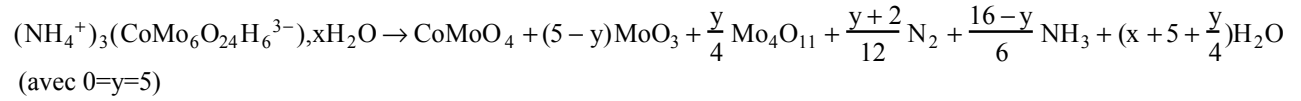
Figure II-32 : spectres Raman des résidus des sels d'ammonium des HPA après calcination à 500°C sous N₂ — a : Co₂Mo₁₀, b : CoMo₆ et c : AlMo₆ —

Pour Cabello et al., la décomposition du sel de Co₂Mo₁₀ a lieu en plusieurs étapes et passe par la formation d'une espèce de type Anderson anhydre, étape que nous n'avons pas mise en évidence lors de notre étude ATG, cette entité se décomposant ensuite en MoO₃ et CoMoO₄ [10].

Des analyses par diffraction de rayons X des résidus obtenus après calcination des différents sels d'HPA à 500°C ont été effectuées. Il n'a pas été possible d'effectuer ces analyses sous hélium, pour des raisons de disponibilité des gaz, mais nous avons travaillé sous un autre gaz neutre : l'azote. Les diagrammes de poudre des différents résidus ont tous sensiblement la même allure (Figures II-36a et II-36b). On attribue les différentes raies de diffraction à la présence de plusieurs espèces que l'on avait également observées en spectroscopie Raman : MoO₃ (fiches JCPDS n° 35-0609 et 76-1003), CoMoO₄ (fiches JCPDS n° 73-1331 et 21-0868), et pour les sels d'ammonium, des oxydes de molybdène partiellement réduit, du type Mo₄O₁₁ (fiche JCPDS n° 72-0448), ce qui confirme l'hypothèse de la réduction partielle du molybdène par l'ammoniac provenant des ions NH₄⁺ [25]. En revanche, les spectres Raman de ces résidus après calcination sous N₂ n'ont pas fait apparaître d'autres

phases que MoO_3 et CoMoO_4 ou $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Figure II-32). Il semble donc que la proportion de molybdène réduit soit relativement faible.

Sous atmosphère inerte, la réduction d'une partie du molybdène par l'ammoniac peut s'écrire selon les équations suivantes:



Le tableau II-15 regroupe les pertes de masse observées pour chaque palier de température, et les pertes de masse théoriques selon les équations de décomposition ci-dessus. La valeur de la perte de masse pour une température inférieure à 150°C donne accès au nombre de molécules d'eau d'hydratation, x.

Tableau II-15 : attribution des pertes de masse observées en ATG pour les sels d'ammonium des HPA

Echantillon	T (°C)	Perte de masse observée (%)	Composé formé	Perte de masse théorique (%)
CoMo ₆ (am) sous He	<150	9,9	<i>7 H₂O (eau d'hydratation)</i>	<i>10,5</i>
	150-250	7,5	25/4 H ₂ O (eau de coordination et eau de constitution)	9,3
	250-350	3,2	1/6 NH ₃	2,6
	350-400	0,8	7/12 N ₂	1,4
	Résidu à T=400		CoMoO ₄ 5/4 Mo ₄ O ₁₁	18,2 58,1 76,3
		78,6		
AlMo ₆ (am) sous He	<150	6,8	<i>4 H₂O (eau d'hydratation)</i>	<i>6,4</i>
	150-250	7,4	45/8 H ₂ O (eau de coordination et eau de constitution)	9,0
	250-400	3,1	9/4 NH ₃	3,4
	400-450	1,0	3/8 N ₂	0,9
	Résidu à T=450		1/2 Al ₂ (MoO ₄) ₃ 9/8 Mo ₄ O ₁₁	23,9 56,3 80,2
		81,8		
Co ₂ Mo ₁₀ (am) sous He + O ₂	<190	6,5	<i>7 H₂O (eau d'hydratation)</i>	<i>6,5</i>
	190-280	5,0	6 H ₂ O (eau de coordination et eau de constitution)	5,6
	280-395	4,0	16/3 NH ₃	4,7
	395-450	0,9	1/3 N ₂	0,5
	Résidu à T=450		2 CoMoO ₄ 8 MoO ₃	22,8 59,9 82,7
		83,7		
Co ₂ Mo ₁₀ (am) sous He	<190	6,3	<i>7 H₂O (eau d'hydratation)</i>	<i>6,5</i>
	190-280	4,5	8 H ₂ O (eau de coordination et eau de constitution)	7,5
	280-400	5,7	4 NH ₃	3,5
	400-450	0,8	N ₂	1,5
	Résidu à T=450		2 CoMoO ₄ 2 Mo ₄ O ₁₁	22,8 58,2 81,0
		82,7		

II.6.2. Les sels de cobalt

L'étude du sel de cobalt $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ n'a pas fait apparaître de paliers très marqués (figure II-33). On observe une perte de masse relativement continue jusqu'à 400°C. Le flux de chaleur ne varie pas significativement au cours de l'expérience.

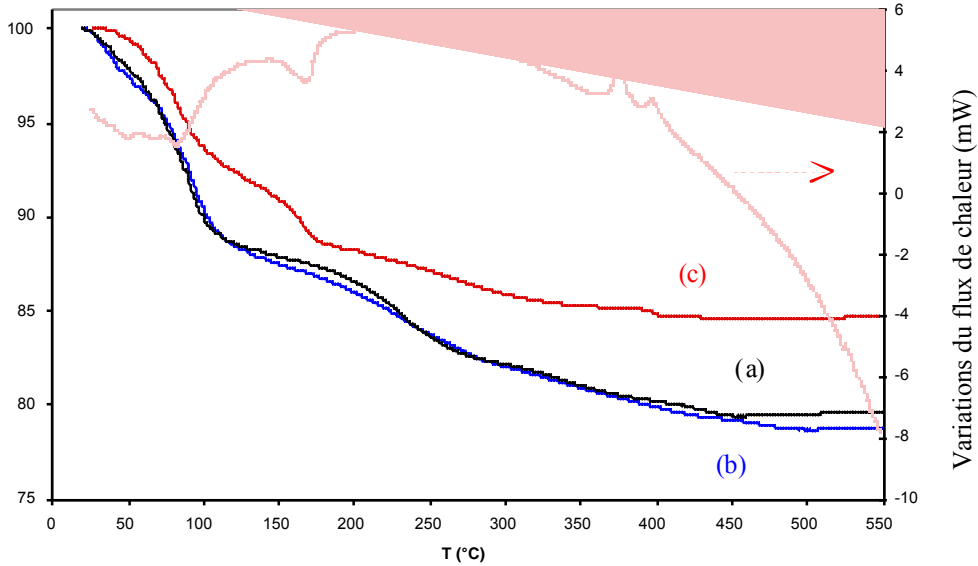


Figure II-33 : ATG et DSC des sels de cobalt des HPA, sous He
 — a : $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, b : $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ et c : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ —

Le sel de cobalt de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ se décompose selon l'équation suivante :

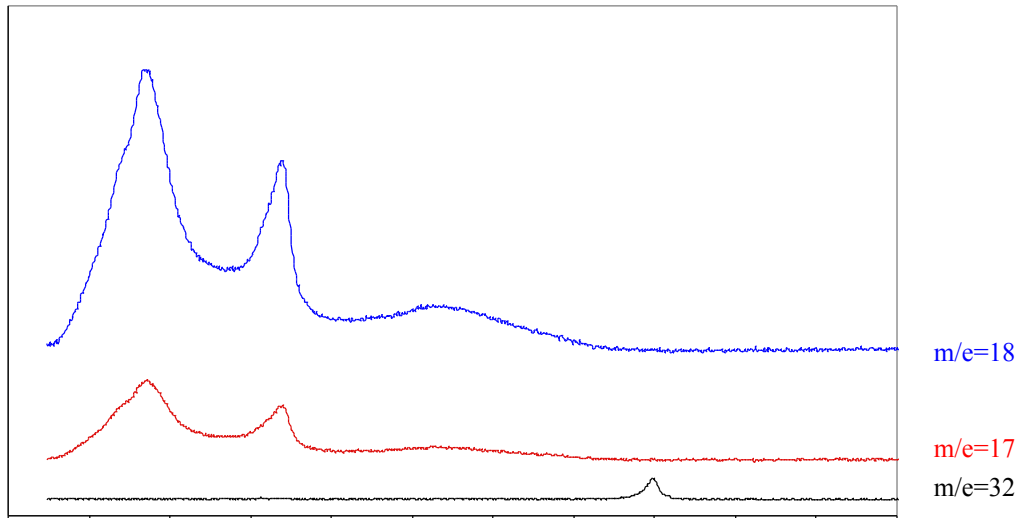
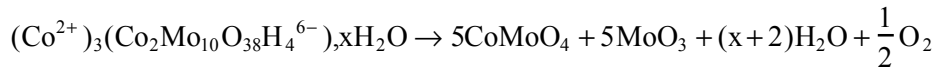


Figure II-34 : Analyse par spectrométrie de masse des dégagements gazeux au cours de l'analyse ATG du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$

La courbe obtenue dans le cas du sel de cobalt $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, présentée Figure II-33, fait apparaître une première perte de masse autour de 150°C, à la suite de laquelle la diminution de la masse est quasi-continue jusqu'au palier final vers 400°C. On n'observe pas de variation brutale du flux de chaleur.

La masse du résidu final observé correspond relativement bien au schéma de décomposition proposé, mais il est difficile en revanche d'attribuer les différentes pertes de masse avec précision à cause de la difficulté à déterminer les paliers de température. Le tableau II-16 présente les pertes de masse observées et leurs attributions selon le schéma proposé. Le calcul à partir de la perte de masse pour une température inférieure à 150°C conduit à un nombre de molécules d'eau d'hydratation de 12. Une analyse couplée par ATG et spectrométrie de masse a été réalisée sur ce composé. Le spectre de masse correspondant est présenté Figure II-34. On observe un dégagement d'H₂O pour une température inférieure à 200°C (fragments m/e=18 et m/e=17, provenant de la fragmentation de H₂O sous forme OH⁺), et un dégagement de O₂ vers 400°C, conformément au schéma de décomposition proposé.

Tableau II-16 : attribution des pertes de masse observées en ATG pour le sel Co₂Mo₁₀(Co)

Echantillon	T (°C)	Perte de masse observée (%)	Composé formé	Perte de masse théorique (%)
Co ₂ Mo ₁₀ (Co) sous He	<150	7,4	12 H ₂ O (eau d'hydratation)	10,4
	150-400	6,7	2 H ₂ O (eau de coordination et eau de constitution)	1,7
			1/2 O ₂	0,8
	résidu à T=400	85,9	5 CoMoO ₄	52,6
	5 MoO ₃		34,6	
			87,2	

L'étude par DRX des sels de cobalt des HPA d'Anderson avait mis en évidence la présence d'un seul Co²⁺ par HPA au lieu de la stoechiométrie de 1,5 Co²⁺ par HPA, la charge positive complémentaire nécessaire à la neutralité du sel pouvant être assurée soit par un ion NH₄⁺, soit par un proton hydraté, H₃O⁺. L'ATG du sel CoMo₆(Co) confirme le déficit en ion Co²⁺. A l'issue de l'étude par DRX, on avait suggéré la possibilité de la présence d'un ion NH₄⁺ résiduel ou d'un ion H₃O⁺ pour équilibrer la charge totale du complexe. Les masses des ions NH₄⁺ et H₃O⁺ étant quasiment identiques, l'ATG ne permet pas de déterminer avec certitude la composition du sel initial. Nous avons cependant considéré que le composé avait pour formule (NH₄⁺, Co²⁺)(CoMo₆O₂₄H₆)³⁻ d'après les conclusions tirées des études par Infra Rouge et par analyse élémentaire, qui avaient mis en évidence la présence d'ions NH₄⁺ résiduels. Le tableau II-17 donne les résultats attendus selon les équations de décomposition présentées ci-dessous, et leur comparaison avec les pertes de masse réellement observées.

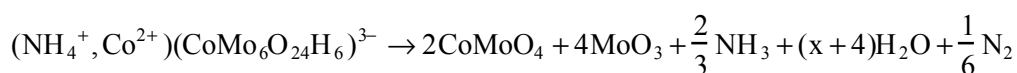
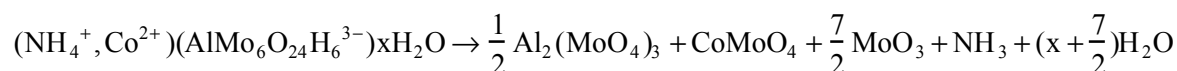


Tableau II-17 : attribution des pertes de masse observées en ATG pour le sel CoMo₆(Co).

Echantillon	T (°C)	Perte de masse observée (%)	Composé formé	Perte de masse théorique (%)
CoMo ₆ ³⁻ (Co ²⁺ , NH ₄ ⁺)	<150	12,0	8,5 H ₂ O (eau d'hydratation)	12,1
	150-280	5,6	4 H ₂ O (eau de coordination et eau de constitution)	5,7
	300-450	2,6	2/3 NH ₃	0,9

			1/6 N ₂	0,4
	résidu à T=450		2 CoMoO ₄	34,6
			4 MoO ₃	45,5
		79,7		80,1

De la même manière que pour le sel CoMo₆(Co), l'étude par DRX du composé AlMo₆(Co) avait mis en évidence un nombre de Co²⁺ inférieur à celui de la stoechiométrie attendue. L'hypothèse d'une formule du type AlMo₆³⁻(Co²⁺)_{3/2} ne conduit pas à des valeurs qui concordent avec les pertes de masse observées lors de l'analyse de l'échantillon. Nous avons donc envisagé le cas où un seul Co²⁺ est présent. La charge totale du complexe est sans doute équilibrée par un ion NH₄⁺ résiduel, le schéma de décomposition étant le suivant :



Le tableau II-18 présente les résultats théoriques dans ce modèle de décomposition, et leur comparaison avec les pertes de masse observées.

Tableau II-18 : attribution des pertes de masse observées en ATG pour le sel AlMo₆(Co)

Echantillon	T (°C)	Perte de masse observée (%)	Composé formé	Perte de masse théorique (%)
AlMo ₆ ³⁻ (Co ²⁺ , NH ₄ ⁺)	<150	12,7	8 H ₂ O (eau d'hydratation)	11,9
	150-300	5,4	7/2 H ₂ O (eau de coordination et eau de constitution)	5,2
	300-480	3,2	1 NH ₃	1,4
	résidu à T=480			1/2 Al ₂ (MoO ₄) ₃
			CoMoO ₄	18,0
			3,5 MoO ₃	41,5
		78,8		81,5

Les spectres Raman obtenus après calcination des sels de cobalt des HPA à 500°C sous N₂ sont présentés Figure II-35. De la même manière que pour les sels d'ammonium, on observe des raies attribuables à l'oxyde MoO₃ et à l'espèce CoMoO₄ (phase a). Ces dernières raies ont une intensité plus importante dans les spectres des sels de cobalt CoMo₆(Co) et Co₂Mo₁₀(Co) pour lesquels le rapport Co/Mo est plus élevé.

Figure II-35 : spectres Raman des résidus des sels de cobalt des HPA calcinés à 500°C sous N₂ — CoMo₆ (a), Co₂Mo₁₀ (b) et AlMo₆ (c)—

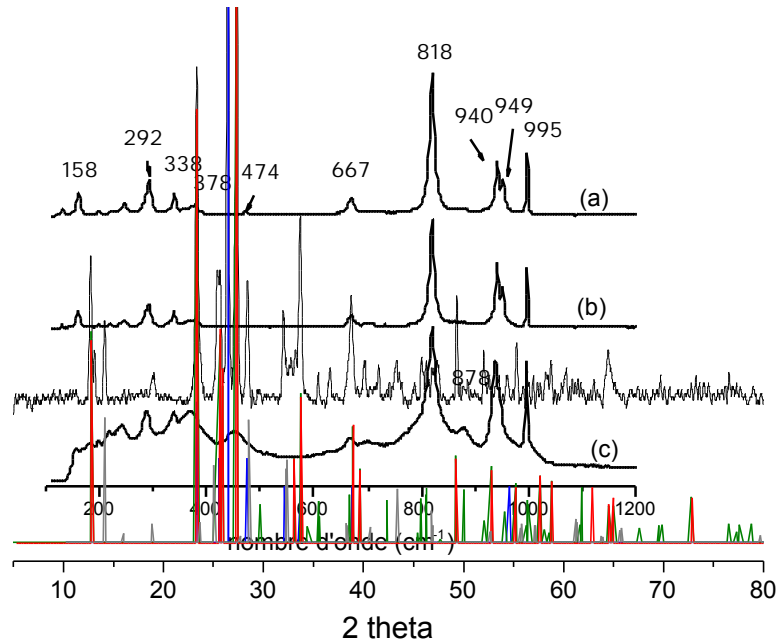


Figure II-36a : diagrammes de poudre du résidu après calcination à 500°C sous N₂ du sel Co₂Mo₁₀(Co) (noir) et des oxydes MoO₃ ((vert) : fiche JCPDS n° 76.1003, (rouge) : fiche JCPDS n° 35.0609) et CoMoO₄ ((bleu) : fiche JCPDS n° 21.0868, (gris) : fiche JCPDS n° 73.1331)

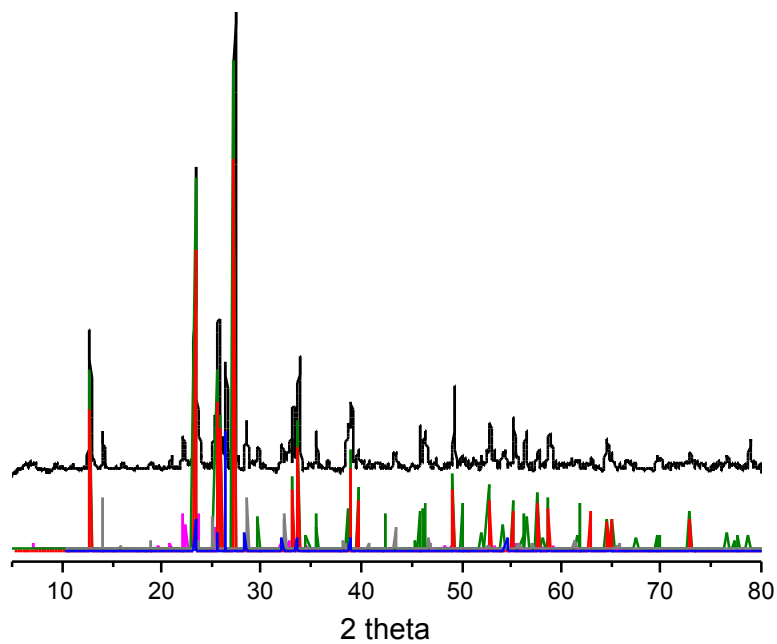


Figure II-36b : diagrammes de poudre du résidu après calcination à 500°C sous N_2 du sel $Co_2Mo_{10}(am)$ (noir) et des oxydes Mo_4O_{11} (rose) :fiche JCPDS n°72.0448), MoO_3 ((vert) : fiche JCPDS n° 76.1003, (rouge) : fiche JCPDS n° 35.0609) et $CoMoO_4$ ((bleu) : fiche JCPDS n° 21.0868, (gris) : fiche JCPDS n° 73.1331)

Ainsi, cette étude par ATG couplée à la spectrométrie de masse nous a permis de mettre en évidence une réduction partielle du molybdène lors d'un traitement sous gaz inerte, confirmé par la présence de l'oxyde Mo_4O_{11} en plus des oxydes obtenus par décomposition directe des HPC, à savoir MoO_3 , $CoMoO_4$ et $Al_2(MoO_4)_3$.

D'autre part, la sous-stoechiométrie en cobalt des sels $AlMo_6(Co)$ et $CoMo_6(Co)$ suggérée par l'étude par spectroscopie Infra-Rouge, par DRX et par l'analyse élémentaire a été confirmée.

II.7. Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (SPX)

Lors de la préparation des catalyseurs, la technique de SPX est utilisée pour caractériser la dispersion des entités sur l'alumine. Aussi une étude des composés à l'état massique par SPX a-t-elle été entreprise. Elle permet d'autre part de caractériser les ions Co^{2+} et Co^{3+} .

Nous avons analysé par SPX les sels d'ammonium $\text{CoMo}_6(\text{am})$, $\text{AlMo}_6(\text{am})$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ et les sels de cobalt, $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$. L'énergie de liaison du photopic C 1s, à 285 eV, est prise comme référence pour chaque échantillon.

II.7.1. Analyse qualitative

Pour tous les échantillons, les énergies de liaison des photopics Mo $3d_{5/2}$ et Mo $3d_{3/2}$ sont respectivement de 232,8 eV et 235,8 eV ($\pm 0,3$ eV). Elles sont caractéristiques du Mo^{VI} en environnement oxygène (Figure II-37) [28-30].

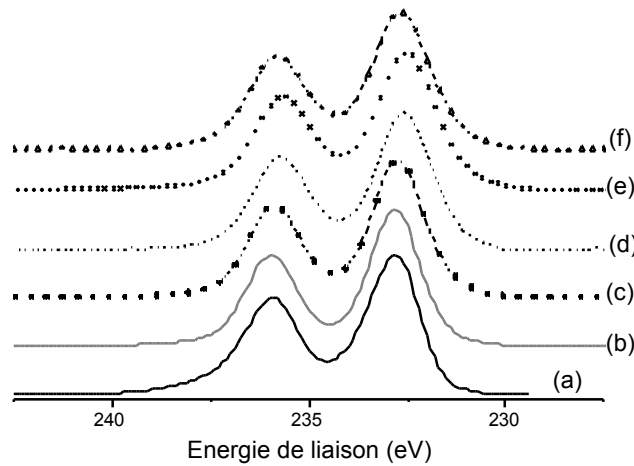


Figure II-37 : Photopic Mo3d des sels d'HPA massiques
—a: $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, b: $\text{CoMo}_6(\text{am})$, c: $\text{AlMo}_6(\text{am})$, d: $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, e: $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, et f: $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ —

En revanche, si l'on s'intéresse au photopic Mo $3p_{5/2}$, dont l'énergie de liaison est de $398,6 \pm 0,2$ eV, on note l'apparition, dans les spectres des sels d'ammonium, d'un épaulement à $401,8 \pm 0,2$ eV, correspondant au photopic N 1s (Figure II-38). Dans le cas des sels de cobalt, le pic Mo $3p_{5/2}$ est beaucoup plus fin et ne comporte pas d'épaulement. Ainsi, de prime abord, la disparition du signal de l'azote semble montrer un échange de la majorité des ions ammonium par les ions cobalt.

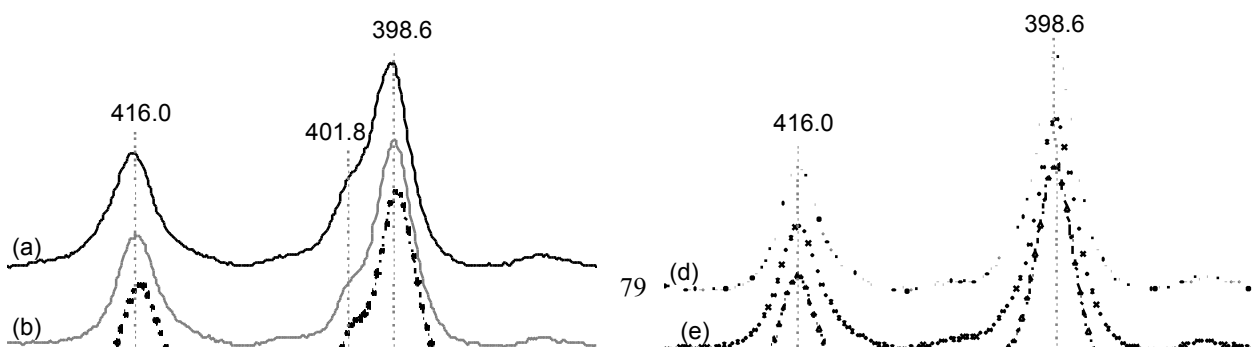
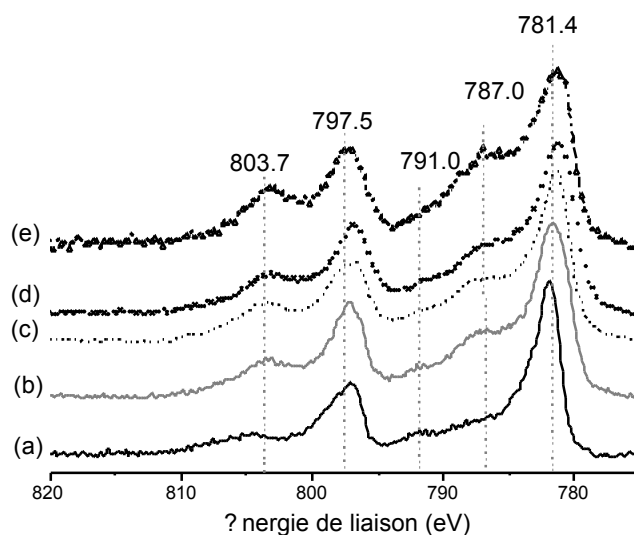


Figure II-38 : Photopic Mo 3p des sels des HPA massiques

— a : $\text{CoMo}_6(\text{am})$, b : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, c : $\text{AlMo}_6(\text{am})$, d : $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, e : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, f : $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ —

Le photopic Co 2p_{3/2} des sels des HPA est représenté Figure II-39. Son énergie de liaison varie très peu d'un échantillon à l'autre ($781,4 \pm 0,3$ eV). Sa forme permet de distinguer le Co^{2+} du Co^{3+} . En effet, la présence d'un pic satellite intense à 787 eV environ indique la présence de cobalt sous forme Co^{2+} , alors qu'un faible satellite à 791 eV environ indique la présence de Co^{3+} [31, 32].

Figure II-39 : Photopic Co 2p des sels d'HPA massiques

— a : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, b : $\text{CoMo}_6(\text{am})$, c : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, d : $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, et e : $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ —

Pour les échantillons $\text{CoMo}_6(\text{am})$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, on observe un satellite peu prononcé à 791,6 eV, que l'on attribue à du cobalt sous la forme Co^{3+} . Le photopic Co 2p_{3/2} du sel $\text{AlMo}_6(\text{Co})$, lui, comporte un satellite bien visible à 787 eV, caractéristique du Co^{2+} . Dans les échantillons $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, la forme du photopic Co 2p_{3/2} est en accord avec la présence simultanée de Co^{2+} et Co^{3+} . Par contre, dans le cas du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$, on remarque un satellite à 787 eV, correspondant à du Co^{2+} . Il semble donc que dans l'échantillon $\text{CoMo}_6(\text{am})$, une partie non négligeable du cobalt soit sous forme Co^{2+} , alors que le cobalt dans la structure du sel d'Anderson se trouve uniquement sous forme Co^{3+} . On peut donc supposer qu'on a une modification de l'échantillon dans le spectromètre, l'ultra-vide induisant une décomposition partielle des ions NH_4^+ et une réduction du cobalt par l'ammoniac, cette réduction n'allant cependant pas jusqu'à la formation de Mo^{V} car les manipulations sont effectuées à température ambiante. Le tableau II-19 regroupe les valeurs des énergies de liaison des différents photopics.

Tableau II-19: Energie des photopics Co_{2p} , Mo_{3d} , Mo_{3p} et N_{1s} pour les sels des différents HPA

Echantillon	Co_{2p} (eV)	Mo_{3d} (eV)	Mo_{3p} (eV)	N_{1s} (eV)
$CoMo_6(am)$	781,7	232,9	398,7	401,8
$Co_2Mo_{10}(am)$	781,2	232,7	398,8	401,8
$CoMo_6(Co)$	781,4	232,5	398,4	-
$Co_2Mo_{10}(Co)$	781,3	232,9	398,7	-
$AlMo_6(am)$	-	232,8	398,6	401,7
$AlMo_6(Co)$	781,5	232,7	398,5	-

II.7.2. Analyse quantitative

Les pourcentages atomiques des différents éléments présents dans ces échantillons, déterminés à partir des spectres SPX, sont indiqués dans le tableau II-20 et sont comparés à ceux issus de l'analyse élémentaire par spectroscopie d'émission atomique par plasma.

Tableau II-20: Rapports atomiques dans la masse des sels des HPA, obtenus par analyse élémentaire et comparaison avec les résultats obtenus par SPX

Echantillon	Co/Mo (anal. élém.)	Co/Mo (SPX)	Al/Mo (anal. élém.)	Al/Mo (SPX)	N/Mo (anal. élém.)	N/Mo (SPX)	Part de Co^{2+}	Part de Co^{3+}
$CoMo_6(am)$	0,16	0,20	-	-	0,50	0,25	-	100%
$Co_2Mo_{10}(am)$	0,20	0,21	-	-	0,60	0,31	-	100%
$CoMo_6(Co)$	0,31	0,33	-	-	-	-	60%	40%
$Co_2Mo_{10}(Co)$	0,40	0,46	-	-	-	-	60%	40%
$AlMo_6(am)$	-	-	0,30	0,23	0,50	0,23	-	-
$AlMo_6(Co)$	0,19	0,20	0,27	0,16	-	-	100%	-

De manière générale, les rapports Al/Mo et Co/Mo calculés par SPX sont en accord avec les rapports nominaux, malgré de légers écarts pour les sels d'ammonium des HPA d'Anderson. En revanche, dans les trois sels d'ammonium, malgré une incertitude de mesure sur l'aire du pic N 1s (épaulement dans le pic Mo 3p), le rapport (N/Mo) obtenu par SPX est environ deux fois plus faible que le rapport attendu dans la masse. Il semble donc que sous ultra vide, les ions ammonium NH_4^+ puissent se décomposer en ammoniac NH_3 . La présence d'ammoniac, qui est un réducteur puissant, pourrait expliquer l'évolution du sel $CoMo_6(am)$ mise en évidence lors de l'analyse des photopics Co 2p. Ce phénomène pourrait expliquer la contradiction apparente entre l'absence d'ions NH_4^+ résiduels observée par SPX dans les sels de cobalt de $AlMo_6$ et de $CoMo_6$ alors que les autres techniques d'analyse employées avaient clairement mis en évidence leur présence.

III. Conclusion

Nous avons préparé les sels d'ammonium des HPA d'Anderson $CoMo_6$ et $AlMo_6$, ainsi que celui de l'espèce molybdocobaltate dimérique Co_2Mo_{10} . Ces composés ont été caractérisés à l'état solide puis après mise en solution par différentes techniques d'analyses physico-chimiques.

Dans un second temps, un échange en solution des ions NH_4^+ par des ions Co^{2+} a permis d'augmenter le rapport Co/Mo. Les sels de cobalt de ces HPA $CoMo_6$, $AlMo_6$ et Co_2Mo_{10} ainsi obtenus ont également été caractérisés à l'état solide et après remise en solution.

Enfin, le sel de nickel de l'anion dimérique Co_2Mo_{10} a été synthétisé de manière similaire au sel de cobalt, par échange ionique en solution à partir du sel d'ammonium de Co_2Mo_{10} .

Nous avons vérifié que la mise en solution et l'échange ionique n'affecte pas la structure hétéropolyanionique. Grâce à la combinaison de diverses techniques de caractérisation (Spectroscopies de vibration Infra Rouge et Laser Raman, Spectroscopie UV-visible et de Réflectance Diffuse, Diffraction de Rayons X, Spectroscopie d'Absorption X, Analyse ThermoGravimétrique, Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X), nous avons constitué une véritable base de données permettant de distinguer chaque espèce HPA qui va servir par la suite de précurseur catalytique. Nous disposons ainsi des "empreintes" spectroscopiques de ces composés, à partir desquelles nous allons ensuite suivre leur évolution lors de la préparation des précurseurs oxydes des catalyseurs. Le tableau II-21 rassemble les informations déterminantes qui permettent de différencier les hétéropolycomposés les uns des autres.

Tableau II-21 : Bilan des informations déterminantes apportées par les principales techniques de caractérisation employées

	CoMo ₆ (am)	CoMo ₆ (Co)	AlMo ₆ (am)	AlMo ₆ (Co)	Co ₂ Mo ₁₀ (am)	Co ₂ Mo ₁₀ (Co)
spectroscopie de vibration Raman	modes d'élongation des liaisons Mo-O _{2t} : [a : AlMo ₆ (am), b : AlMo ₆ (Co), c : CoMo ₆ (am), d : CoMo ₆ (Co), e : Co ₂ Mo ₁₀ (am), f : Co ₂ Mo ₁₀ (Co)]					
spectroscopie UV-visible et XANES	Co ³⁺	Co ³⁺ et Co ²⁺	-	Co ²⁺	Co ³⁺	Co ³⁺ et Co ²⁺
DRX et EXAFS : accès aux distances (Å)	Co-O=1,93 Co-Mo=3,23	Co ₁ -O=1,93 Co ₂ -O=2,14 Co-Mo=3,29	-	-	Co ₁ -O=1,90 Co ₂ -O=2,81 Co-Mo ₁ =3,00 Co-Mo ₂ =3,29	Co ₁ -O=1,94 Co ₂ -O=2,15 Co-Mo ₁ =2,98 Co-Mo ₂ =3,29 Co-Co=2,79

Références bibliographiques

1. K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai and M. Miwa, *Polyhedron*, **6**, 2, 213-218 (1987).
2. R. D. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 692-714 (1907).
3. H. Topsøe, B. S. Clausen and F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, (J. R. Anderson and M. Boudard Eds), **11**, Springer-Verlag, Berlin/New York (1996).
4. G. Tsigdinos, *Thesis*, Boston university graduate school (1961).
5. H. T. J. Evans, and S. J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 24, 6881-6882 (1969).
6. D. Zugazagoitia-Herranz, *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI (1981).
7. R. I. Maksimovskaya, and V. M. Bondera, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **39**, 8, 1238 (1994).
8. A. Griboval, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1998).
9. I. L. Botto, A. C. Garcia and H. J. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 8, 1075-1080 (1992).
10. C. I. Cabello, F. Cabrerizo, A. Alvarez and H. J. Thomas, *J. Mol. Catal.*, **186**, 1-2, 89-100 (2002).
11. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck and R. Thouvenot, *Inorg. Chem.*, **22**, 2, 207 (1983).
12. K. H., G. Tytko, Baethe and J. J. Cruywagen, *Inorg. Chem.*, **24**, 3132-3136 (1985).
13. N. V. Kosova, et al., *J. Sol. State Chem.*, **165**, 56-64 (2002).
14. M. Fournier, et al., *J. Catal.*, **119**, 400-414 (1989).
15. R. S. Weber, *J. Catal.*, **151**, 470-474 (1995).
16. C. I. Cabello, et al., *Ads. Sc. Tech.*, **18**, 7, 591-608 (2000).
17. C. I. Cabello, I. L. Botto and H. J. Thomas, *Appl. Catal. A: general*, **197**, 79-86 (2000).
18. K.-j. Chao, A. C. Wei, H. C. Wu and J. F. Lee, *Catal. Today*, **49**, 277-284 (1999).
19. P. A. Barrett, G. Sankar, C. R. A. Catlow and J. M. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8977-8985 (1996).
20. A. A. Verbeckmoes, B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 165-178 (1998).
21. P. Porta, et al., *J. Mater. Chem.*, **4**, 4, 541-545 (1994).
22. N. E. Brese, and M. O'Keefe, *Acta Cryst.*, **B47**, 192-197 (1991).
23. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
24. G. Plazenet, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (2001).
25. C. I. Cabello, I. L. Botto and H. J. Thomas, *Thermochim. Acta*, **232**, 183-193 (1994).
26. H. Vivier, *Thèse de doctorat*, Université de Franche-Comté (1978).
27. E. Payen, *Thèse d'état*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1983).
28. T. A. Patterson, J. C. Carver, D. E. Leyden and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **80**, 1700 (1976).
29. J. N. Fiedor, A. Proctor, M. Houalla and D. M. Hercules, *Surf. Inter. Anal.*, **20**, 1 (1993).
30. J. G. Choi, and L. T. Thompson, *Appl. Surf. Sc.*, **93**, 143 (1996).
31. Cherang, Brundle and Rice, *Surf. Sc.*, **59**, 413-429 (1976).
32. Fornasari, et al., *J. Catal.*, **135**, 386-399 (1992).

Chapitre III :

Précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃

I. Introduction	91
II. Préparation des précurseurs oxydes	91
III. Précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃ conventionnels	92
III.1. Etude des solutions d'imprégnation par spectroscopie Raman	93
III.2. Caractérisation des échantillons CoMo/Al ₂ O ₃ à l'état mûré	94
III.3. Caractérisation des échantillons CoMo/Al ₂ O ₃ après séchage	95
III.4. Caractérisation des échantillons CoMo/Al ₂ O ₃ après calcination	101
III.4.1. Etude par spectroscopie Raman	101
III.4.2. Etude par réflectance diffuse UV-visible	102
III.4.3. Etude par EXAFS au seuil K du Co	103
III.5. Conclusion	104
IV. Précurseurs oxydes à base d'hétéropolycomposés	105
IV.1. Etude des précurseurs après maturation	106
IV.2. Etude des précurseurs après séchage	110
IV.2.1 Etude par spectroscopie Raman	110
IV.2.2. Etude par SPX	111
IV.2.3. Etude par spectroscopie UV-visible	114
IV.2.4. Spectroscopie d'absorption X au seuil K du Co	117
IV.2.5. Conclusions	121
IV.3. Etude des précurseurs oxydes à l'état calciné	122
IV.4. Conclusion	123
V. Précurseurs oxydes à base d'HPC obtenus par préparation directe	124
VI. Conclusion générale	124
Références bibliographiques	126

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃ et à la nature des espèces présentes sur le support aux différentes étapes de leur élaboration. En ce qui concerne l'imprégnation de molybdène sur alumine, il a été mis en évidence un phénomène de dissolution et précipitation qui conduit à la formation d'entités de type Anderson AlMo₆ [1, 2]. En revanche, la question de la formation de cette même entité d'Anderson lors de la préparation de catalyseurs promus CoMo/Al₂O₃ reste à ce jour sans réponse, c'est pourquoi nous avons envisagé la possibilité d'étendre ce concept de dissolution et précipitation aux précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃. Nous aborderons donc dans la première partie la genèse des précurseurs conventionnels, qui nous serviront ensuite de référence pour l'étude des précurseurs oxydes à base d'hétéropolycomposés, que nous étudierons dans la seconde partie.

II. Préparation des précurseurs oxydes

Les précurseurs oxydes sont préparés par une méthode qui comporte les différentes étapes suivantes :

- On réalise une **imprégnation à sec** d'une alumine γ avec une solution aqueuse contenant les sels des éléments à déposer. L'imprégnation à sec consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal à son volume poreux, contrairement à l'imprégnation à l'équilibre, où le solide est plongé dans un volume de solution supérieur à son volume poreux. Les éléments molybdène et cobalt sont introduits simultanément. Dans le cas des précurseurs conventionnels, le molybdène est introduit sous la forme d'heptamolybdate d'ammonium (Mo₇O₂₄(NH₄)₆, 4H₂O, noté HMA), et le cobalt sous la forme de nitrates, Co(NO₃)₂, 6H₂O. Dans le cas des préparations à base d'hétéropolycomposés, ce sont les solutions des HPC qui servent à l'imprégnation du support. La concentration de la solution d'imprégnation détermine la teneur en phase active sur le catalyseur.

- La phase d'imprégnation est suivie d'une période de **maturation**, afin de permettre aux espèces de pénétrer dans les pores de l'alumine. Cette maturation est réalisée sous atmosphère humide, à température ambiante, pendant 2 heures.

- Le **séchage** à 100°C, à l'étuve, pendant 12 heures permet d'éliminer l'eau.
- Enfin, la **calcination** permet l'élimination des contre ions éventuellement présents (NO₃⁻ et NH₄⁺) et de restructurer la phase oxomolybdate pour obtenir le précurseur oxyde

proprement dit. La calcination consiste en un palier à 500°C, pendant 4 heures, avec une rampe de montée en température de 50°C/h. Elle est effectuée sous flux d'oxygène ou d'azote.

L'alumine qui a été employée est une alumine gamma, se présentant sous forme d'extrudés de 1,2 mm de long en moyenne. Son volume poreux au mercure est de 0,66 cm³/g, sa surface spécifique de 233 m²/g, et sa densité de remplissage tassé (DRT) de 0,618 cm³/g. Sa densité de grain est de 1,04, et sa densité structurale de 3,32.

Dans tout ce chapitre, les précurseurs oxydes caractérisés aux différents stades de leur préparation seront notés selon la nomenclature suivante :

Après maturation: échantillons suivis du suffixe **M**

Après séchage: échantillons suivis du suffixe **S**

Après calcination (sans remise à l'air): échantillons suivis du suffixe **C_{O₂}** ou **C_{N₂}**, selon l'atmosphère de calcination.

Après calcination sous O₂ (suivie d'un transfert à l'air): échantillons suivis du suffixe **C**.

Après calcination puis réhydratation: échantillons suivis du suffixe **R**

III. Les précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃ conventionnels

Dans le cas des préparations conventionnelles, la solubilité de l'HMA dans l'eau et le volume poreux du support utilisé (une alumine gamma de volume poreux 0,8 cm³/g) nous ont permis de préparer des échantillons avec des teneurs en molybdène variant de 6 à 17% de MoO₃. Les rapports Co/Mo des échantillons préparés sont compris entre 0,2 et 1,4.

Le tableau III-1 présente les différents précurseurs oxydes que nous avons préparés, avec les teneurs en molybdène et en cobalt déterminées par spectroscopie d'émission atomique par plasma. La nomenclature adoptée pour les échantillons est la suivante : RefnCoMo_x, où n est la teneur en molybdène, exprimée en pourcentage massique de MoO₃ et x le rapport Co/Mo.

Tableau III-1: pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire et rapports atomiques Co/Mo pour les différents précurseurs oxydes préparés

Echantillon	% MoO ₃	%Co	%Mo	%Al	Rapport Co/Mo (atomique)
Ref 6CoMo _{0,5}	6,3	1,11	4,23	40,74	0,43
Ref 8CoMo _{0,3}	8,0	0,95	5,30	46,60	0,29
Ref 8CoMo _{0,5}	7,9	1,60	5,25	44,30	0,50
Ref 10CoMo _{0,5}	10,1	2,00	6,75	43,10	0,48
Ref 10CoMo _{0,7}	9,8	2,92	6,52	33,56	0,73
Ref 10CoMo _{1,4}	10,2	5,89	6,81	33,71	1,41
Ref 13CoMo _{0,5}	12,4	2,39	8,29	40,60	0,47
Ref 13CoMo _{0,6}	13,2	3,42	8,81	32,45	0,63
Ref 14CoMo _{0,2}	13,7	1,33	9,13	39,37	0,24
Ref 15CoMo _{0,7}	15,1	4,64	10,09	29,94	0,75
Ref 16CoMo _{0,5}	16,3	2,93	10,86	31,27	0,44
Ref 17CoMo _{0,3}	17,4	2,11	11,62	34,66	0,30

III.1. Etude des solutions d'imprégnation par spectroscopie Raman

Nous avons analysé par spectroscopie Raman une solution d'imprégnation à base de HMA et de Co(NO₃)₂ dont la concentration correspond à la préparation d'un catalyseur à 13% de MoO₃, et de rapport Co/Mo=0,5. Le spectre reporté figure III-1 présente les raies caractéristiques de l'HMA (raie principale à 940 cm⁻¹ environ), plus une raie à 1050 cm⁻¹ attribuée aux nitrates. Le pH de cette solution est de 4,5, valeur légèrement inférieure à celle du pH d'une solution d'HMA brute (pH=5,5).

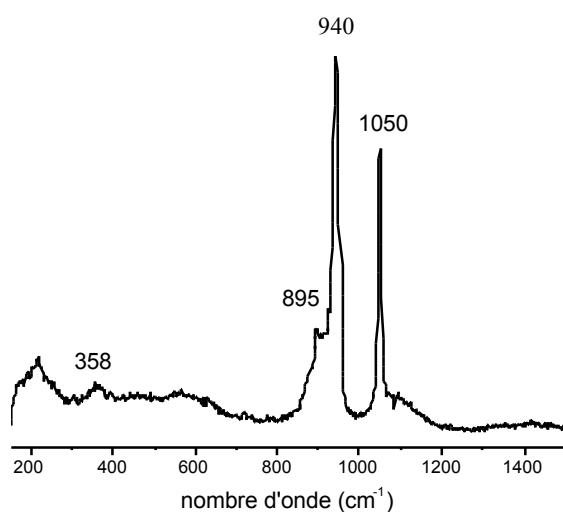


Figure III-1 : spectre Raman d'une solution à base de HMA et Co(NO₃)₂

III.2. Caractérisation des échantillons CoMo/Al₂O₃ après l'étape de maturation par spectroscopie Raman et RMN du ²⁷Al.

Il est aujourd'hui admis que, lors de l'imprégnation d'HMA sur une alumine, il y a extraction d'ions Al³⁺ du support et formation de l'espèce d'Anderson AlMo₆O₂₄H₆³⁻ (AlMo₆). Ces espèces ont en effet été observées par spectroscopie Raman sur des échantillons à 10% de MoO₃ [2], et en RMN du ²⁷Al [1, 3-5]. Pour tenter de savoir si ces espèces se forment aussi sur des précurseurs de type CoMo/Al₂O₃, nous avons étudié en RMN du ²⁷Al des échantillons à base de HMA et de Co(NO₃)₂ déposés sur alumine après l'étape de maturation. Le spectre RMN statique du ²⁷Al obtenu est présenté figure III-2. Le spectre du sel d'ammonium de l'HPA d'Anderson AlMo₆(am) en solution aqueuse est reporté sur cette figure pour servir de référence, ainsi que celui d'un précurseur oxyde non promu, Mo/Al₂O₃, à titre de comparaison. Sur ces échantillons, la teneur en phase active est de 14%MoO₃.

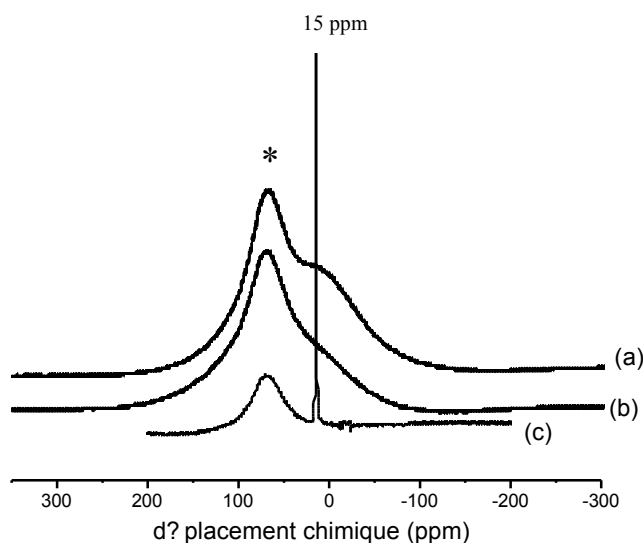


Figure III-2 : Spectres RMN du ²⁷Al (* : signal de la sonde du spectromètre)
— a : échantillon 14Mo/Al₂O₃ M, b : Ref14CoMo_{0,2} M, et c : solution aqueuse de AlMo₆(am) —

Sur tous les spectres, on observe un pic large vers 60 ppm, dû à la sonde du spectromètre. Le signal du AlMo₆ en solution est observé sous la forme d'un pic fin à 15 ppm (spectre c). Un épaulement à 15 ppm est nettement visible dans le spectre de l'échantillon non promu. Dans le cas du précurseur Ref14CoMo_{0,2} (b), on observe seulement un légère traînée qui rend asymétrique le signal de la sonde, et qui laisse supposer la formation de l'espèce d'Anderson AlMo₆ lors de la co-imprégnation de cobalt et de molybdène sur l'alumine.

Une étude par spectroscopie Raman des précurseurs à l'état humide, après maturation, a alors été entreprise afin de clarifier cette hypothèse. La figure III-3 présente le spectre de l'échantillon Ref13CoMo_{0,5} (spectre a), sur lequel on observe les raies caractéristiques de l'espèce AlMo₆, avec notamment la raie principale à 948 cm⁻¹ [2]. La raie fine à 1050 cm⁻¹ est due à la présence de nitrates. Ainsi, la spectroscopie Raman met en évidence la formation de AlMo₆ sur un échantillon CoMo/Al₂O₃ dont la teneur en molybdène correspond à 13%MoO₃, et l'on observe à la fois des cristallites précipitées sur le support et des espèces en solution dans les pores. En RMN liquide, seules les espèces en solution restent visibles, et celles-ci ne sont pas les seules présentes, c'est pourquoi le signal correspondant est peu prononcé. Sur un échantillon moins chargé en molybdène (spectre a), on observe dans le spectre Raman une raie très large à la même position environ.

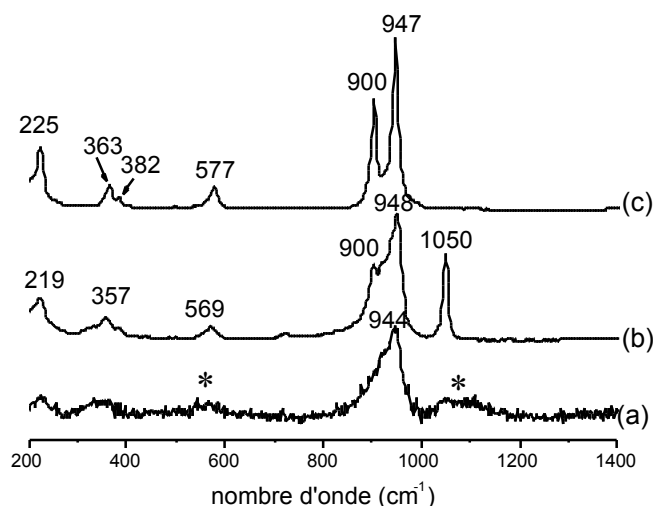


Figure III-3 : spectres Raman de précurseurs oxydes classiques après maturation.
 — a : Ref6CoMo_{0,5} M, b : Ref13CoMo_{0,5} M, c : AlMo₆(am) massique —
 (* : signal de l'alumine)

III.3. Caractérisation des échantillons CoMo/Al₂O₃ après séchage

Nous avons effectué une étude par spectroscopie Raman des catalyseurs obtenus de manière classique à partir de HMA et de nitrate de cobalt, après l'étape de séchage. Selon les cristallites analysées, les spectres Raman présentent des raies caractéristiques de la précipitation d'une espèce hétéropolyanionique de type AlMo₆, à 947, 902, 570 et 355 cm⁻¹, la

raie à 1050 cm⁻¹ étant due aux nitrates (spectre a sur la figure III-4) ou une raie large vers 946 cm⁻¹, attribuable à l'espèce AlMo₆ bien dispersée (spectres b et c sur la figure III-4) [6].

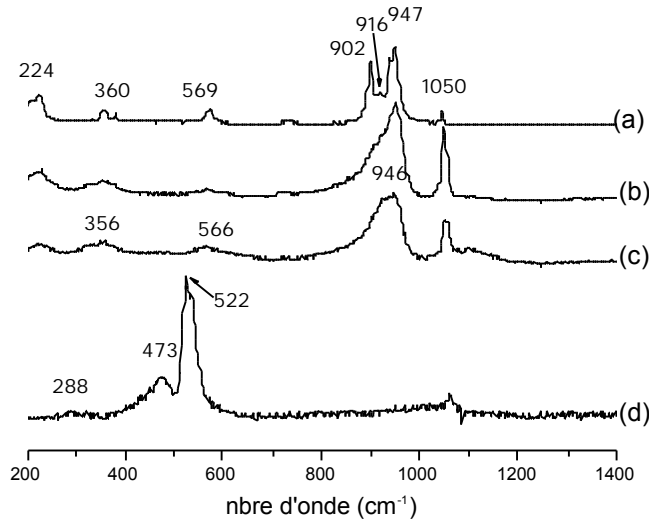


Figure III-4 : spectres Raman des précurseurs RefCoMo séchés
 — a : Ref16CoMo_{0,5} S, b : ref13CoMo_{0,5} S, c : Ref8CoMo_{0,5} S, d : hydrotalcite
 Co_{0,75}Al_{0,25}(OH)₂(CO₃)_{0,125} —

D'autre part, lorsque l'on fait varier le rapport Co/Mo (0,3 - 0,5 - 0,7), on observe les spectres Raman reporté sur la figure III-5. Ils sont caractéristiques de l'HPA AlMo₆, sauf sur certains grains où l'on voit apparaître une raie large à 931 cm⁻¹, accompagnée de raies à 1050 cm⁻¹ (nitrates), 850, 801, 361 et 327 cm⁻¹. Ce spectre, jamais observé dans le cas de précurseurs non promus, peut être attribué à une phase CoMo oxyhydroxyde, de type (CoMo)_zO_x(OH)_y.

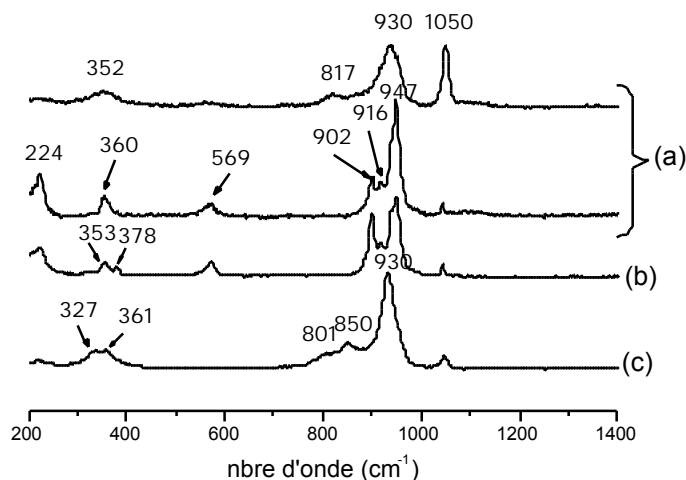


Figure III-5 : spectres Raman des précurseurs RefCoMo séchés
 — a : Ref15CoMo_{0,7}S, b : ref16CoMo_{0,5}S, c : Ref17CoMo_{0,3}S—

D'autre part, lors de l'imprégnation d'alumine avec une solution de Co(NO₃)₂, il peut se former des composés de type hydrotalcite, Co_{1-x}Al_x(OH)₂(CO₃)_{x/2}, nH₂O [7]. La formation de composés du type hydrotalcite a été mise en évidence par Diffraction de Rayons X et par spectroscopie EXAFS principalement [8]. Des caractérisations de ces hydrotalcites ont également été effectuées par spectroscopie Raman et Infra Rouge [9, 10]. Nous avons donc envisagé l'éventualité de la formation d'espèces de ce type dans le cas de la co-imprégnation de HMA et de Co(NO₃)₂ sur alumine. Afin de servir de référence, une hydrotalcite de formule Co_{0,75}Al_{0,25}(OH)₂(CO₃)_{0,125}, nH₂O (avec n=1) a été synthétisée. Son spectre Raman est également reporté sur la figure III-4. Nous avons donc cherché à voir si l'on observait les raies caractéristiques de ce composé sur nos précurseurs oxydes à l'état séché. Les spectres Raman présentés figure III-4 ne font pas apparaître de raies attribuables à l'hydrotalcite.

En conclusion, à l'état séché, l'entité AlMo₆ apparaît sur tous les échantillons CoMo/Al₂O₃ préparés de manière conventionnelle, sous la forme de cristallites précipitées lorsque la teneur en molybdène est élevée, ou sous la forme d'entités dispersées pour les plus faibles teneurs. D'autre part, à forte teneur en molybdène, lorsque l'on fait varier le rapport Co/Mo, on remarque une hétérogénéité des solides. On note en effet la présence de cristallites de AlMo₆ sur certains grains analysés, alors qu'une phase CoMo de type oxyhydroxyde est observée sur d'autres grains.

Les échantillons à l'état séché ont également été analysés en spectroscopie UV-visible par réflectance diffuse. Sur les spectres obtenus, qui sont reportés sur la figure III-6, on observe une bande vers 550 nm, indiquant la présence de Co²⁺, et une bande intense vers 300 nm, attribuée au transfert de charge vers les atomes de molybdène : O→Mo, juste avant la zone de la coupure du spectromètre.

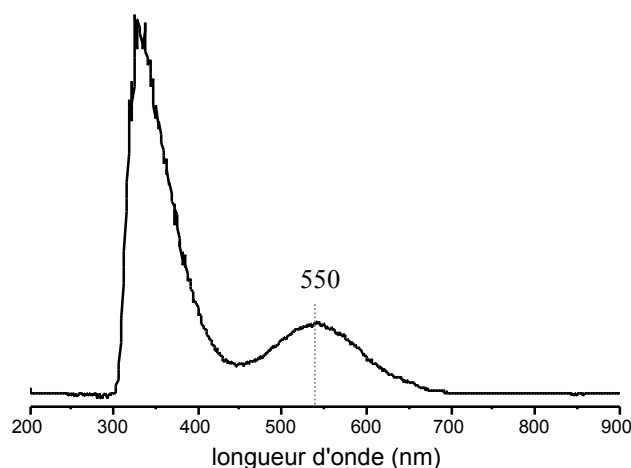


Figure III-6 : Spectre de réflectance diffuse du précurseur Ref13CoMo_{0,5} à l'état séché

Nous avons analysé par EXAFS au seuil K du Mo les précurseurs RefCoMo après séchage afin de tenter de clarifier la nature des espèces présentes. La transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil K du Mo du précurseur Ref16CoMo_{0,5} séché fait apparaître un premier massif qui correspond aux contributions Mo-O, et un massif vers 3Å provenant des contributions Mo-Mo et/ou Mo-Co. Les tentatives d'affinement du signal EXAFS du précurseur Ref16CoMo_{0,5} S avec les données des sels AlMo₆(am) ou AlMo₆(Co) ou avec celles de l'HMA n'ont pas abouti à des résultats satisfaisants. D'ailleurs, la comparaison des signaux EXAFS de ces différents composés et de leurs transformées de Fourier, présentés figure III-8, met en évidence des différences à la fois au niveau des amplitudes et des phases des oscillations EXAFS. Ainsi, s'il est probable au vu des résultats Raman et RMN que l'entité d'Anderson AlMo₆ se forme sur le support, elle n'est pas la seule espèce présente et l'hétérogénéité rend impossible un quelconque affinement.

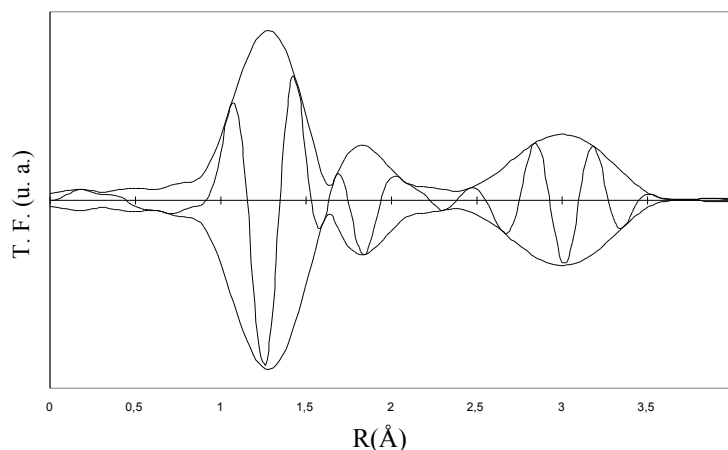


Figure III-7 : Transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil K du Mo du précurseur Ref16CoMo_{0,5} séché (3,7-13,4 Å⁻¹)

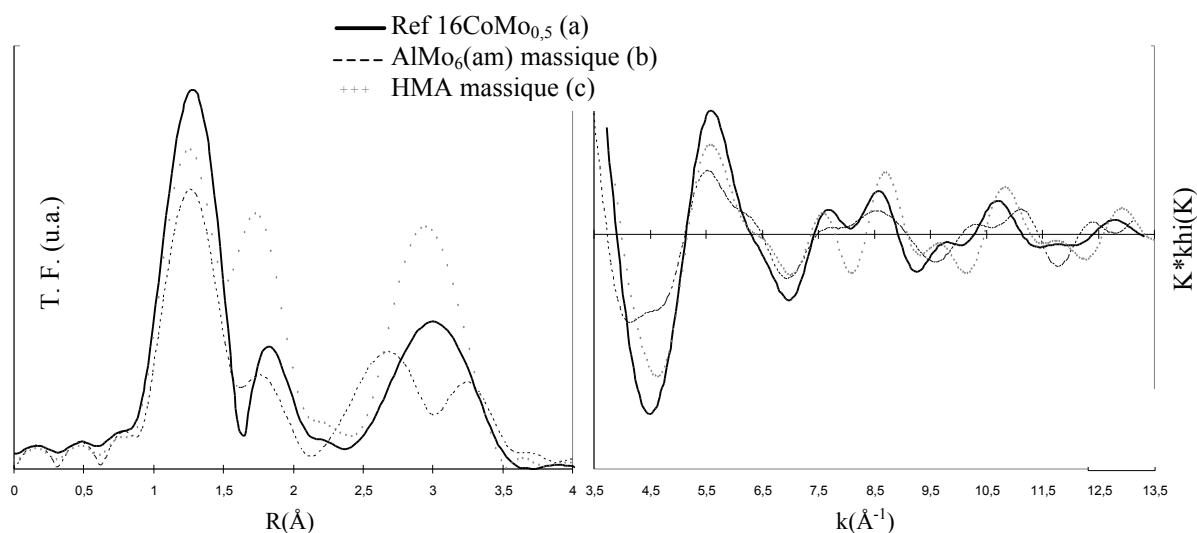


Figure III-8 : EXAFS au seuil K du Mo.
A gauche : transformées de Fourier (3,7-13,4 Å⁻¹) ; A droite : signaux EXAFS filtrés (0,87-3,45 Å)

L'analyse au seuil K du Co ne permet pas non plus de préciser la nature exacte des entités à base de cobalt. Ainsi, la transformée de Fourier présentée figure III-9 fait apparaître un seul pic aux alentours de 1,5 Å. En outre, la forme de l'amortissement des oscillations EXAFS (signal (a) dans la figure III-10) traduit la contribution d'éléments légers uniquement. Ainsi, il semble que le cobalt n'ait comme proches voisins que des oxygènes.

Le signal EXAFS de l'hydrotalcite Co_{0,75}Al_{0,25}(OH)₂(CO₃)_{0,125}, nH₂O (avec n=1) a été comparé à celui d'un précurseur conventionnel Ref CoMo. Un échantillon, noté 3Co/Al₂O₃, a été préparé par imprégnation d'alumine avec une solution de Co(NO₃)₂ de concentration correspondant à une teneur massique sur le catalyseur de 3% de CoO. Le signal EXAFS de

cet échantillon à l'état séché est proche de celui du précurseur Ref16CoMo_{0,5} S (figure III-10). Cependant, si les contributions de la première sphère de coordination apparaissent comme identiques à celles de l'hydrotalcite, ce n'est pas le cas de celles de la seconde sphère de coordination. Il n'a pas été possible d'affiner ces signaux EXAFS à partir des fichiers de phase et d'amplitude extraits du signal de l'hydrotalcite. Il semble donc peu probable qu'il se forme une hydrotalcite, ce qui est d'ailleurs en accord avec les conditions de synthèse de ce type de composés. En effet, l'hydrotalcite ne peut se former qu'en milieu suffisamment basique (le pH est généralement compris entre 9 et 11 pour la préparation de ces composés) [9-12], alors que le pH des solutions d'imprégnations à base d'HMA et de nitrate de cobalt est de 5 environ.

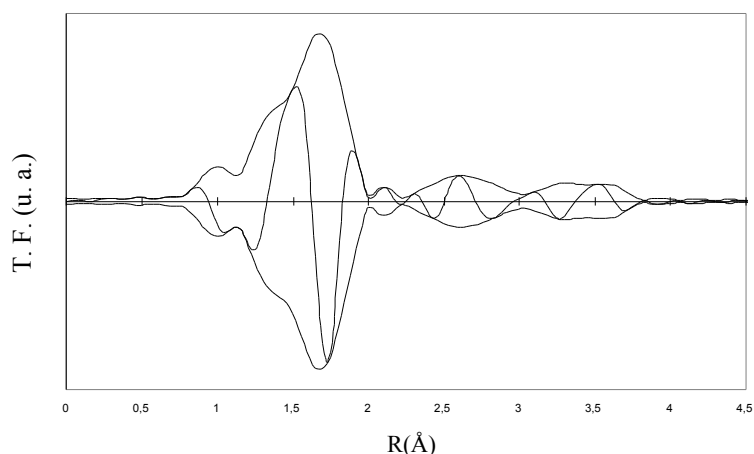


Figure III-9 : Transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil K du Co du précurseur Ref16CoMo_{0,5} séché (2,27-14,9 Å⁻¹)

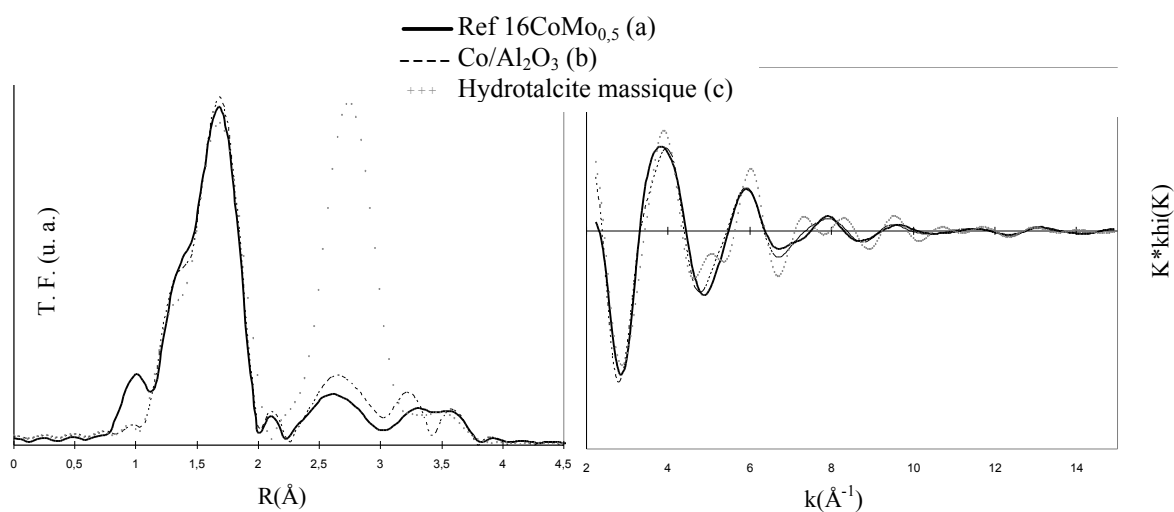


Figure III-10 : EXAFS au seuil K du Co.
A gauche : Transformées de Fourier (2,27-14,9 Å⁻¹); A droite : signaux EXAFS filtrés (1,0-3,8 Å)

L'étude par spectroscopie Raman nous avait conduit à conclure à la présence d'espèces polymolybdates de type AlMo₆, sous forme de cristallites précipités (raies fines à 947 et 900 cm⁻¹) ou au contraire dispersés à la surface du support (raies moins bien résolues, autour de 947 cm⁻¹), selon la teneur en molybdène. La spectroscopie EXAFS met en évidence une hétérogénéité des espèces molybdène et cobalt sur les précurseurs oxydes séchés.

III.4. Caractérisation des échantillons CoMo/Al₂O₃ après calcination

Afin d'obtenir les précurseurs oxydes proprement dits, les échantillons préalablement séchés sont calcinés à 500°C sous flux d'air ou d'oxygène, de manière à éliminer les ions étrangers n'entrant pas en jeu dans la phase active (NH₄⁺, NO₃⁻).

III.4.1. Etude par spectroscopie Laser Raman

Sur les précurseurs oxydes les plus chargés en molybdène, on retrouve l'hétérogénéité évoquée sur les solides séchés. La microsonde Raman permet, selon les grains, de mettre en évidence plusieurs espèces. Ainsi, on observe une raie large vers 950 cm⁻¹, attribuée à une phase polymolybdate en forte interaction avec la surface d'après Kasztelan et al. [6], dans laquelle le molybdène est en configuration octaédrique [13], et qui correspond à la phase AlMo₆ bien dispersée (spectre b sur la figure III-11). D'autres spectres montrent la présence de cristallites de MoO₃ (819 et 995 cm⁻¹) (spectre c sur la figure III-11) ou encore de CoMoO₄ (940 et 818 cm⁻¹) (spectre a sur la figure III-11). Il est en effet difficile de bien disperser les espèces molybdéniques sur le support lorsque l'on atteint des teneurs équivalentes à 16 ou 17% de MoO₃ environ, et il se forme à certains endroits des pavés d'oxydes, difficilement sulfurables par la suite.

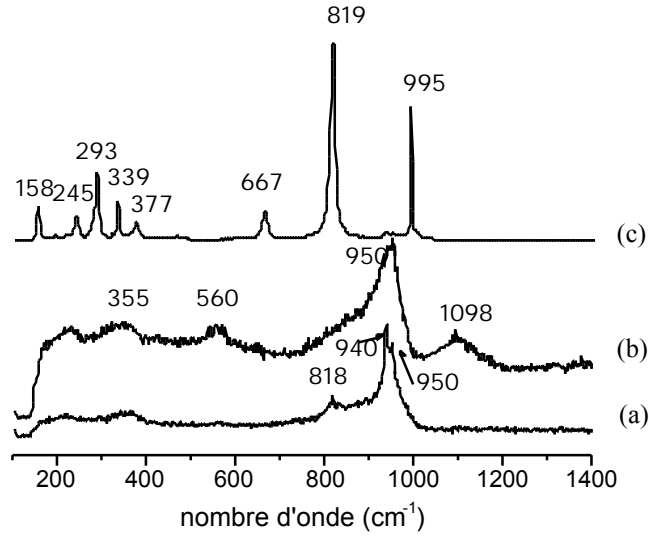


Figure III-11: spectres Raman du précurseur oxyde Ref16CoMo_{0,5} après calcination et remise à l'air (les spectres a, b et c correspondent à l'analyse de différentes cristallites)

III.4.2. Etude par réflectance diffuse UV-visible

La figure III-12 présente les spectres de réflectance diffuse d'un précurseur oxyde classique après calcination, et de l'oxyde CoAl₂O₄. Ces deux spectres sont semblables et présentent une bande d'absorption large, à trois composantes, autour de 600 nm. Verbeckmoes et al.[14], en étudiant des silices mésoporeuses contenant du cobalt, ont observé un triplet à 538, 580 et 637nm, semblable à celui que l'on retrouve dans nos échantillons. L'observation de ce triplet, caractéristique du Co²⁺ en site tétraédrique [13], montre qu'une part non négligeable du cobalt est donc inutilisable pour la promotion du molybdène car ce type de composé est difficilement sulfurable.

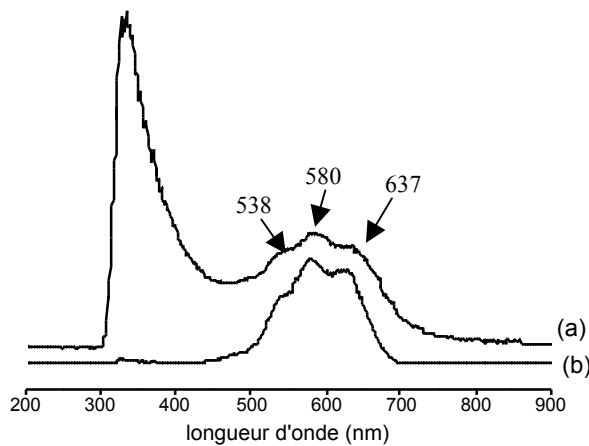


Figure III-12 : spectres de réflectance diffuse du précurseur oxyde Ref8CoMo_{0,5} calciné (a) et de l'oxyde CoAl₂O₄(b)

III.4.3. Etude par EXAFS au seuil K du Co

Les précurseurs catalytiques à l'état calciné ont été analysés par spectroscopie EXAFS au seuil K du Co. La figure III-13 présente le signal EXAFS d'un précurseur conventionnel, Ref16CoMo_{0,5} C, ainsi que ceux du composé obtenu après calcination de l'hydrotalcite Co_{0,75}Al_{0,25}(OH)₂(CO₃)_{0,125}, nH₂O, et de l'oxyde CoMoO₄, qui sont reportés à titre de comparaison. L'allure du signal EXAFS du précurseur Ref16CoMo_{0,5} C présente des similitudes avec celle du signal de l'oxyde CoMoO₄ dans la zone des $k=6 \text{ \AA}^{-1}$. Au-delà de cette valeur, les deux signaux diffèrent et l'amplitude du signal du précurseur Ref16CoMo_{0,5} C diminue fortement par rapport à celle de l'oxyde CoMoO₄. Le signal EXAFS du résidu obtenu après calcination de l'hydrotalcite, qui est formé de CoAl₂O₄, de CoO et de Co₃O₄ d'après Perez-Ramirez et al. [9, 10, 15], présente des oscillations EXAFS nettement différentes de celles du précurseur Ref16CoMo_{0,5} C. Les transformées de Fourier de la zone $1,05 < k < 2,15 \text{ \AA}^{-1}$ (à droite dans la figure III-13) montrent pour l'échantillon Ref16CoMo_{0,5} C une première sphère de coordination autour du cobalt équivalente à celle observée dans le cas de l'oxyde CoMoO₄ (c'est-à-dire Co²⁺ octaédrique) plutôt que celle de l'hydrotalcite calcinée (Co²⁺ tétraédrique majoritairement).

Alors que la spectroscopie UV-visible montrait majoritairement la présence de cobalt tétraédrique sous la forme CoAl₂O₄, l'allure du signal EXAFS du précurseur Ref16CoMo_{0,5} et la position du premier pic de la transformée de Fourier suggèrent plutôt la présence de Co²⁺ octaédrique. Le signal EXAFS de ce solide n'a cependant pu être affiné avec aucun signal de référence, sans doute parce qu'il n'est pas constitué d'une seule espèce mais comporte un mélange de phases, le cobalt se trouvant à la fois en sites tétraédriques et en sites octaédriques. En outre, le Co²⁺ en site tétraédrique donne une bande d'absorption très nette en spectroscopie UV-visible dès qu'il est présent sur l'échantillon, même en faible proportion, mais cette technique n'est pas appropriée pour la caractérisation du cobalt en environnement octaédrique [16, 17]. On peut donc seulement conclure à la coexistence de différentes espèces cobalt sur le précurseur oxyde calciné.

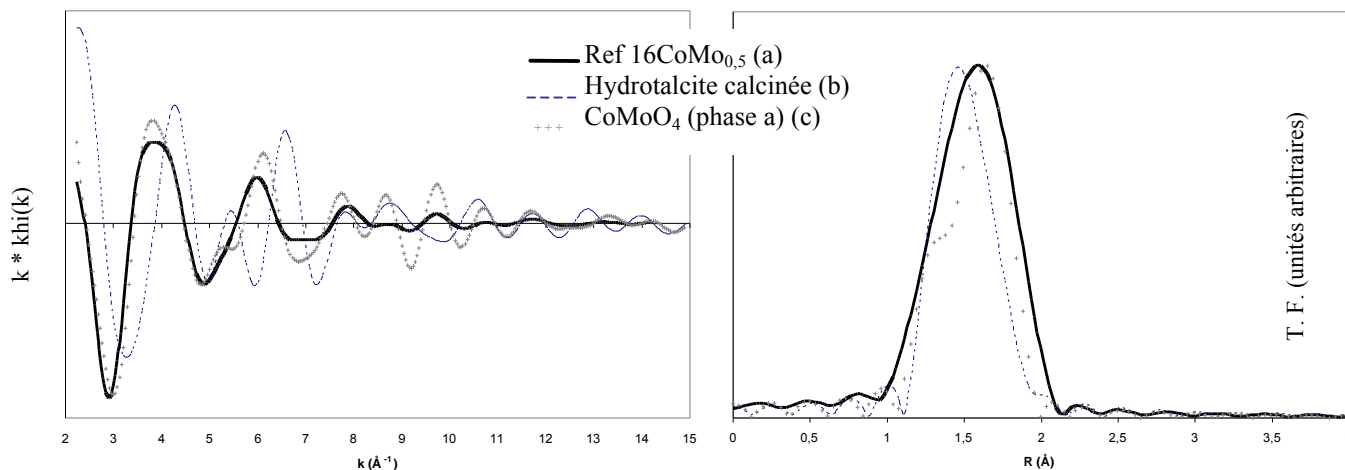


Figure III-13 : signaux EXAFS filtrés (1,0 - 3,6 Å) au seuil k du Co des solides après calcination (à gauche), et Transformées de Fourier (2,27-14,95 Å⁻¹) de la région $1,05 < k < 2,15$ Å⁻¹ (à droite)

III.5. Conclusion

Les précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃ conventionnels, préparés à partir d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt, ont été étudiés aux différentes étapes de leur genèse. Dans le cas des précurseurs de type Mo/Al₂O₃, la formation d'espèces de type Anderson AlMo₆ avait été clairement établie [1, 2]. Sur les catalyseurs conventionnels CoMo sur Al₂O₃, nous avons identifié à l'état humide des cristallites de AlMo₆ précipités, lorsque la teneur en Mo est suffisamment élevée (=10% MoO₃ environ). Après séchage, une hétérogénéité est mise en évidence selon les cristallites analysés, avec soit la présence d'entités AlMo₆ bien dispersées ou sous forme d'entités précipitées, soit une phase CoMo oxyhydroxylée. Les analyses par EXAFS ont confirmé cette hétérogénéité, puisqu' aucun composé de référence n'a permis l'affinement des signaux expérimentaux. Après calcination, enfin, le cobalt se trouve sous la forme de Co²⁺ en sites octaédriques et tétraédriques, et lorsque les échantillons sont plus chargés, des oxydes massiques (MoO₃, CoMoO₄) sont observés.

En ce qui concerne le promoteur, contrairement au cas de l'imprégnation de cobalt seul sur Al₂O₃, dans ces échantillons promus CoMo/Al₂O₃, il se se forme pas de composé du type hydrotalcite.

A toutes les étapes de la genèse des précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃, il est difficile de déterminer la nature exacte des espèces molybdène et cobalt puisque les phases présentes à la surface des solides sont relativement hétérogènes, et l'interaction entre le molybdène et le promoteur n'est pas clairement définie.

IV. Précurseurs à base d'hétéropolycomposés

Après avoir tenté de déterminer la nature des espèces présentes sur les précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃ conventionnels, à base d'HMA et de nitrate de cobalt, nous allons dans cette partie nous intéresser à l'élaboration de précurseurs oxydes à partir des hétéropolycomposés dont la synthèse a été étudiée dans le chapitre II. Nous essaierons de déterminer si les HPC sont préservés après imprégnation sur alumine, et, dans le cas contraire, quelles sont les espèces qui se forment sur le support.

Les précurseurs oxydes sont préparés par imprégnation à sec d'une alumine γ avec une solution aqueuse des sels d'hétéropolyanions dont la préparation a été décrite dans le chapitre II. La concentration de la solution d'imprégnation est limitée par la solubilité (s) des sels d'HPA dans l'eau selon le classement suivant : $s(\text{AlMo}_6) < s(\text{CoMo}_6) < s(\text{Co}_2\text{Mo}_{10})$. De façon générale, les sels d'ammonium sont moins solubles que les sels de cobalt. Nous avons reporté dans le tableau III-2 la solubilité des différents HPC, ainsi que la teneur en molybdène des précurseurs oxydes obtenus par imprégnation de l'alumine avec des solution de concentration correspondant à la solubilité maximale des composés. Nous avons donc dans un premier temps préparé des catalyseurs avec des teneurs en métaux différentes selon la nature du précurseur utilisé. Nous nous sommes en effet placés pour chaque échantillon au maximum de solubilité du sel, à température ambiante, pour préparer la solution d'imprégnation.

Tableau III-2 : solubilité des différents sels des HPA, dans l'eau, à température ambiante.

composé	Solubilité (mol Mo / L)	Teneur en MoO ₃ (% massique)
AlMo ₆ (am)	0,17	2
AlMo ₆ (Co)	0,18	2
CoMo ₆ (am)	0,18	2
CoMo ₆ (Co)	1,08	10
Co ₂ Mo ₁₀ (am)	0,69	8
Co ₂ Mo ₁₀ (Co)	1,80	16

Le tableau III-3 présente les différents précurseurs oxydes que nous avons préparés. La nomenclature adoptée pour les échantillons reprend la nature du précurseur : $n\text{CoMo}_6\text{X}$, $n\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{X}$ et $n\text{AlMo}_6\text{X}$, où n est la teneur en molybdène, exprimée en pourcentage massique de MoO₃ et X est soit le cobalt (Co), soit l'ammonium (am), selon le sel d'HPA utilisé pour l'imprégnation.

Tableau III-3 : teneurs massiques des précurseurs oxydes à base d'HPC et rapports atomiques Co/Mo, issus de l'analyse élémentaire, comparés à leurs valeurs théoriques

	%Co	%Mo	%Al	%MoO ₃	Co/Mo	Co/Mo théorique
2AlMo ₆ Co	0,14	1,27	36,8	1,9	0,18	0,17
2CoMo ₆ am	0,155	1,7	42,6	2,6	0,15	0,17
10CoMo ₆ Co	1,38	6,74	44,83	10,1	0,33	0,33
7CoMo ₆ Co	1	4,90	43,20	7,4	0,33	0,33
5Co ₂ Mo ₁₀ am	0,39	3,11	48,05	4,7	0,20	0,20
8Co ₂ Mo ₁₀ am	0,69	5,16	36,8	7,7	0,22	0,20
13Co ₂ Mo ₁₀ am*	1,13	9,00	39,26	13,5	0,20	0,20
7Co ₂ Mo ₁₀ Co	1,31	4,58	43,87	6,9	0,47	0,50
9Co ₂ Mo ₁₀ Co	1,8	6,3	41,3	9,5	0,47	0,50
10Co ₂ Mo ₁₀ Co	1,7	6,9	41,55	10,4	0,40	0,50
16Co ₂ Mo ₁₀ Co	2,81	10,82	36,52	16,2	0,42	0,50
14Co ₂ Mo ₁₀ Ni	1,09	9,17	38,5	13,8	0,19	0,20

En conclusion, globalement, l'imprégnation de l'alumine par des solutions d'HPC conduit à des solides comportant les teneurs en éléments métalliques désirées. L'utilisation de précurseurs de type HPC n'engendre donc pas de difficulté supplémentaire dans la préparation des précurseurs oxydes par rapport à la méthode conventionnelle.

IV.1. Etude des précurseurs après maturation

Les spectres Raman des précurseurs oxydes à base d'HPC ont été enregistrés après l'étape de maturation. On observe un élargissement très important des raies pour les spectres des échantillons supportés, ce qui rend difficile leur comparaison avec ceux des sels massiques. En outre, à faible teneur en molybdène, on observe des raies larges à 550 et 1100 cm⁻¹ environ, qui proviennent de l'alumine.

Dans le cas des échantillons faiblement chargés en molybdène, 2CoMo₆am M et 2AlMo₆Co M, présentés figure III-14, on n'observe plus les raies caractéristiques des HPC mais des raies à 895 cm⁻¹ et à 315 cm⁻¹, qui montrent l'existence d'espèces MoO₄²⁻ en solution, et une raie à 920 cm⁻¹, attribuée aux ions MoO₄²⁻ liés au support [18]. Ainsi, ces HPA subissent une décomposition importante lors de l'imprégnation. Cette décomposition était également observée lors de l'imprégnation du sel d'ammonium de l'ion 6-molybdoaluminate, AlMo₆(am) [19]. On peut attribuer la dégradation de ces HPC aux remontées de pH dues à l'effet tampon de l'alumine. En effet, la faible concentration des HPC dans les solutions d'imprégnation les rend très sensibles aux variations de pH dans les pores

* afin d'augmenter sa teneur métallique, ce précurseur a été préparé en plusieurs imprégnations successives de Co₂Mo₁₀(am), avec séchage intermédiaire.

de l'alumine. L'équilibre de dissociation des anions AlMo₆ et CoMo₆ peut en effet être exprimé par l'équation suivante :



Nos spectres Raman sont en accord avec ceux de Le Bihan et al., pour lesquels l'entité AlMo₆ n'était pas identifiée sur des précurseurs de teneur inférieure à 6% en poids de MoO₃ environ [2].

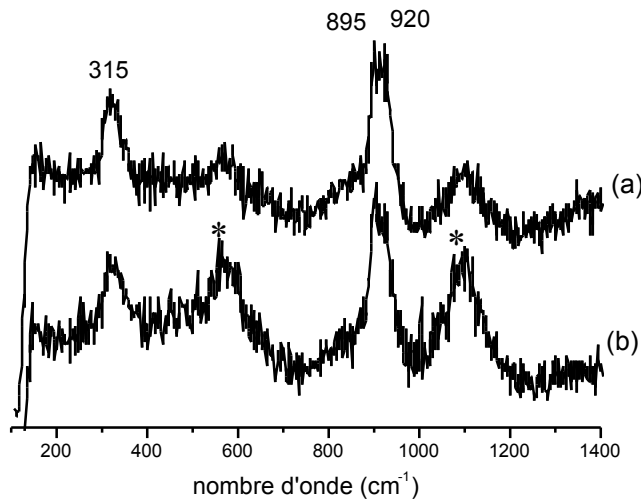


Figure III- 14 : spectres Raman des précurseurs oxydes après maturation. (* : signal de l'alumine)
— (a) : 2AlMo₆Co M et (b) : 2CoMo₆am M —

Les spectres Raman des catalyseurs les plus chargés en molybdène (10CoMo₆Co M, 8Co₂Mo₁₀am M et 16Co₂Mo₁₀Co M) sont présentés Figure III-15. Ils présentent de grandes similitudes, à savoir une raie principale large vers 940-950 cm⁻¹. Cette raie est caractéristique du mode d'élongation symétrique d'un groupement terminal Mo-O_{2t} d'une phase polymolybdate. En outre, malgré leur faible intensité, on parvient également à distinguer des raies dans la zone spectrale 300-600 cm⁻¹ environ, ce qui n'est pas le cas d'un précurseur oxyde conventionnel (spectre d sur la Figure III-15). Il semble possible d'attribuer les raies observées à l'HPA initial, bien que l'on ne puisse exclure l'éventualité d'une phase polymolybdate à base de AlMo₆ dispersé, semblable à celle observée sur les précurseurs conventionnels. En revanche, contrairement au cas des précurseurs conventionnels, on n'observe sur aucun échantillon à base d'HPC les raies fines à 948 et 900 cm⁻¹, caractéristiques de la précipitation de cristallites de AlMo₆ (spectre e dans la Figure III-15).

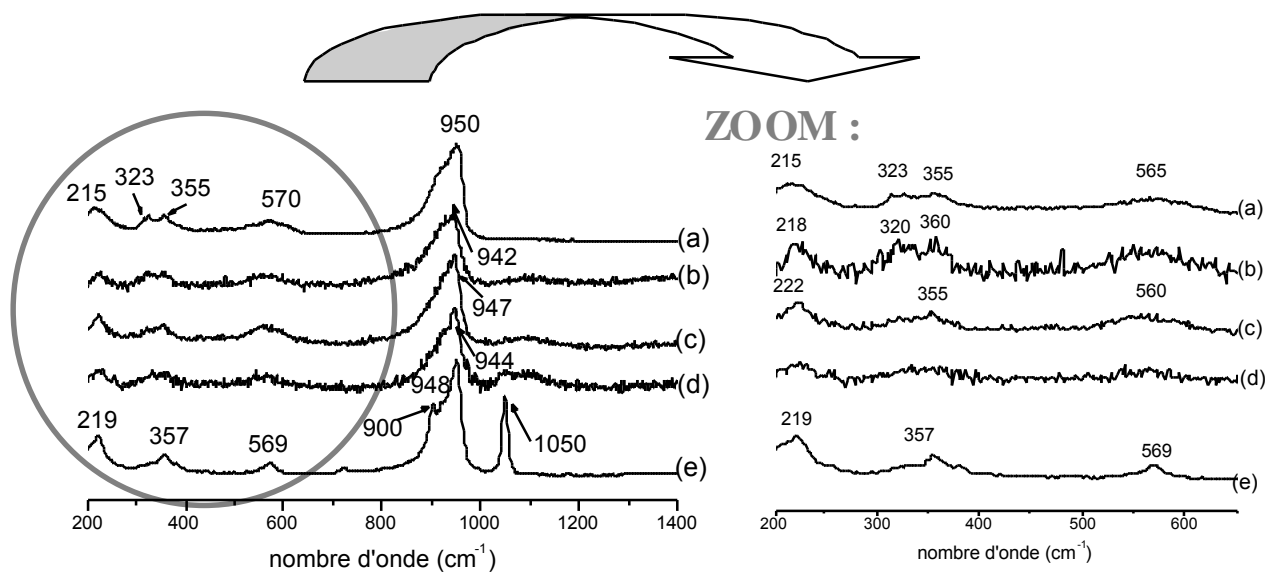


Figure III-15 : spectres Raman des précurseurs oxydes après maturation.

— a: $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co M}$, b: $8\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am M}$, c: $10\text{CoMo}_6\text{Co M}$, d: $\text{Ref}6\text{CoMo}_{0.5}$, et e: $\text{Ref}13\text{CoMo}_{0.5}$ —

De plus, nous avons vu dans le chapitre II que seuls des spectres obtenus sur des cristallites purs permettaient de distinguer un anion CoMo_6 d'un anion AlMo_6 par spectroscopie Raman. Il sera donc difficile de conclure par la seule observation des spectres Raman.

Des études complémentaires par RMN liquide du ^{27}Al ont été entreprises. La Figure III-16 présente les spectres RMN statique du ^{27}Al des précurseurs oxydes à base d'HPC, après maturation. On observe sur tous les spectres le pic large vers 60 ppm attribué au signal de la sonde du spectromètre. Seul le spectre de l'échantillon $2\text{CoMo}_6\text{am M}$ présente un large épaulement à 15 ppm, traduisant la présence de l'espèce AlMo_6 . Le spectre du précurseur $5\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am}$ présente également une traînée, moins prononcée que celle observée dans le cas du $2\text{CoMo}_6\text{am}$. Il est probable que dans le cas de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, la faible concentration en HPA le rende sensible au pouvoir tampon de l'alumine, et les molybdates obtenus par dégradation de l'HPC se recombinaient avec des Al^{3+} pour former AlMo_6 . Dans le cas du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, on observe uniquement le signal de la sonde.

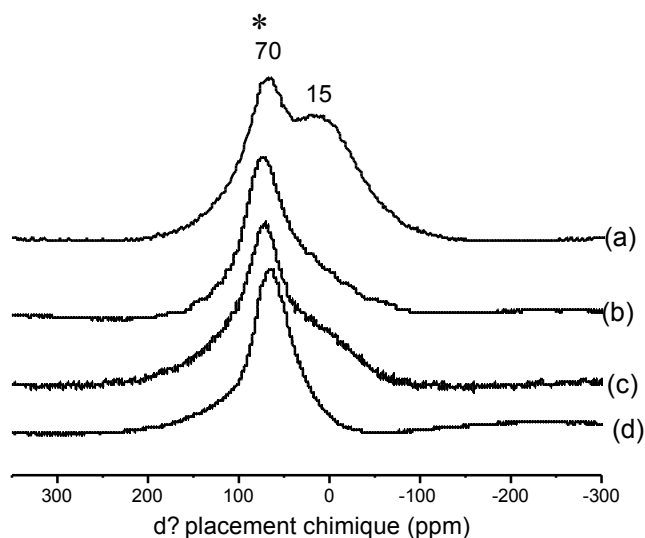


Figure III-16 : spectres RMN statique du ²⁷Al des précurseurs oxydes après maturation.
(*: signal de la sonde)

— (a) : 2CoMo₆am M, (b) : 8CoMo₆Co M, (c) : 5Co₂Mo₁₀am M et (d) : 16Co₂Mo₁₀Co M—

La confrontation des résultats obtenus par spectroscopie Raman et par RMN nous conduit à émettre les hypothèses suivantes :

- Le sel d'ammonium de l'HPA d'Anderson CoMo₆(am) est décomposé sous forme d'ions MoO₄²⁻ lors de l'imprégnation sur l'alumine. En effet, sa faible concentration dans la solution d'imprégnation le rend très sensible à l'effet tampon de l'alumine. Cependant, une partie au moins des espèces molybdéniques issues de cette décomposition s'associe avec des ions Al³⁺ extraits du support pour former l'entité AlMo₆. Il est difficile de comprendre pourquoi la formation de l'espèce AlMo₆ serait favorisée au détriment de CoMo₆. Leurs domaines de stabilité en pH sont en effet identiques. On peut noter que cette même entité AlMo₆ était apparue décomposée une fois déposée sur alumine, sur le solide à l'état mûri. Il est possible que la faible concentration de cette espèce HPA soit suffisante pour la rendre visible en RMN du ²⁷Al en solution, alors que ce n'est pas le cas en spectroscopie Raman.
- Les solides à base de CoMo₆(Co) et Co₂Mo₁₀(am), dont la concentration en molybdène est très voisine, présentent tous deux un faible signal en RMN du ²⁷Al attribué à l'espèce AlMo₆, à l'état liquide, s'expliquant par une décomposition légère de l'HPA initial. Les spectres Raman, eux, ne permettent pas une conclusion définitive quant à la conservation de ces deux espèces.
- Le sel Co₂Mo₁₀(Co) semble préservé après les étapes d'imprégnation et de maturation. D'après la RMN du ²⁷Al, il ne se forme pas d'espèce AlMo₆. Sur ce solide de concentration

élevée en molybdène, (16% en poids de MoO₃), malgré la largeur de la raie principale observée en spectroscopie Raman, on peut supposer la conservation totale de l'HPA initial.

IV.2. Etude des précurseurs après séchage

IV.2.1. Etude par spectroscopie Raman

Les précurseurs oxydes ont été analysés après séchage par spectroscopie Raman et les spectres correspondants sont reportés sur les figures III-17 et III-18.

Pour les précurseurs peu chargés, 2CoMo₆am S et 2AlMo₆Co S, il est difficile d'obtenir un spectre Raman correct, à cause de la faible teneur en sel déposé, et les raies de l'alumine à 550 et 1100 cm⁻¹ environ viennent perturber le signal. Sur ces spectres, on n'observe plus la raie à 895 cm⁻¹ correspondant à l'ion MoO₄²⁻ mais une raie large à 930-940 cm⁻¹, et une autre raie à 330 cm⁻¹ (Figure III-17). Ce signal pourrait être attribué au polymolybdate Mo₇O₂₄⁶⁻ qui se formerait par condensation de MoO₄²⁻ lors du séchage, par un effet de modification de la concentration. L'allure du spectre permet aussi d'envisager l'hypothèse de la formation d'une phase du type oxyhydroxyde (CoMo)_zO_x(OH)_y semblable à celle observée sur certains grains des précurseurs conventionnels (spectres a et c sur la figure III-5).

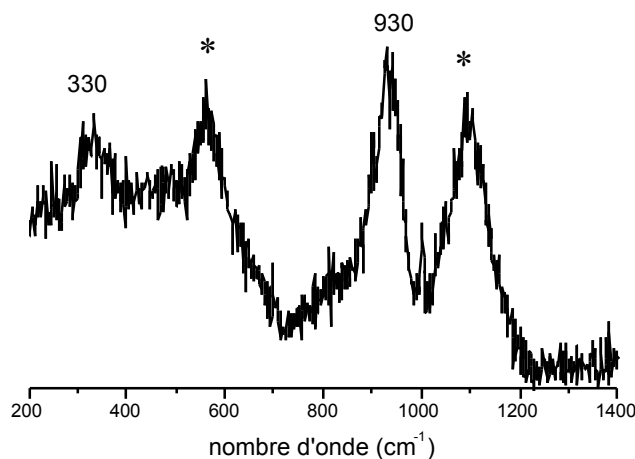


Figure III-17 : spectre Raman du précurseur 2AlMo₆Co après séchage
(* : signal de l'alumine)

Pour le précurseur 16Co₂Mo₁₀Co S, la raie principale est observée à la même position que dans le spectre de l'HPC massique (957 cm⁻¹), malgré un élargissement assez important (spectre b sur la Figure III-18). On observe également le doublet à 565 et 602 cm⁻¹, comme dans le cas du composé massique. Aux teneurs inférieures, quel que soit l'HPA considéré, on observe un élargissement des raies vers 950 cm⁻¹ et une modification dans la région spectrale 500-600 cm⁻¹, laissant supposer la formation de AlMo₆. On peut penser qu'une dégradation totale a lieu à faible teneur en molybdène, et qu'elle n'est que partielle aux teneurs intermédiaires.

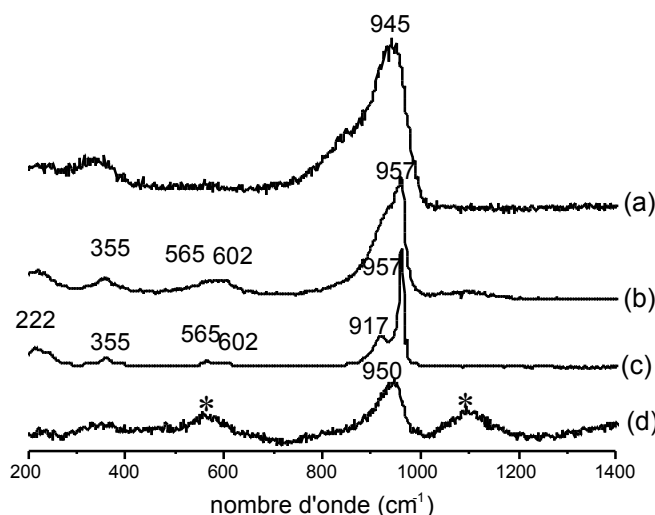


Figure III-18 : spectres Raman des précurseurs après séchage. (* : signal de l'alumine)
— (a) : 10CoMo₆Co S, (b) : 16Co₂Mo₁₀Co S, (c) : Co₂Mo₁₀(Co) massique, et (d) : 8Co₂Mo₁₀am S —

En résumé, à ce stade de l'étude, il semble que les espèces dont la concentration est suffisamment élevée pour les rendre peu sensibles à l'effet tampon du support sont conservées lors du séchage. La température de séchage (100°C) n'est en effet pas suffisamment élevée pour décomposer les HPA, qui ne sont dégradés qu'au delà de 150°C comme l'ont montré les résultats d'ATG. L'allure différente du spectre Raman des précurseurs à l'état humide peut s'expliquer par la solubilisation d'une faible partie du Mo sous forme de molybdates.

IV.2.2. Etude par SPX

Les précurseurs oxydes à l'état séché ont été analysés en spectroscopie SPX. Les photopics Co 2p_{3/2} de ces échantillons sont présentés Figure III-19. Les rapports atomiques N_{Co}/N_{Mo}, calculés à partir des intensités des photopics, sont rassemblés dans le tableau III-4. Ces valeurs sont comparées avec celles obtenues par analyse élémentaire.

Pour les solides déposés sur alumine, l'énergie de liaison du photopic Mo 3d_{5/2} est de $232,9 \pm 0,3$ eV. L'énergie de liaison du photopic Mo 3p_{5/2} est de $399,0 \pm 0,2$ eV. Ces énergies sont très proches de celles obtenues dans le cas des sels d'HPA massiques, et l'on ne note pas de différence nette entre les spectres obtenus avec les sels d'HPA supportés sur alumine et ceux des sels d'HPA massiques. Cependant, en ce qui concerne le pic Mo 3p, on n'observe plus l'épaule attribuée à N 1s. Nous avons vu que pour les composés massiques, sous ultra-vide, les ions NH₄⁺ avaient tendance à se transformer en ammoniac qui réduisait ensuite les ions Co³⁺. Le même phénomène peut expliquer la disparition du signal de l'azote ici.

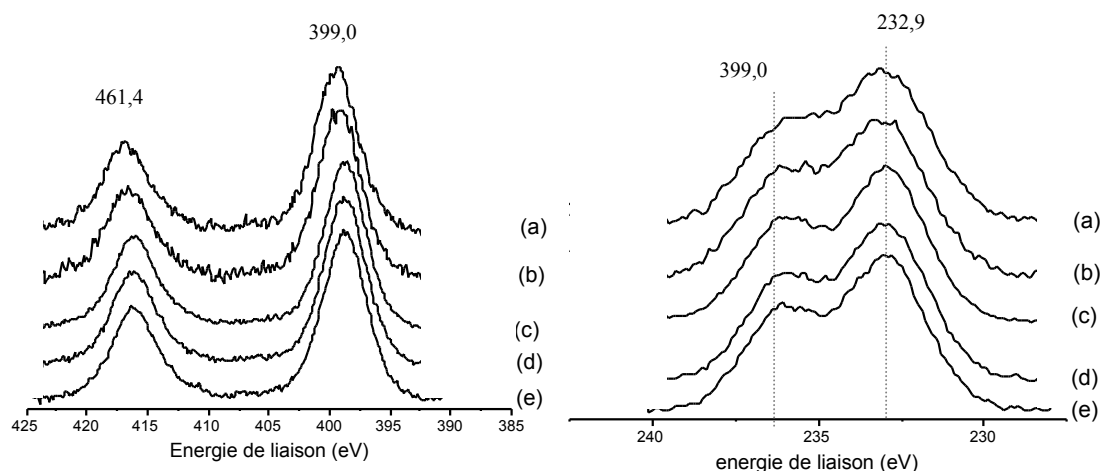


Figure III-19 : photopics Mo3p (à gauche) et Mo3d (à droite) des précurseurs après séchage. — a: 2AlMo₆Co S, b: 2CoMo₆am S, c: 16Co₂Mo₁₀Co S, d: 10CoMo₆Co S et e: 8Co₂Mo₁₀am S —

Si les photopics Mo 3p présentent une allure très similaire dans le cas des solides massiques et dans celui des précurseurs supportés sur alumine, en revanche, les spectres du cobalt diffèrent de ceux des HPC massiques. La valeur de l'énergie de liaison du photopic Co 2p_{3/2} est légèrement plus élevée pour les solides supportés ($782,0 \pm 0,3$ eV) que pour les sels des HPA massiques ($781,4 \pm 0,3$ eV). Il est très difficile d'apprécier la part de Co²⁺ et de Co³⁺ dans le photopic Co 2p_{3/2} par simple observation de la Figure III-20. Si le rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ (I_{sat} désignant l'intensité du pic satellite et I_{pp} celle du pic principal) du signal Co 2p_{3/2} indique uniquement la présence de Co²⁺ dans l'échantillon 2AlMo₆Co S, ce rapport apparaît quasiment identique dans le cas du solide 2CoMo₆am S, ce qui est en accord avec la décomposition du sel sur le support lors de l'étape de maturation. Ce rapport $I_{\text{sat}}/I_{\text{pp}}$ diminue pour les solides 16Co₂Mo₁₀Co S, 10CoMo₆Co S et 8Co₂Mo₁₀am S, attestant qu'une partie du cobalt se trouve toujours sous forme Co³⁺, même à la surface du précurseur. Enfin, les rapports Co/Mo obtenus par spectroscopie SPX sont plus élevés que les rapports Co/Mo nominaux, surtout dans le cas des sels d'ammonium, et plus particulièrement pour le solide à

base de CoMo₆(am), comme cela a déjà pu être observé sur certains catalyseurs classiques [16]. Nous pouvons noter que ce phénomène est moins important pour les sels CoMo₆(Co), Co₂Mo₁₀(am) et Co₂Mo₁₀(Co). Si les écarts relativement faibles entre les rapports Co/Mo peuvent être attribués à la précision de l'évaluation de la position, en revanche, les écarts importants, eux, sont caractéristiques d'une décomposition.

Tableau III-4: Résultats SPX pour les différents précurseurs oxydes à base d'HPA, après l'étape de séchage (énergie de liaison en eV, et rapports atomiques)

Echantillon	E(Co _{2p})	E(Mo _{3d})	E(Mo _{3p})	E(N _{1s})	N _{Co} /N _{Mo} par SPX	N _{Co} /N _{Mo} par analyse élémentaire	Raport I _{sat} /I _{pp}
2CoMo ₆ am S	782,2	232,2	399,0	401,6	0,33	0,15	0,74
2AlMo ₆ Co S	782,1	232,9	399,2	-	0,45	0,18	0,73
8Co ₂ Mo ₁₀ am S	782,0	233,2	398,9	402,1	0,31	0,22	0,59
10CoMo ₆ Co S	781,8	233,1	398,9	-	0,44	0,38	0,53
16Co ₂ Mo ₁₀ Co S	781,7	232,9	398,8	-	0,52	0,39	0,52

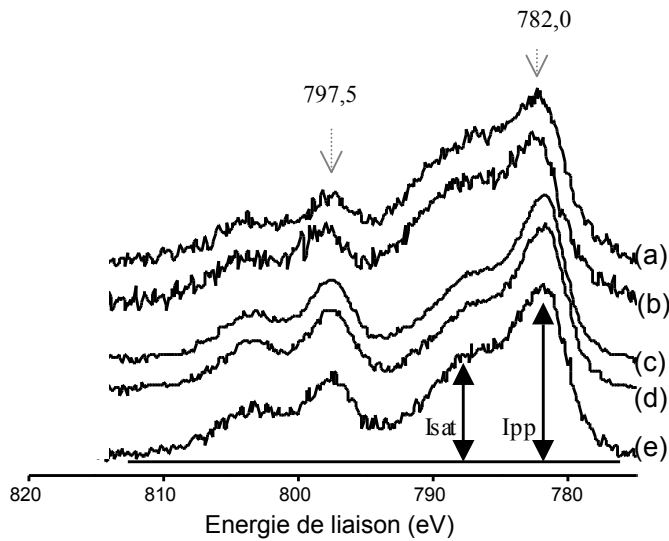


Figure III-20 : photocatalytic Co 2p des précurseurs après séchage.
— a : 2AlMo₆Co S, b : 2CoMo₆am S, c : 16Co₂Mo₁₀Co S, d : 9CoMo₆Co S et e : 8Co₂Mo₁₀am S —

IV.2.3. Etude par spectroscopie UV-visible

Nous avons étudié par réflectance diffuse les échantillons supportés sur alumine, après l'étape de séchage. Les spectres des précurseurs à base de CoMo₆(Co), Co₂Mo₁₀(Co), et Co₂Mo₁₀(am) à l'état séché présentent des bandes aux mêmes positions que celles des sels précurseurs massiques, témoignant de la conservation au moins partielle de ceux-ci lors de l'imprégnation et du séchage.

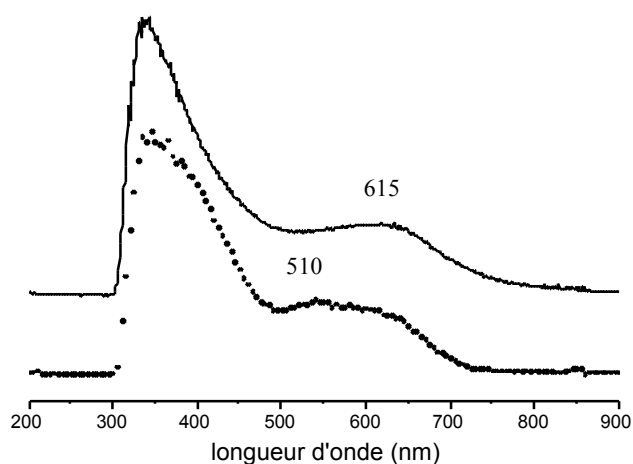


Figure III- 21 : spectres de réflectance diffuse du précurseur 7CoMo₆Co S (traits pleins) et du sel CoMo₆(Co) massique (pointillés)

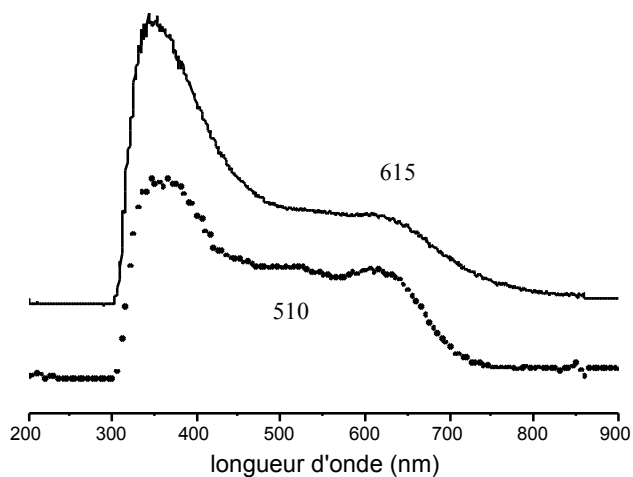


Figure III- 22 : spectres de réflectance diffuse du précurseur 16Co₂Mo₁₀Co S (traits pleins) et du sel Co₂Mo₁₀(Co) massique (pointillés)

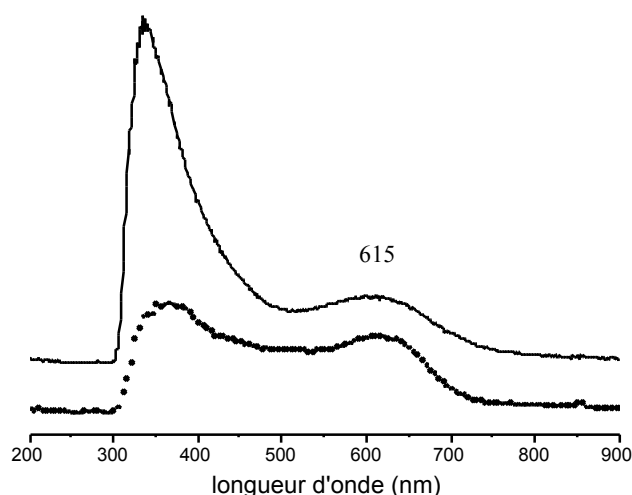


Figure III-23: spectres de réflectance diffuse du précurseur $8\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am S}$ (traits pleins) et du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ massif (pointillés)

Le spectre du précurseur à base de $\text{CoMo}_6(\text{am})$, lui, a une allure différente de celle du spectre de l'HPC massif dont il est issu. On n'observe plus les deux bandes distinctes à 615 et 410 nm, caractéristiques du Co^{3+} , mais il subsiste une bande vers 600 nm. Ainsi, la spectroscopie UV-visible ne permet pas de conclure avec certitude quant à la dégradation du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$.

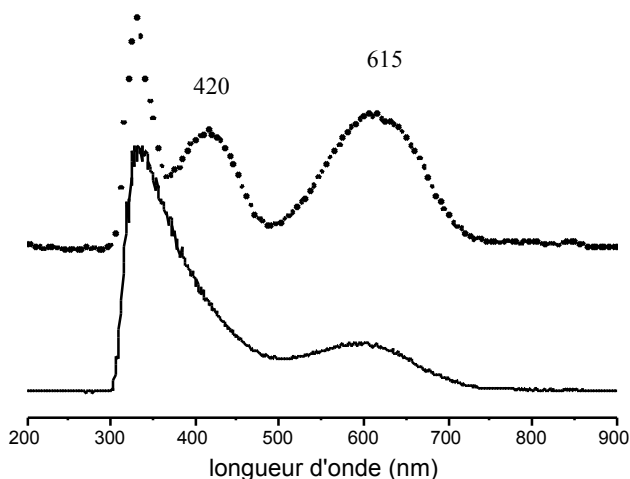


Figure III- 24 : spectres de réflectance diffuse du précurseur $2\text{CoMo}_6\text{am S}$ (traits pleins) et du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$ massif (pointillés)

Afin de compléter cette étude, nous avons procédé à des lavages des précurseurs catalytiques séchés. Pour cela, nous avons placé les échantillons dans des piluliers contenant

environ 5 mL d'eau, puis après agitation d'une quinzaine de minutes, nous avons analysé en spectroscopie UV-visible les solutions obtenues, après filtration.

On observe sur la Figure III-25 que le spectre des eaux de lavage du catalyseur 16Co₂Mo₁₀Co à l'état séché et celui de la solution du sel Co₂Mo₁₀(Co) ont une allure similaire. L'HPC Co₂Mo₁₀(Co), qui conserve sa structure jusqu'à l'étape de séchage, peut être extrait du support sans être détruit. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par l'analyse élémentaire, qui montre une légère diminution de la teneur en Mo des échantillons lavés, et une conservation du rapport Co/Mo. Il en est de même pour le composé Co₂Mo₁₀(am), qui, au vu des analyses par spectroscopie de réflectance diffuse, conserve sa structure à l'état séché sur le support et peut ensuite désorber sans être décomposé. Le tableau III-5 rassemble les résultats de l'analyse élémentaire effectuée sur les précurseurs à l'état séché (échantillons notés S), et sur les précurseurs séchés ayant subi un lavage (échantillons notés L).

Tableau III-5 : analyse élémentaire des précurseurs catalytiques après lavage

solide	%MoO ₃ massique	Rapport Co/Mo
7CoMo ₆ Co S	7,4	0,33
7CoMo ₆ Co L	6,6	0,31
8Co ₂ Mo ₁₀ am S	7,7	0,22
8Co ₂ Mo ₁₀ am L	6,9	0,20
7Co ₂ Mo ₁₀ Co S	6,9	0,47
7Co ₂ Mo ₁₀ Co L	7,0	0,44

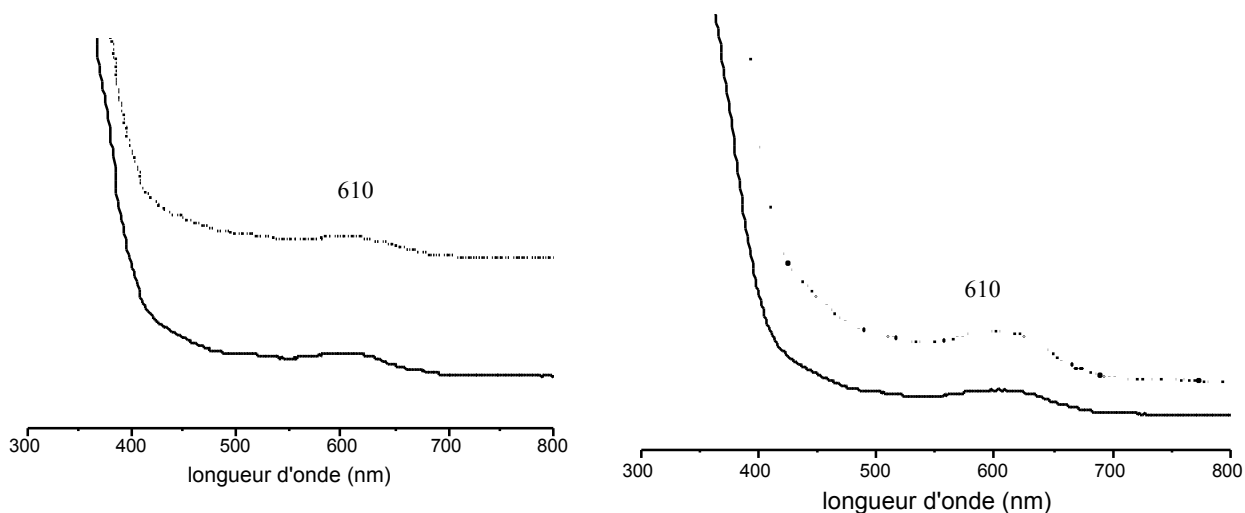


Figure III-25 : spectres UV des solutions des HPC (traits pleins) et des solutions de lavage des précurseurs (pointillés) (à gauche : Co₂Mo₁₀(Co) et solution de lavage de 16Co₂Mo₁₀Co S, et à droite : Co₂Mo₁₀(am) et solution de lavage de 8Co₂Mo₁₀am S)

Dans le cas du solide 7CoMo₆Co S, en revanche, le spectre UV des eaux de lavage du catalyseur à l'état séché diffère du spectre de la solution de CoMo₆(Co) (Figure III-26) : on n'observe que le signal du Co²⁺ dans les eaux de lavage du précurseur 7CoMo₆Co S. Ainsi, l'HPA CoMo₆ n'est pas totalement dégradé dès l'imprégnation, comme l'ont montré les spectres de réflectance diffuse sur le précurseur catalytique séché. Il ne peut néanmoins pas être extrait du support sans être détruit. Cela est sans doute dû à sa teneur assez faible, qui conduit à une faible concentration dans la solution de lavage.

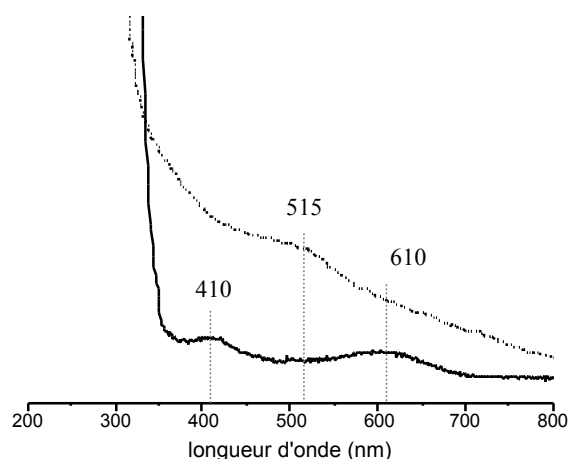


Figure III-26 : spectres UV d'une solution de CoMo₆(Co) (traits pleins) et de la solution de lavage du précurseur 7CoMo₆Co S (pointillés)

Pour les échantillons les plus faiblement chargés en molybdène, il n'a pas été possible d'effectuer des analyses des solutions de lavage par spectroscopie UV-visible car la concentration des espèces dans ces solutions était trop faible.

IV.2.4. Spectroscopie d'absorption X au seuil K du Co

Nous avons effectué une étude par EXAFS des précurseurs à l'état séché. Lors de l'étude des HPC non supportés, nous avons observé une grande similitude des signaux EXAFS de tous les composés au seuil K du Mo, alors que chacun d'entre eux possède une signature propre au seuil K du Co. Ainsi avons nous décidé de nous intéresser au seuil K du Co en ce qui concerne les précurseurs à l'état séché.

La Figure III-27 présente les spectres XANES au seuil K du Co des précurseurs à base de Co₂Mo₁₀(am) et de Co₂Mo₁₀(Co) et ceux des sels massiques dont ils sont issus. On

retrouve dans la forme du seuil d'absorption des précurseurs oxydes les composantes Co²⁺ et Co³⁺ des HPC à partir desquels ils sont préparés, c'est-à-dire uniquement du Co³⁺ pour le Co₂Mo₁₀(am) (maximum d'absorption à 7733 eV), et à la fois du Co³⁺ et du Co²⁺ (maximum d'absorption à 7725 eV) dans le cas du Co₂Mo₁₀(Co). La similitude des spectres des composés massiques et de ceux à l'état supporté sur l'alumine conforte le fait que ces deux espèces se conservent majoritairement jusqu'à l'état séché, comme nous l'avons suggéré lors des études par spectroscopie de réflectance diffuse et SPX. Le spectre XANES du précurseur conventionnel, Ref16CoMo_{0,5} S a également été reporté sur la figure III-27 à titre de comparaison. Le seuil d'absorption ne comporte qu'une seule composante, étroite, dont le maximum d'absorption à 7725 eV caractérise le cobalt Co²⁺ en environnement tétraédrique.

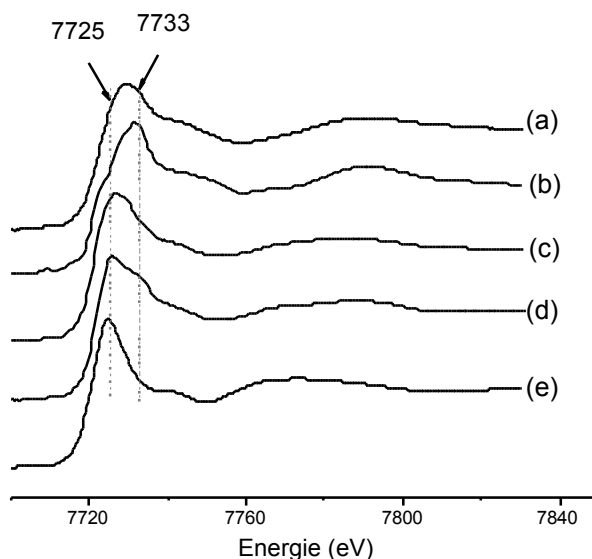


Figure III-27 : spectres XANES au seuil K du Co des précurseurs séchés et des sels massiques.

— a: 13Co₂Mo₁₀am S, b: Co₂Mo₁₀(am) massique, c: 16Co₂Mo₁₀Co S, d: Co₂Mo₁₀(Co) massique et e: Ref16CoMo_{0,5} S—

Les signaux EXAFS des précurseurs à base des sels d'ammonium ou de cobalt de l'HPA Co₂Mo₁₀ sont présentés figures III-28 et III-29, ainsi que leurs simulations à partir des caractéristiques structurales déduites de l'étude des monocristaux par diffraction de rayons X. Les signaux expérimentaux ont pu être affinés de manière satisfaisante. En effet, les nombres de voisins et les distances rassemblés dans les tableaux III-6 et III-7 correspondent à ceux des HPC massiques. En revanche, on note une augmentation du facteur de Debye-Waller, $\Delta\sigma$, pour les affinements des échantillons supportés par rapport à ceux des composés massiques. Le facteur de Debye-Waller est un terme qui prend en compte le désordre (variations

structurales, agitation thermique...), et son augmentation, qui intervient majoritairement aux plus grandes distances, s'explique par la dispersion des espèces sur le support, entraînant un désordre plus important.

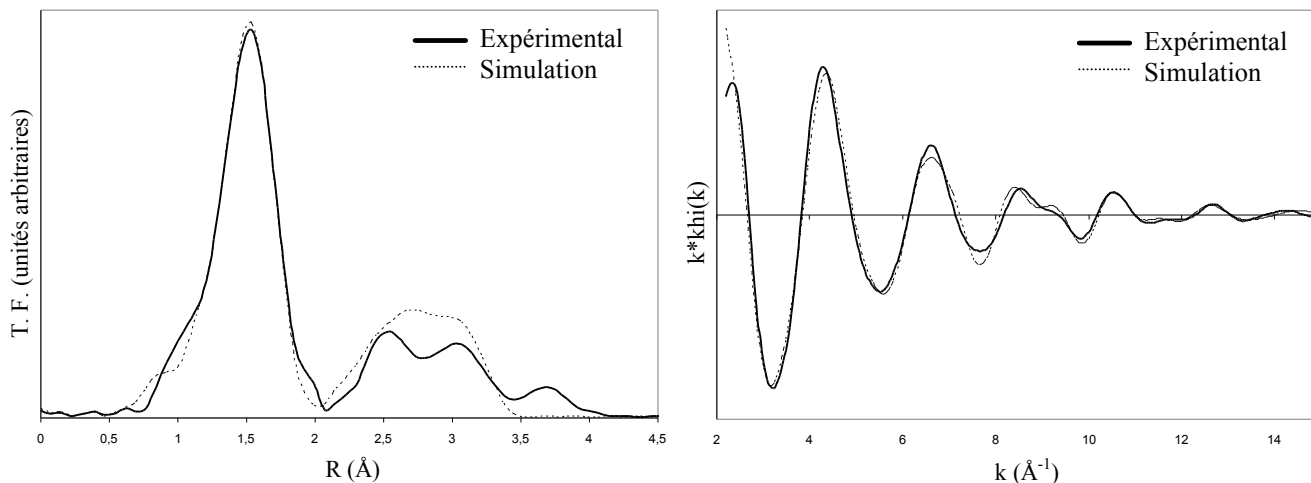


Figure III- 28 : affinement du signal EXAFS au seuil K du Co de $^{13}\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am S}$.
 A gauche : transformées de Fourier ($2,27\text{-}14,95\text{\AA}^{-1}$) du signal EXAFS expérimental et simulé avec les contributions FEFF du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ massique ; A droite : signal EXAFS filtré ($0,76\text{-}3,94\text{\AA}$) et signal simulé avec les contributions FEFF du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ massique

Tableau III-6 : Ajustements du signal EXAFS au seuil K du Co du précurseur $^{13}\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am S}$

	Co – O	Co – Co	Co – Mo (1)	Co - Mo (2)
N	5.99	1.00	2.38	4.90
R (Å)	1.90	2.81	3.01	3.29
?s (Å)	0.06	0.09	0.10	0.10
?E (eV)	-1.33			
résidu	0.029			

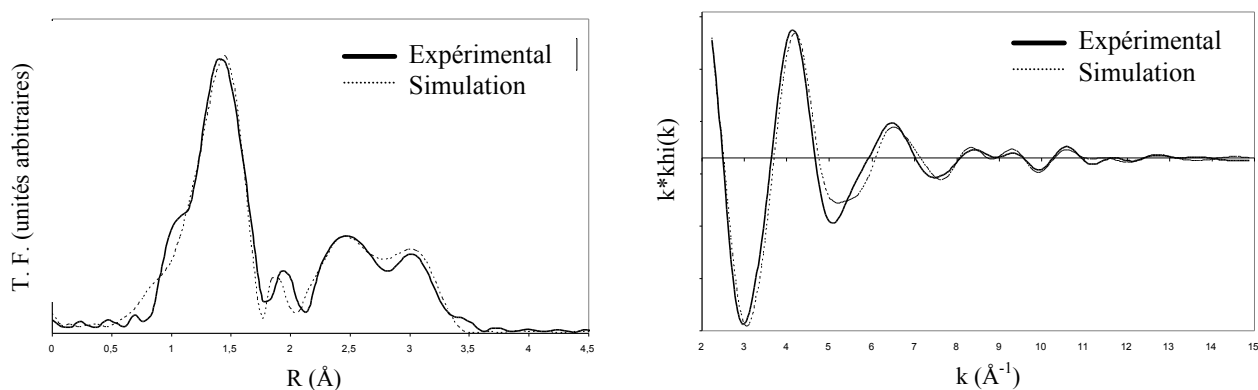


Figure III- 29 : affinement du signal EXAFS au seuil K du Co de $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co S}$.
 A gauche : transformées de Fourier ($2,27\text{-}14,95\text{\AA}^{-1}$) du signal EXAFS expérimental et simulé avec les contributions FEFF du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ massique ; A droite : signal EXAFS filtré ($0,79\text{-}3,45\text{\AA}$) et signal simulé avec les contributions FEFF du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ massique

Tableau III-7 : Ajustements du signal EXAFS au seuil K du Co du précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co S}$

	Co – O (1)	Co – O (2)	Co – Co	Co – Mo (1)	Co - Mo (2)
N	5.18	1.50	0.61	0.52	2.46
R (Å)	1.90	2.10	2.82	2.97	3.29
ΔR (Å)	0.08	0.07	0.09	0.10	0.10
ΔE (eV)	- 1.86				
résidu	0.023				

Le signal EXAFS du précurseur issu du sel $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, lui, a une allure différente de celle du sel massique. Ces différences sont confirmées par les transformées de Fourier (Figure III-30). En effet, le pic observé vers 3\AA dans le cas du sel $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ massique et traduisant la contribution Co-Mo a complètement disparu de l'échantillon supporté. Le signal EXAFS de l'échantillon $10\text{CoMo}_6\text{Co S}$ n'a donc pas pu être affiné à partir des données cristallographiques du sel $\text{CoMo}_6(\text{Co})$, ce qui prouve la perte de la structure hétéropolyanionique.

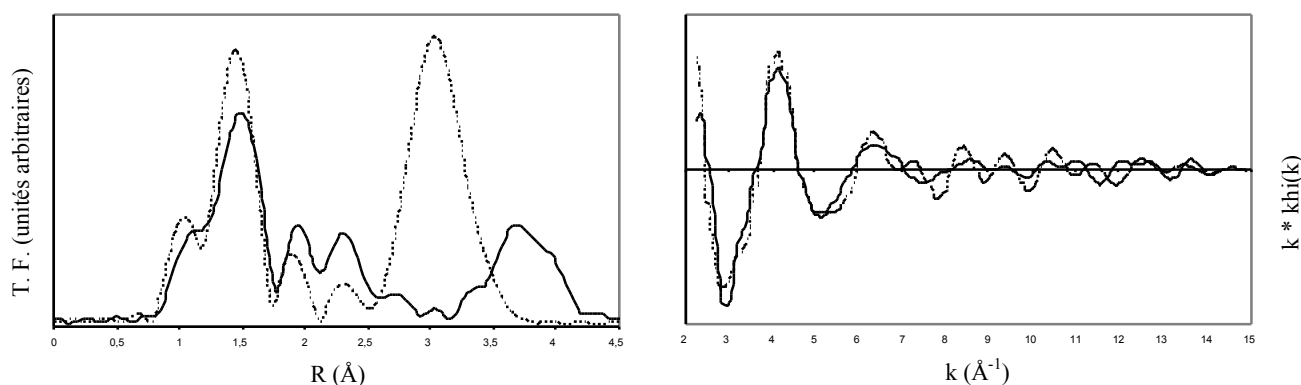


Figure III- 30 : EXAFS au seuil K du Co du précurseur 10CoMo₆Co S (trait plein) et du sel massique CoMo₆(Co) (pointillés).
 A gauche : transformée de Fourier (3,7-13,4Å⁻¹); A droite : signal EXAFS filtré (0,81-3,94 Å)

Cette étude par EXAFS nous a donc permis de lever l'incertitude qui subsistait à l'issue des études par spectroscopies Raman et UV-visible quant à la conservation des HPC. Nous savons désormais que le sel CoMo₆(Co) n'est pas préservé à l'état séché sur le support, alors que les sels Co₂Mo₁₀(am) et Co₂Mo₁₀(Co), eux, conservent leur structure intacte.

IV.2.5. Conclusions

Le tableau III-8 dresse le bilan des espèces mises en évidence sur les différents précurseurs à l'état séché, par les différentes techniques utilisées. Seuls les sels de l'HPA Co₂Mo₁₀ sont préservés sur le support à l'état séché.

Tableau III-8 : espèces détectées sur les précurseurs séchés, par différentes techniques

échantillon	Spectroscopie Raman	Spectroscopie UV-visible (solution de lavage)	Spectroscopie de réflectance diffuse	EXAFS
16Co ₂ Mo ₁₀ Co S	raie à 957 cm ⁻¹ : Co ₂ Mo ₁₀ Co	Co ²⁺ , Co ³⁺	Co ²⁺ , Co ³⁺	Co ₂ Mo ₁₀ (Co)
8Co ₂ Mo ₁₀ am S	raie large vers 950 cm ⁻¹	Co ³⁺	Co ³⁺	Co ₂ Mo ₁₀ (am)
10CoMo ₆ Co S	raie large vers 945 cm ⁻¹	Co ²⁺	Co ²⁺ , (Co ³⁺ ?)	pas d'affinement
2CoMo ₆ am S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	-	-	-
2AlMo ₆ Co S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	-	-	-

IV.3. Etude des précurseurs oxydes à l'état calciné

La dernière étape de préparation des précurseurs catalytiques à l'état oxyde consiste en une calcination sous flux d'oxygène, à 500°C. Lors de cette calcination, les HPC déposés sur l'alumine sont détruits. Les échantillons calcinés ont été transférés à l'air puis analysés par diverses techniques de caractérisations physico-chimiques afin de déterminer la nature de la phase cobalto-molybdate ainsi obtenue.

Lors de l'étude des précurseurs catalytiques CoMo classiques, nous avons observé par spectroscopie Raman des oxydes massifs : MoO₃ et CoMoO₄ sur les échantillons à forte teneur en molybdène (spectres b et c sur la figure II-31). Seul le sel de cobalt Co₂Mo₁₀(Co) est suffisamment soluble pour permettre la préparation d'échantillons fortement chargés en molybdène. Contrairement à celui des précurseurs oxydes classiques, le spectre Raman d'un échantillon à base de Co₂Mo₁₀(Co) ne présente pas les raies des oxydes MoO₃ ni CoMoO₄, mais celles d'une phase polymolybdate de type AlMo₆ bien dispersée (spectre a sur la figure III-31). En revanche, on n'observe plus les raies caractéristiques de l'HPC initial, qui a été décomposé pendant la calcination.

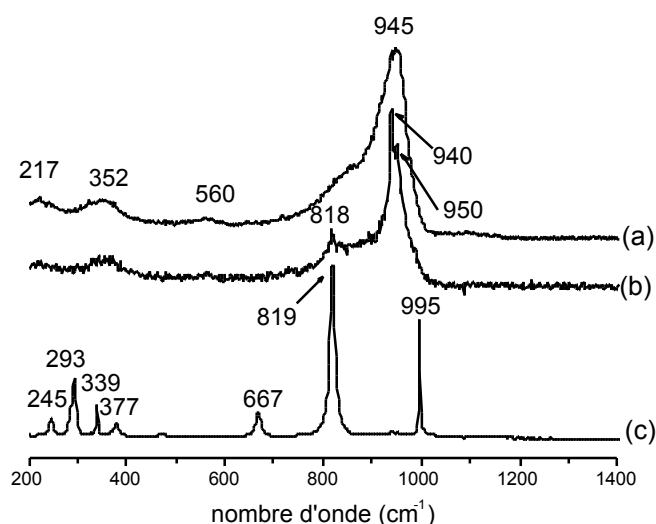


Figure III-31: Spectre Raman des précurseurs oxydes calcinés sous O₂ et transférés à l'air.
— a : 16Co₂Mo₁₀Co C, b et c : Ref16CoMo_{0,5} (grains différents) —

Les spectres de réflectance diffuse du précurseur oxyde à base de Co₂Mo₁₀(Co) après calcination, et de l'oxyde CoAl₂O₄ sont présentés Figure III-32. Ces deux spectres sont semblables et présentent une bande d'absorption large, à trois composantes, à 538, 580 et 637

nm. Ce triplet, caractéristique du Co²⁺ tétraédrique, est identique à celui observé dans le cas des précurseurs oxydes CoMo classiques. Il n'est cependant pas possible de quantifier la part de cobalt sous cette forme car ces bandes UV sont intenses même si la proportion de cette espèce n'est pas majoritaire.

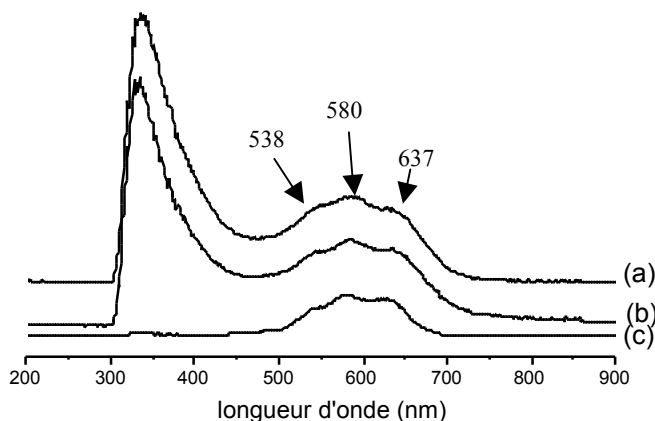


Figure III-32 : spectres SRD des précurseurs oxydes calcinés sous O₂ et transférés à l'air
— a : 10Co₂Mo₁₀Co C, b : ref8CoMo_{0,5} C, et c : oxyde CoAl₂O₄ —

D'autre part, les signaux EXAFS au seuil k du Co des différents précurseurs à base d'HPC après calcination (non représentés ici) sont identiques à ceux des précurseurs conventionnels CoMo/Al₂O₃ (figure III-13). Ils mettent en évidence la coexistence d'espèces Co²⁺ en sites tétraédriques et octaédriques sur ces solides, mais ils n'ont pas pu être affinés à cause de l'hétérogénéité des entités.

IV.4. Conclusion

Nous avons montré que les HPC n'ont pas tous le même comportement lors de leur imprégnation sur l'alumine pour obtenir des précurseurs catalytiques. La combinaison de plusieurs techniques d'analyses physico-chimiques s'est avérée nécessaire pour suivre l'évolution des sels d'HPA au cours de la genèse de ces précurseurs oxydes. Tout d'abord, la solubilité du sel varie selon sa nature, ce qui impose les teneurs métalliques sur les catalyseurs.

En ce qui concerne l'espèce d'Anderson CoMo₆, son sel d'ammonium est détruit dès la phase d'imprégnation car sa faible teneur le rend très sensible à l'effet tampon de l'alumine. Le sel de cobalt de cet HPA, CoMo₆(Co), lui, est plus soluble. Cependant, il ne semble conserver que partiellement sa structure après les étapes de maturation et de séchage.

Les sels Co₂Mo₁₀(am) et Co₂Mo₁₀(Co), quant à eux, conservent leur structure après imprégnation sur le support, y compris après l'étape de séchage. Cette plus grande stabilité de l'espèce dimérique Co₂Mo₁₀ que celle des composés à structure d'Anderson peut s'expliquer à la fois par la teneur plus élevée et surtout par la structure du composé elle-même. En effet, le sel Co₂Mo₁₀(am) permet la préparation d'un solide à teneur en molybdène comparable à celle de l'échantillon obtenu à partir de CoMo₆(Co), qui, lui, est décomposé.

V. Précurseurs oxydes à base d'hétéropolycomposés obtenus par préparation directe

Les préparations de précurseurs oxydes à base d'HPC que nous avons étudiées dans la partie IV nécessitent de nombreuses étapes, elles sont longues et mettent en œuvre des échanges ioniques qui ne sont pas toujours faciles à effectuer de manière totale. En revanche, nous avons mis au point une méthode de préparation plus directe des sels de cobalt des HPA qui simplifie la préparation de ces précurseurs. Pour des raisons de confidentialité, ces préparations ne seront pas développées ici.

VI. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons étudié les précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃ préparés de manière conventionnelle à partir d'HMA et de nitrate de cobalt, d'une part, et des précurseurs innovants dont les solutions d'imprégnation sont constituées de sels d'ammonium ou de cobalt d'HPA molybdocobaltates, d'autre part. Nous avons suivi l'évolution de la nature des espèces présentes sur ces solides aux différents stades de leur élaboration par plusieurs techniques spectroscopiques de caractérisation.

Sur les précurseurs oxydes conventionnels CoMo/Al₂O₃, malgré une hétérogénéité des espèces présentes sur le support, il se forme des espèces du type Anderson AlMo₆ comme cela avait été observé dans le cas des échantillons Mo/Al₂O₃ [1, 2]. Une phase molybdocobaltique oxyhydroxylée est également détectée sur certains échantillons à l'état séché. En ce qui concerne les précurseurs oxydes à base d'HPC, seuls ceux obtenus à partir de Co₂Mo₁₀(Co) et de Co₂Mo₁₀(am) conservent intégralement leur structure à l'état supporté, y compris après l'étape de séchage. Les autres HPC sont détruits après imprégnation sur l'alumine et conduisent à des solides semblables à ceux préparés de manière conventionnelle.

Les étapes de calcination et de transfert à l'air ont un effet nivelant et amènent à l'obtention de phases molybdocobaltates relativement hétérogènes dans lesquelles le

molybdène se trouve sous la forme de polymolybdates du type AlMo₆ plus ou moins bien dispersés. Quelle que soit la préparation le cobalt apparaît sous forme de Co²⁺ en environnement tétraédrique et octaédrique, la détermination de la proportion de ces deux types de cobalt étant difficile à réaliser. Si l'on retrouve les mêmes espèces sur les précurseurs oxydes obtenus avec les deux méthodes de préparation (conventionnelle ou à partir d'HPC), il est en revanche difficile d'estimer la proportion respective de chacune des espèces présentes à la surface du support. Simplement, après calcination, il n'est pas observé d'oxydes massiques (MoO₃, CoMoO₄) sur les précurseurs à base d'HPC même à teneur élevée en molybdène, contrairement aux précurseurs conventionnels.

Le précurseur oxyde est constitué d'un mélange d'espèces dans lesquelles l'interaction entre le molybdène et le promoteur n'est pas clairement définie. A la suite de ces études, il semble donc que l'intérêt principal des HPC soit de permettre une bonne dispersion des espèces Co et Mo en évitant la formation des oxydes MoO₃ et CoMoO₄, qui sont des phases non sulfurables.

Références bibliographiques

1. X. Carrier, J. F. Lambert and M. Che, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10137-10146 (1997).
2. L. Le Bihan, et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **94**, 7, 937-940 (1998).
3. X. Carrier, Thèse, Paris VI (1998).
4. X. Carrier, J. F. Lambert and M. Che, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130**, 1049 (2000).
5. G. Plazenet, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (2001).
6. S. Kasztelan, et al., *Appl. Catal.*, **7**, 91-112 (1983).
7. J.-B. d'Espinose de la Caillerie, M. Kermarec and O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 46, 11471-11481 (1995).
8. J. L. Paulhiac, and O. Clause, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 24, 11602-11603 (1993).
9. J., G. Perez-Ramirez, Mul and J. A. Moulijn, *Vib. Spectr.*, **27**, 75-88 (2001).
10. J., G. Perez-Ramirez, Mul, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, *J. Mater. Chem.*, **11**, 3, 821-830 (2001).
11. J.-B. d'Espinose de la Caillerie, and O. Clause, *11th international congress on catalysis. 40th anniversary, Studies in Surface Science*, **101**, 1321-1330, (1996).
12. F. Leroux, E. M. Moujahid, C. Taviot-Gueho and J. P. Besse, *Solide State Sc.*, **3**, 81-92 (2001).
13. J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis and A. Lycourghiotis, *J. Phys. Chem.*, **107**, 8, 1804-1813 (2003).
14. A. A. Verbeckmoes, B. M. Weckhuysen and R. A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Materials*, **22**, 165-178 (1998).
15. J., G. Perez-Ramirez, Mul, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, *Materials Research Bulletin*, **36**, 1767-1775 (2001).
16. P. Blanchard, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995).
17. J. H. Ashley, and P. C. H. Mitchell, *J. Chem. Soc. A.*, 2821 (1968).
18. E. Payen, J. Grimblot and S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6642 (1987).
19. L. Le Bihan, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et technologies de Lille (1997).

Chapitre IV :

Les phases actives

I. Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X	128
I.1. Etude des catalyseurs sulfurés	128
I.2. Etude de la genèse des phases actives	133
II. Etude par METHR	135
III. Tests catalytiques en HDS du thiophène	138
III.1. Tests d'HDS du thiophène réalisés après calcination des précurseurs oxydes à 500°C sous O ₂	138
III.2. Etude de l'effet de la calcination sur les performances catalytiques en HDS du thiophène	143
IV. Conclusion	146
Références bibliographiques	148

Dans cette partie, nous nous intéressons à la phase active des catalyseurs, c'est à dire la phase sulfurée. De manière classique, les catalyseurs à l'état oxyde sont sulfurés sous un mélange de H₂S-H₂ à 10% H₂S, à 400°C pendant 2 heures, avec une montée en température de 360°C par heure, sous un débit de gaz de 6 L/h.

I. Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

I.1. Etudes des catalyseurs sulfurés

Nous ne considérons que les catalyseurs à base de l'HPA Co₂Mo₁₀ car ils présentent des rapports Co/Mo plus élevés que l'espèce d'Anderson CoMo₆ et ils permettent l'obtention d'échantillons à plus forte teneur en molybdène. Nous avons choisi de travailler avec un catalyseur dont la teneur en molybdène est de 13% en poids de MoO₃ afin de s'affranchir du risque de précipitation qui pourrait survenir à plus haute teneur. A titre de comparaison, nous étudions également plusieurs échantillons préparés de manière conventionnelle avec de l'HMA et/ou du Co(NO₃)₂, ainsi qu'un échantillon à base de Co/Al₂O₃, noté Ref3Co et un échantillon non promu Mo/Al₂O₃, noté Ref8Mo. Nous nous sommes intéressés aux photopics Co_{2p} et Mo_{3d}, pour chaque échantillon, à l'état oxyde (après calcination) et à l'état sulfuré, sans remise à l'air. Les échantillons à l'état sulfuré sont notés avec le suffixe -S400, et ceux à l'état oxyde -Ox. Nous avons calculé pour chaque échantillon les différences d'énergies de liaison des photopics Co_{2p}-Mo_{3d} et Co_{2p}-S_{2p}. L'ensemble des valeurs caractéristiques des différents échantillons, à l'état oxyde et après sulfuration, sont regroupées dans le tableau IV-1. La Figure IV-1 présente les photopics Co_{2p} et Mo_{3d} de deux échantillons, l'un à base d'HPC, 13Co₂Mo₁₀Co, et l'autre préparé de manière conventionnelle, Ref13CoMo_{0,5}.

Pour tous les échantillons à l'état oxyde, l'énergie de liaison du photopic Co_{2p} est de 781,9 ± 0,4 eV, caractéristique d'un Co²⁺ en environnement tétraédrique. Le photopic Mo_{3d} a une énergie de liaison de 233,0 ± 0,2 eV. La différence d'énergie de liaison E (Co_{2p})-E (Mo_{3d}) vaut 548,9 ± 0,2 eV pour les oxydes. Du point de vue de la SPX, qualitativement, nous n'observons donc aucun changement significatif du degré d'oxydation ni de l'environnement du cobalt et du molybdène, quel que soit l'échantillon.

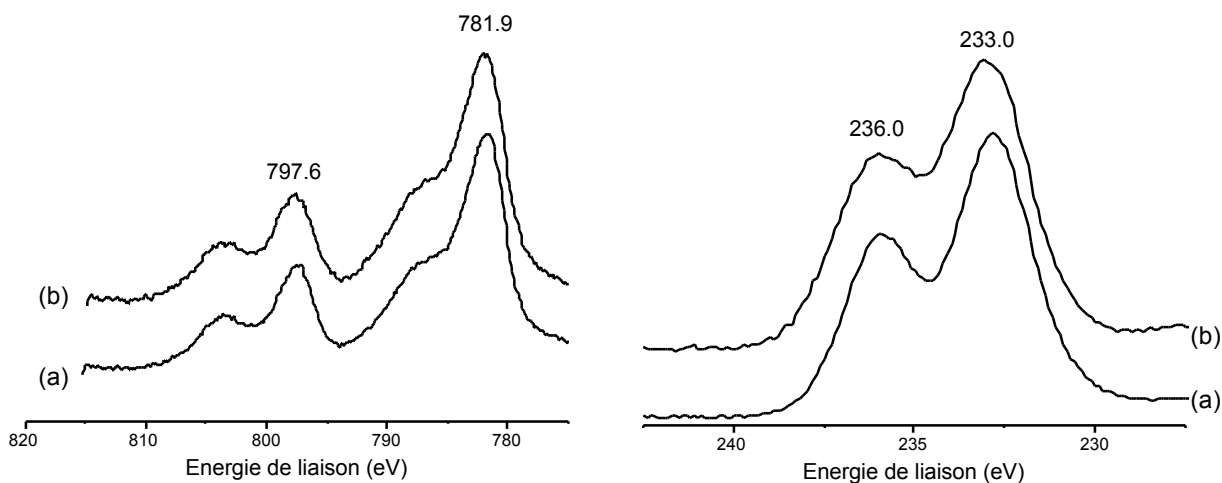


Figure IV-1 : photopics Co_{2p} (à gauche) et Mo_{3d} (à droite) des précurseurs oxydes
— a : 13Co₂Mo₁₀Co, et b : Ref13CoMo_{0,5}—

En ce qui concerne les sulfures, les différences d'énergie de liaison E (Co_{2p})-E (Mo_{3d}) et E (Co_{2p})-E (S_{2p}) sont respectivement de $550,0 \pm 0,3$ eV et $616,7 \pm 0,2$ eV, que les catalyseurs soient préparés de manière conventionnelle ou à partir de Co₂Mo₁₀(Co). D'après Tøpsøe et al, elles correspondent à une phase mixte CoMoS [1]. La forme du pic Co_{2p}, qui a une seule composante, assez étroite, à 779 eV environ, confirme la formation de cette phase mixte CoMoS. On observe d'ailleurs que pour l'échantillon Ref 3Co, ne contenant pas de molybdène, la différence d'énergie E Co_{2p}-E S_{2p} est plus faible (616,4 eV), et l'allure du pic est différente (Figure IV-2). Dans le cas du catalyseur Ref 3Co, le cobalt n'est pas en position de décoration des feuillets de MoS₂ mais sous la forme de Co₉S₈. Nous avons tenté, par des essais de décomposition du pic Co 2p en phases CoMoS et Co₉S₈, d'évaluer la proportion de phase CoMoS dans les catalyseurs, puisque celle-ci pourrait être en relation directe, par le biais du nombre de sites actifs promus présents sur le catalyseur, avec les performances du solide en HDS. Cependant, même une analyse fine du pic Co 2p n'a pas permis de différencier les catalyseurs à base d'HPC des catalyseurs CoMo/Al₂O₃ conventionnels.

De la même manière que pour le cobalt, le photopic Mo_{3d} est semblable pour tous les échantillons (Figure IV-2).

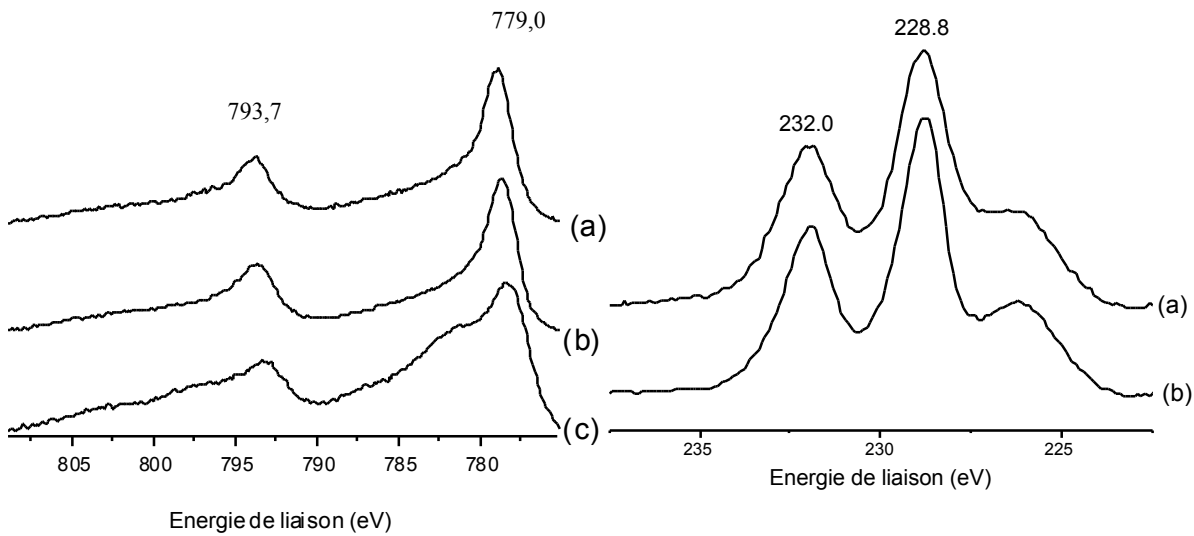


Figure IV-2 : : photopics Co2p (à gauche) et Mo3d (à droite) des catalyseurs sulfurés.
 — a : 13Co₂Mo₁₀Co, et b : Ref13CoMo_{0.5}, c : Ref3Co —

Pour résumer, les échantillons préparés à partir d'HPC ou de manière classique présentent des caractéristiques SPX très similaires, aussi bien à l'état oxyde qu'après sulfuration, en accord avec les résultats précédents. Nous avons représenté sur les Figures IV-3a et IV-3b les rapports des intensités des pics Mo_{3d}/Al_{2p} en fonction des teneurs en molybdène afin d'évaluer la dispersion, pour les précurseurs oxydes et les catalyseurs à l'état sulfuré. Le modèle de bonne dispersion de Kerkhof et Moulijn a également été représenté sur ces graphes par une droite en traits pleins [2]. Le calcul des rapports des intensités I(Mo_{3d})/I(Al_{2p}) ne fait pas apparaître de différence très marquée entre les différents modes de préparation des catalyseurs. On observe une dispersion relativement bonne du molybdène pour tous les catalyseurs. On peut noter que pour tous les échantillons, les rapports I(Mo_{3d})/I(Al_{2p}) varient peu en passant de l'état oxyde à l'état sulfuré. Néanmoins, pour les préparations à base d'HPC, les rapports I(Mo_{3d})/I(Al_{2p}) ont tendance à diminuer après la sulfuration. Seul l'échantillon B s'éloigne de la droite du modèle de Kerkhof et Moulijn.

En ce qui concerne le cobalt, les courbes représentant I(Co_{2p})/I(Al_{2p}) en fonction des teneurs en cobalt font apparaître une tendance identique pour tous les échantillons étudiés, à l'exception du catalyseur 13Co₂Mo₁₀Co qui est très éloigné des autres points (point B). La droite théorique se situe en dessous des points expérimentaux, ce qui est généralement

observé pour les catalyseurs CoMo/Al₂O₃, où la proportion de Co est souvent surestimée par l'analyse par SPX [3].

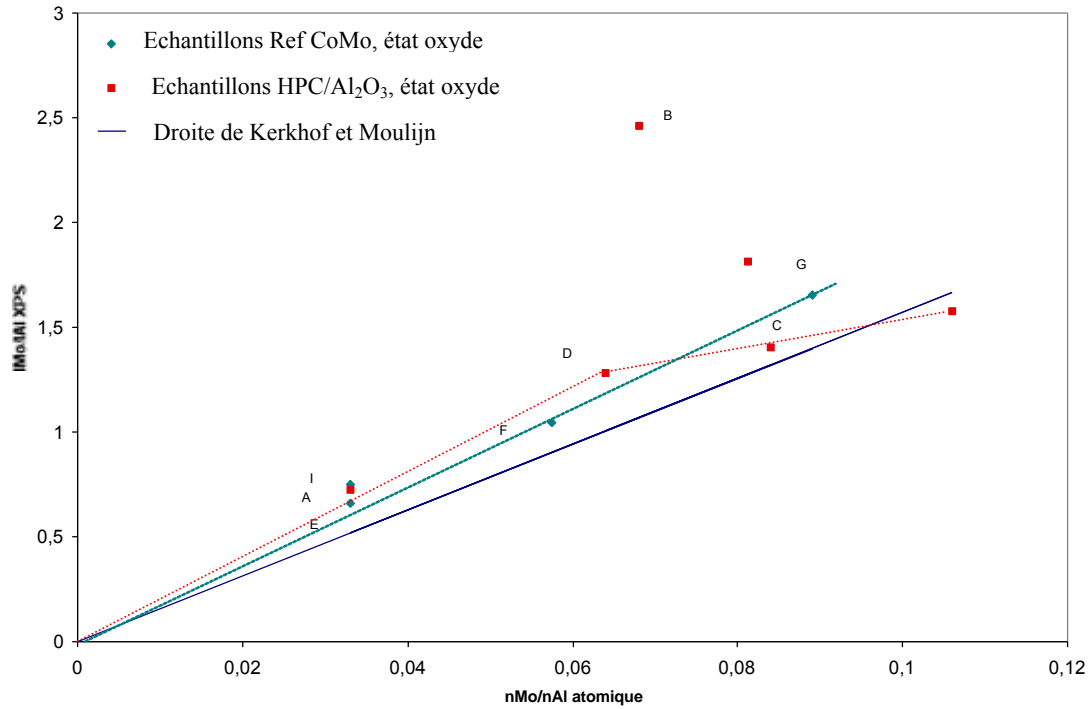


Figure IV-3a : dispersion du molybdène dans les différents précurseurs oxydes

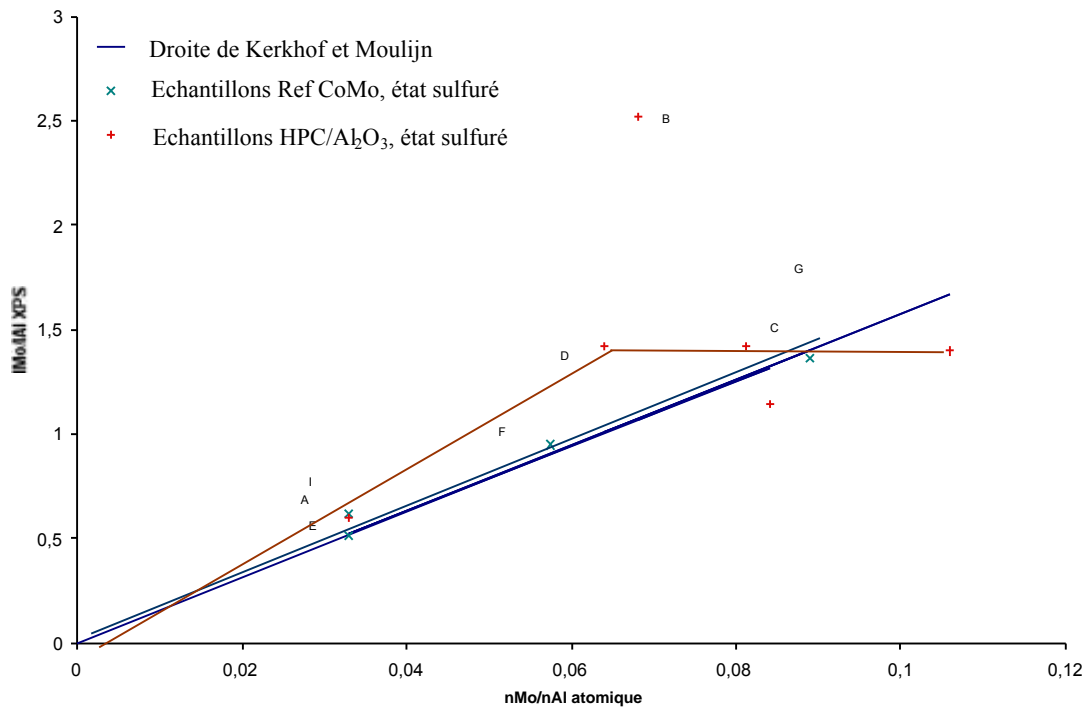


Figure IV-3b : dispersion du molybdène dans les phases sulfurées des différents catalyseurs

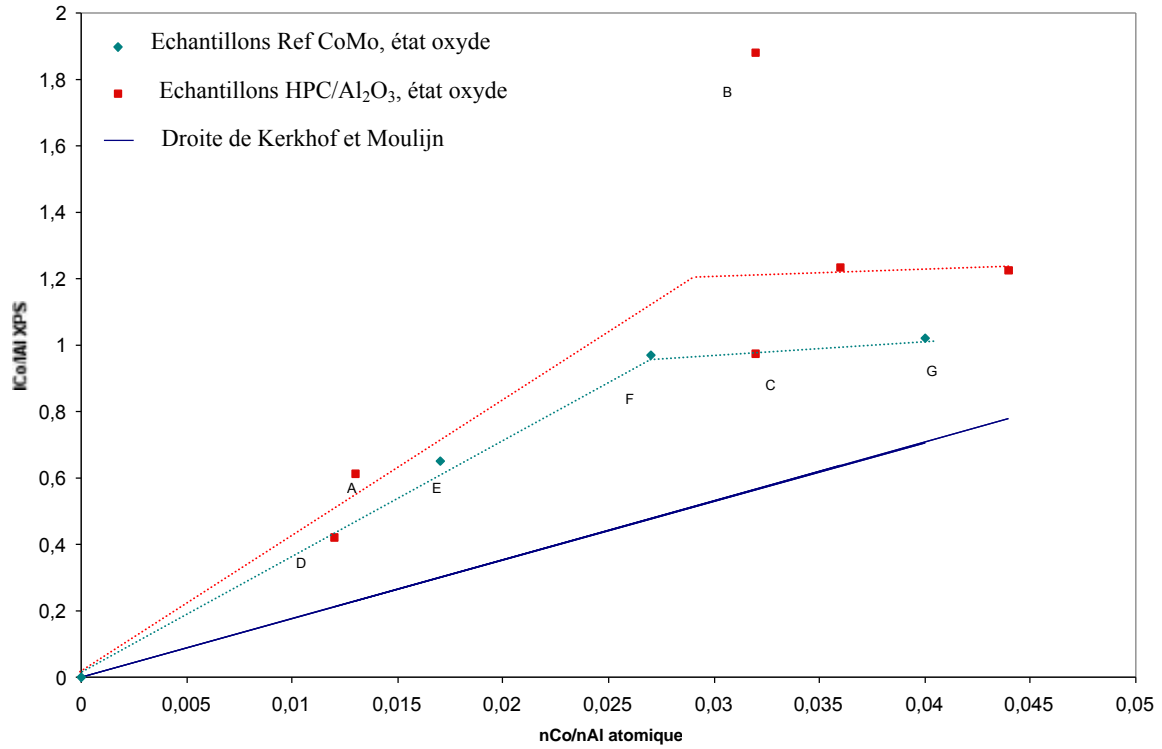


Figure IV-4a: dispersion du cobalt dans les différents précurseurs oxydes

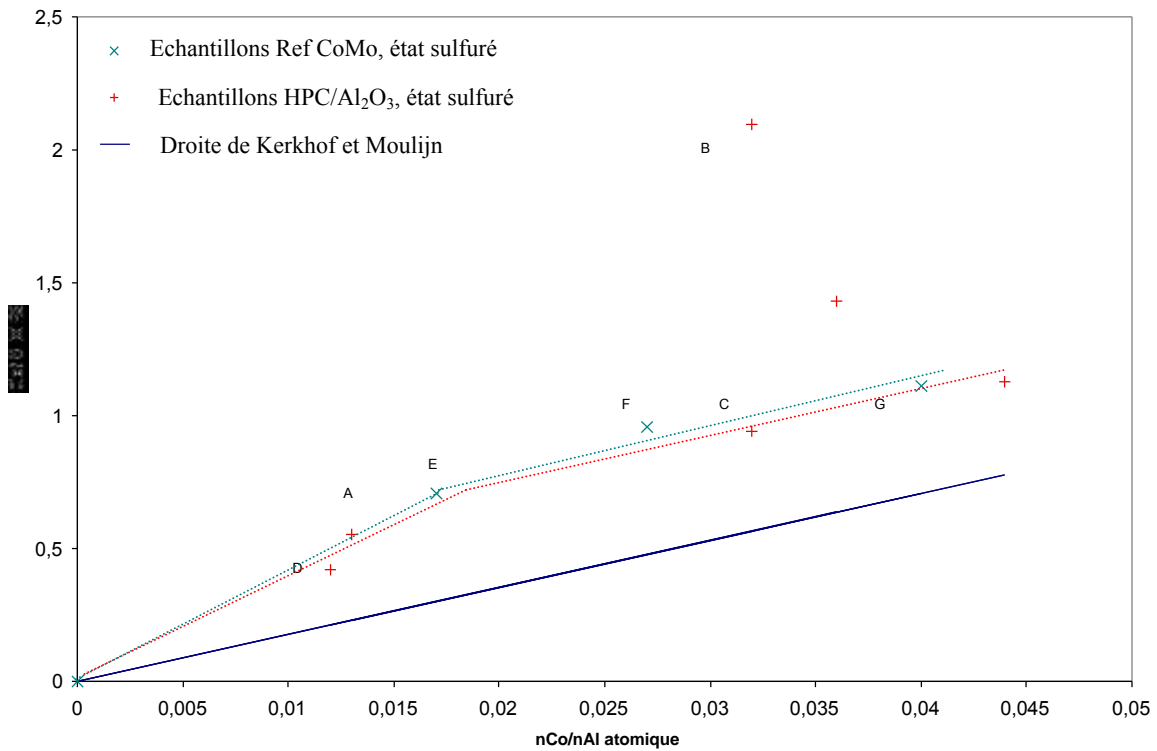


Figure IV-4b dispersion du cobalt dans les phases sulfurées des différents catalyseurs

Tableau IV-1 : suivi par SPX de l'évolution des précurseurs catalytiques après la sulfuration

échantillon		E Co2p	E Mo3d	E S2p	IMo/IAI	ICo/IAI	IS/IAI
7Co ₂ Mo ₁₀ Co-Ox	A	782,0	233,1	-	0,73	0,61	-
13Co ₂ Mo ₁₀ Co-Ox	B	781,5	232,8	-	2,46	1,88	-
16Co ₂ Mo ₁₀ Co-Ox	C	782,0	233,1	-	1,40	0,98	-
14Co ₂ Mo ₁₀ am-Ox	D	782,0	233,1	-	1,28	0,42	-
Ref8CoMo _{0,5} -Ox	E	782,1	233,1	-	0,75	0,65	-
Ref13CoMo _{0,5} -Ox	F	782,0	233,0	-	1,05	0,97	-
Ref16CoMo _{0,5} -Ox	G	781,9	232,8	-	1,37	1,02	-
Ref3Co-Ox	H	781,7	-	-	-	0,85	-
Ref8Mo-Ox	I	-	233,1	-	0,66	-	-
7Co ₂ Mo ₁₀ Co-S400	A	779,1	228,9	162,4	0,60	0,55	0,39
13Co ₂ Mo ₁₀ Co-S400	B	778,7	228,9	161,8	2,52	2,10	0,91
16Co ₂ Mo ₁₀ Co-S400	C	779,0	228,9	162,3	1,14	0,94	0,47
14Co ₂ Mo ₁₀ am-S400	D	778,9	229,0	162,6	1,42	0,42	0,60
Ref8CoMo _{0,5} -S400	E	779,0	228,7	162,3	0,62	0,71	0,41
Ref13CoMo _{0,5} -S400	F	778,9	229,6	162,0	0,95	0,96	0,46
Ref16CoMo _{0,5} -S400	G	778,8	228,6	161,9	1,37	1,11	0,57
Ref3Co-S400	H	778,4	-	162,0	-	0,69	0,10
Ref8Mo-S400	I	-	229,1	162,5	0,511	-	0,26

I.2. Etude de la genèse des phases actives

Nous avons effectué une étude plus détaillée de la sulfuration de deux précurseurs catalytiques, l'un à base de l'HPC Co₂Mo₁₀(Co) noté 13Co₂Mo₁₀Co, et l'autre préparé de manière conventionnelle à partir de HMA et de Co(NO₃)₂, noté Ref13CoMo_{0,5}. Afin de suivre l'évolution des espèces lors de la sulfuration, nous avons réalisé des sulfurations dans différentes conditions puis analysé chaque échantillon par SPX, sans remise à l'air. La rampe de montée en température est de 360°C/h dans tous les cas. Le tableau IV-2 présente les résultats obtenus pour les différentes conditions de sulfuration employées.

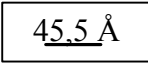
Tableau IV-2 : Etude par SPX de la sulfuration des catalyseurs $13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ et $\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}$

Nomenclature des échantillons	Température de sulfuration et durée du palier	$E_{\text{Co}_{2p}}$ (eV)	$E_{\text{Mo}_{3d}}$ (eV)	$E_{\text{S}_{2p}}$ (eV)	$I_{\text{Mo}}/I_{\text{Al}}$	$I_{\text{Co}}/I_{\text{Al}}$	$I_{\text{S}}/I_{\text{Al}}$
$13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co-Ox}$	Etat oxyde	781,5	232,8	-	2,46	1,88	-
$13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co-S50}$	50°C, 1 h	778,9	232,5	162,2	1,36	1,58	0,34
$13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co-S110}$	110°C, 3 h	779,0	232,4	162,5	1,57	1,52	0,53
$13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co-S220a}$	220°C, 1 h	779,0	228,7	162,7	1,55	1,51	0,83
$13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co-S220b}$	220°C, 3 h	778,6	228,9	162,1	1,52	1,81	0,53
$13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co-S350}$	350°C, 3 h	778,9	228,9	161,9	1,54	1,87	0,63
$13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co-S400}$	400°C, 2 h	778,7	228,9	161,8	2,52	2,10	0,91
$\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}\text{-Ox}$	Etat oxyde	782,0	233,0	-	1,05	0,97	-
$\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}\text{-S50}$	50°C, 1 h	779,3	232,8	162,7	1,03	0,95	0,29
$\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}\text{-S110}$	110°C, 3 h	779,4	232,4	162,9	1,01	0,91	0,50
$\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}\text{-S220a}$	220°C, 1 h	778,7	228,5	161,7	0,98	0,90	0,31
$\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}\text{-S220b}$	220°C, 3 h	778,9	228,6	161,8	1,01	0,86	0,30
$\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}\text{-S350}$	350°C, 3 h	779,1	228,8	161,8	0,97	0,82	0,45
$\text{Ref}13\text{CoMo}_{0,5}\text{-S400}$	400°C, 2 h	778,9	229,6	162,0	0,95	0,96	0,46

On observe un déplacement progressif des énergies de liaison caractéristiques de l'état oxyde vers des énergies caractéristiques d'un état complètement sulfuré, respectivement de 781,5 à 778,9 eV pour le Co_{2p} , et de 232,8 à 228,9 eV pour le Mo_{3d} . Dès que l'échantillon est placé en présence d' H_2S , même à basse température (50°C), le cobalt et le molybdène changent d'état et l'on se rapproche peu à peu des énergies caractéristiques d'un environnement sulfuré. Cependant, la sulfuration n'est complète qu'au delà de 350°C, température pour laquelle les différences d'énergie de liaison $E(\text{Co}_{2p})-E(\text{Mo}_{3d})$ et $E(\text{Co}_{2p})-E(\text{S}_{2p})$ sont respectivement de 550,0 et 617,0 eV. Afin d'être certain de sulfurer complètement les catalyseurs, nous avons choisi de réaliser des sulfurations à 400°C pendant 2h lors de la réalisation des tests d'activité catalytique. Nous n'avons pas noté de différences dans la sulfuration des catalyseurs à base d'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ par rapport aux catalyseurs conventionnels. Il n'est pas possible de confronter ces observations à celles de van Veen et al., qui ont noté un retard dans la sulfuration du cobalt par rapport à celle du molybdène lors de l'utilisation d'agents complexants comme l'EDTA ou l'acide nitrilotriacétique, uniquement dans le cas où le précurseur oxyde n'était pas calciné mais seulement séché [4, 5]. Il serait nécessaire de réaliser une étude complémentaire en comparant la sulfuration des catalyseurs à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ et ceux préparés de manière classique, sans calcination préalable à la sulfuration.

II. Etude par METHR

Nous avons étudié par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) des échantillons sulfurés, à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, dont la teneur en molybdène est de 10 et 16% de MoO_3 , et un échantillon préparé de manière conventionnelle, à 16% de MoO_3 . Les échantillons ont été sulfurés avant analyse et déposés sur grille de carbone rapidement, en évitant une remise à l'air trop longue. Des clichés représentatifs de chaque échantillon sont présentés Figures IV-5 et IV-6.



45.5 Å

Figure IV-5 : cliché de microscopie METHR de l'échantillon Ref16CoMo_{0,5} à l'état sulfuré.

Sur l'échantillon préparé de manière conventionnelle, on observe sur certains clichés des pavés d'oxyde MoO_3 massique, témoins d'une mauvaise dispersion (Figure IV-5). Ces pavés sont mal sulfurés et ne présentent les franges caractéristiques de MoS_2 que sur leur pourtour. Au contraire, lors des préparations à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, même à teneur élevée en molybdène, on ne remarque pas d'oxyde massique, mais des feuillets bien dispersés (Figure IV-6). Il serait intéressant de compléter cette étude par des mesures en microscopie analytique, de manière à quantifier la proportion d'oxydes MoO_3 .

50,7 Å

QuickTime™ et un décompresseur
Photo - JPEG sont requis pour visualiser
cette image.

Figure IV-6 : cliché de microscopie METHR de l'échantillon $16Co_2Mo_{10}Co$ à l'état sulfuré.

Une analyse statistique a permis la détermination de la longueur des feuillets et de leur empilement moyen par cristallite. Les résultats sont représentés Figures IV-7, IV-8 et IV-9. En ce qui concerne la préparation conventionnelle (Figure IV-7), la longueur moyenne des feuillets est de 32,8 Å, et l'empilement moyen est de 1,8 feuillet par cristallite, ce qui est d'ailleurs généralement observé [6, 7]. Même s'ils sont en proportion assez faible, on observe cependant des cristallites de plus de 50 Å, relativement empilés (3 ou 4 feuillets).

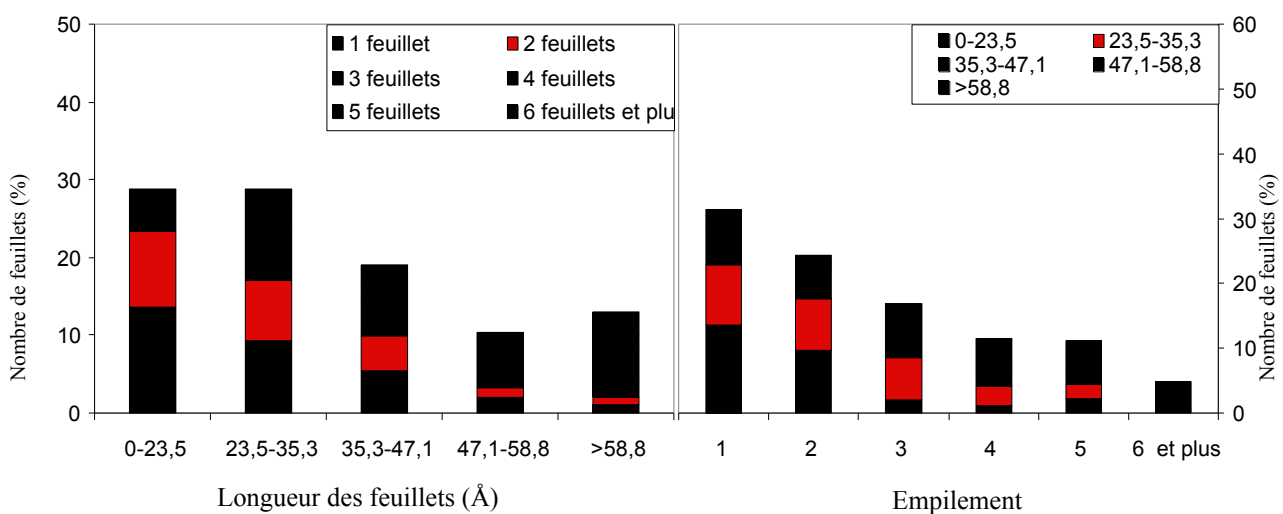


Figure IV-7 : répartition des feuillets de MoS_2 pour le catalyseur Ref16CoMo_{0,5}

Les analyses des catalyseurs à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, en revanche, font apparaître une répartition différente des cristallites de MoS_2 , quelle que soit la teneur en molybdène. (Figures IV-8 et IV-9). La longueur moyenne des cristallites est de 28 Å, légèrement plus faible que celle des catalyseurs classiques. Leur empilement, lui, est sensiblement le même : 1,6 feuillet par cristallite. On observe très peu de feuillets de plus de 40 Å, et ceux-ci sont peu empilés (1 à 2 feuillets par cristallites).

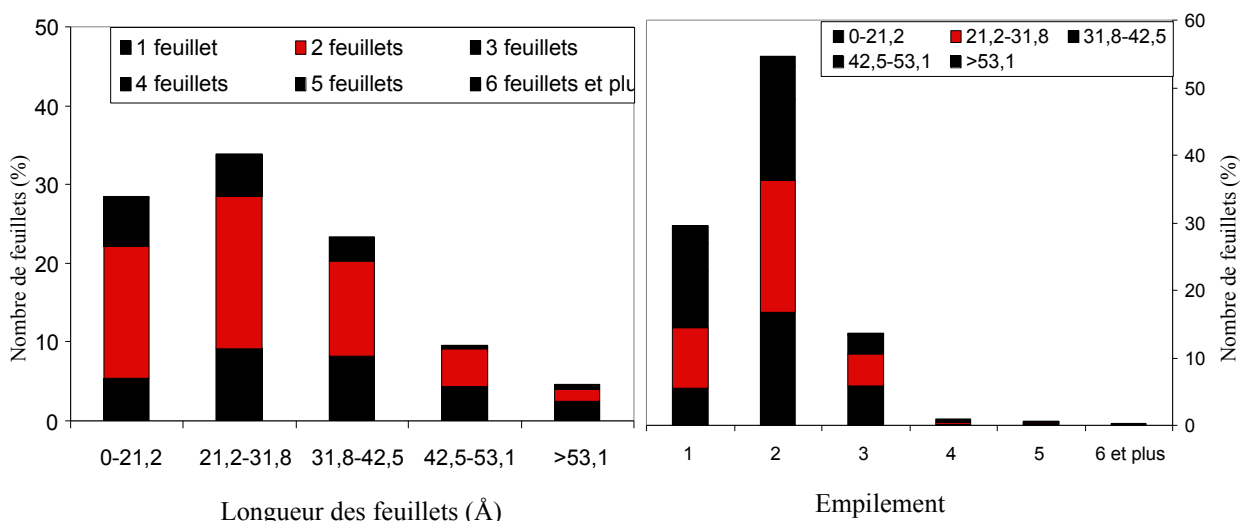


Figure IV-8 : répartition des feuillets de MoS_2 pour le catalyseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$

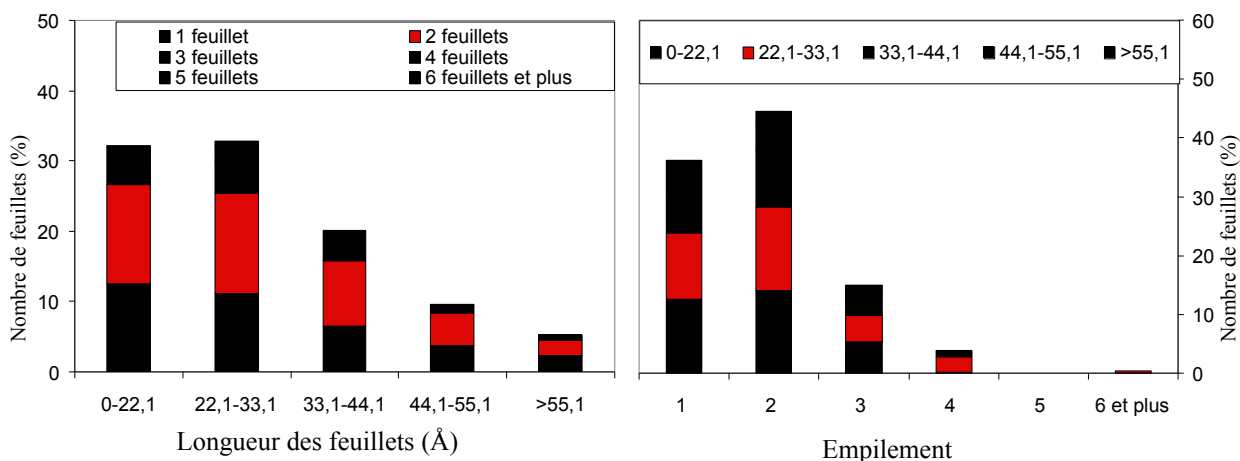


Figure IV-9 : répartition des feuillets de MoS_2 pour le catalyseur $10\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$

Ainsi, la microscopie électronique met en évidence une majorité de cristallites à 2 feuillets, plutôt assez courts, dans les échantillons préparés à partir de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, alors que les catalyseurs conventionnels présentent majoritairement des feuillets non empilés. En

revanche, la longueur des feuillettes, elle, est sensiblement la même dans les deux cas, avec une majorité de cristallites de longueur inférieure à 35 Å.

III. Tests catalytiques en HDS du thiophène

Les charges traitées en hydrotraitement sont constituées de molécules soufrées plus ou moins complexes. L'étude des catalyseurs sur charge réelle de type gazole est difficile du fait de la multitude de réactions ayant lieu et des problèmes de compétition d'adsorption entre les constituants. Ainsi, les vitesses de réactions d'HDS sont fortement diminuées par les traces de composés azotés basiques contenus dans la charge [8]. D'autre part, l'encombrement stérique des composés les plus réfractaires, comme les alkyl-dibenzothiophènes, est généralement avancé comme paramètre limitant l'HDS profonde [9]. L'évaluation des performances des catalyseurs nécessite alors l'utilisation de molécules modèles afin de distinguer rapidement sur une molécule simple les propriétés d'un catalyseur. Le thiophène est la molécule modèle la plus simple, qui, même si elle n'est pas représentative de la charge réelle, permet de caractériser les phases actives en HDS. L'activité des catalyseurs est donc mesurée au moyen d'un test thiophène, dont le principe est résumé en annexe C.

III.1. Tests d'HDS du thiophène réalisés après calcination des précurseurs oxydes à 500°C sous O₂

Les catalyseurs qui ont été testés sont des sels d'ammonium ou de cobalt d'HPA CoMo₆ ou Co₂Mo₁₀ supportés sur alumine. Ils sont tous actifs en hydrodésulfuration du thiophène. Leur activité a été comparée à celle de catalyseurs de référence de teneurs en Co et Mo équivalentes.

Rappelons que la teneur maximale en molybdène pour un catalyseur donné est fixée par la solubilité du sel à température ambiante, et que le rapport Co/Mo est fixé par la nature du sel. Pour permettre une comparaison, deux séries de catalyseurs ont été testées : des solides chargés à 8% ou 16% en poids de MoO₃ (Figures IV-10 et IV-11), puis dans un second temps, une étude à teneur variable en molybdène a été réalisée pour les catalyseurs préparés à partir du sel Co₂Mo₁₀(Co) (Figure IV-12).

Les résultats du test d'hydrodésulfuration du thiophène pour les différents catalyseurs préparés sont rassemblés dans le tableau IV-3. Les précurseurs oxydes ont été calcinés sous oxygène à 500°C puis transférés à l'air avant d'être introduits dans le réacteur.

Tableau IV-3 : résultats des tests d'HDS du thiophène pour différents catalyseurs

		%MoO ₃	Rapport Co/Mo	Conversion du thiophène (%)
A	Ref8CoMo _{0,3}	8	0,3	15
B	Ref8CoMo _{0,5}	8	0,5	22
C	Ref10CoMo _{0,5}	10	0,5	30
D	Ref13CoMo _{0,5}	13	0,5	27
E	Ref16CoMo _{0,3}	16	0,3	19
F	Ref16CoMo _{0,5}	16	0,5	22
G	Ref16CoMo _{0,7}	16	0,7	19
H	8Co ₂ Mo ₁₀ am	8	0,2	13
I	6Co ₂ Mo ₁₀ Co	6	0,5	27
J	9Co ₂ Mo ₁₀ Co	9	0,5	35
K	13Co ₂ Mo ₁₀ Co	13	0,5	42
L	16Co ₂ Mo ₁₀ Co	16	0,5	38
M	9CoMo ₆ Co	9	0,4	22
N	16Co ₂ Mo ₁₀ (Ni)	16	Co/Mo=0,2 Ni/Mo=0,3	32
O	Ref16NiCoMo	16	Co/Mo=0,4 Ni/Mo=0,1	27

Si l'on s'intéresse tout d'abord aux catalyseurs faiblement chargés en molybdène (8%MoO₃), on observe que tous les catalyseurs à base d'HPC ont des activités supérieures à celles des composés de référence, l'écart augmentant avec la valeur des rapports Co/Mo (échantillons H, M et J). Ainsi, on note une amélioration de plus de 50% de la conversion du catalyseur à base de Co₂Mo₁₀(Co) (référence J) par rapport à un catalyseur classique à même rapport Co/Mo (référence B). Si l'on cherche à relier les performances catalytiques de ces échantillons à base d'HPC aux espèces présentes dans les solutions d'imprégnation, il apparaît que le solide J, le plus actif, est constitué de Co₂Mo₁₀(Co) et ne comporte aucun ion étranger NO₃⁻ ou NH₄⁺.

Pour conclure, à faible teneur en molybdène, il semble que l'effet promoteur du cobalt soit optimal lorsqu'il est introduit dans une structure hétéropolyanionique et lorsqu'il n'y a ni anion NO₃⁻ ni cation NH₄⁺ dans la solution d'imprégnation, et ce d'autant plus que le rapport Co/Mo augmente. Il est difficile à ce stade de distinguer l'effet de la structure hétéropolyanionique de celui de l'absence d'ion étranger.

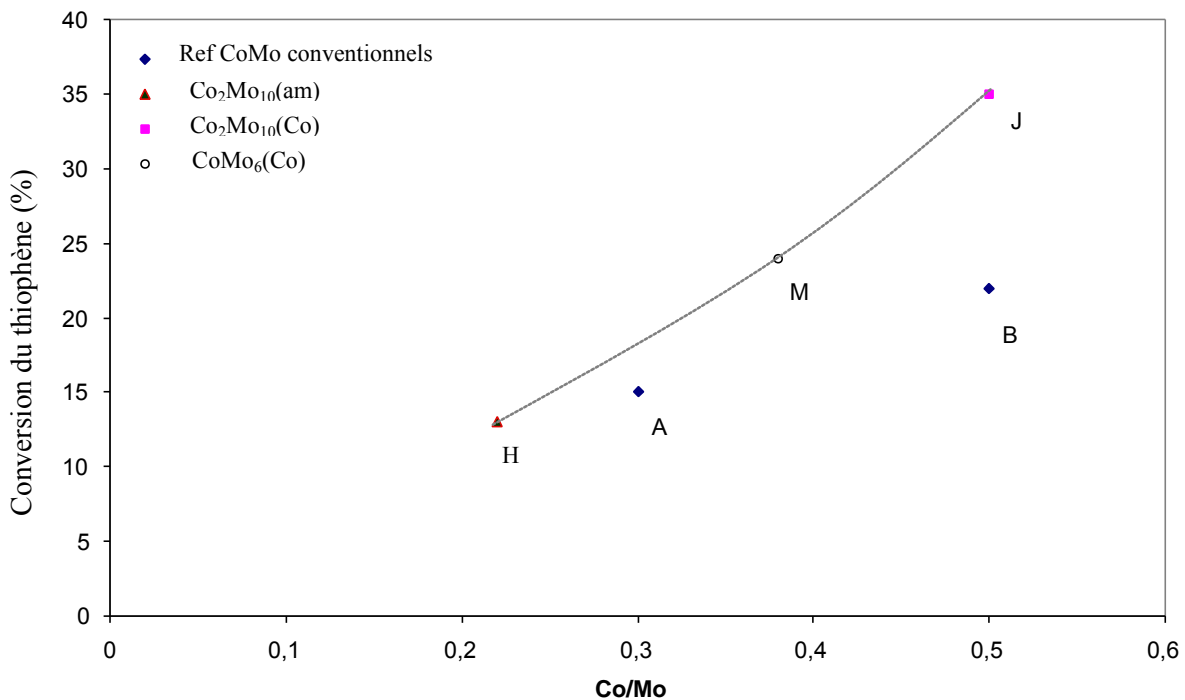


Figure IV-10 : comparaison des résultats obtenus en HDS du thiophène avec différents catalyseurs, à faible teneur en molybdène (environ 8%MoO₃)

La Figure IV-11 rassemble les résultats des tests d'hydrodésulfuration du thiophène pour divers échantillons à teneur élevée en molybdène (16%MoO₃), avec des rapports Co/Mo variables. De la même manière qu'avec les échantillons faiblement chargés en molybdène, le catalyseur le plus actif est l'échantillon noté L, préparé à partir de Co₂Mo₁₀(Co). Le gain observé dans la conversion du thiophène par rapport à un catalyseur conventionnel à même rapport Co/Mo est de plus de 70% (échantillon noté F). En outre, pour les catalyseurs conventionnels, on observe une courbe en forme de cloche montrant une activité optimale pour un rapport Co/Mo=0,5, en accord avec les données de la littérature [10, 11].

Par ailleurs, nous avons testé en HDS du thiophène deux catalyseurs trimétalliques NiCoMo/Al₂O₃, l'un à base d'HPC, l'autre préparé de manière conventionnelle. Le catalyseur à base de Co₂Mo₁₀(Ni) (noté N) présente des performances supérieures de 20% environ à celles du catalyseur conventionnel RefNiCoMo de même rapport (Co+Ni)/Mo (noté O). De manière générale, les catalyseurs NiMo/Al₂O₃ sont, de par leur fonction plus hydrogénante, plus actifs que les catalyseurs CoMo/Al₂O₃ conventionnels, mais il est difficile d'obtenir de bons résultats catalytiques avec des systèmes CoNiMo/Al₂O₃. En effet, il a été montré qu'un catalyseur CoNiMo préparé par imprégnations successives de Mo, Co et Ni a une activité en HDS deux fois plus faible qu'un échantillon obtenu par mélange mécanique de catalyseurs

CoMo/Al₂O₃ et NiMo/Al₂O₃ [12]. D'autre part, des études concernant l'HDS du dibenzothiophène ont mis en évidence une activité améliorée lors de l'ajout de nickel sur des catalyseurs CoMo/Al₂O₃ alors que l'ajout de cobalt sur des catalyseurs NiMo/Al₂O₃ conduisait à une diminution de leur activité [13]. Il semble donc difficile de bien maîtriser la préparation de ces catalyseurs trimétalliques, et les HPC mixtes à base de Co, Ni et Mo apparaissent comme un moyen prometteur de préparer des catalyseurs du type CoNiMo/Al₂O₃. Enfin, si l'on compare les activités des catalyseurs préparés à partir des sels de l'HPA Co₂Mo₁₀, on note une activité plus faible pour le solide à base de Co₂Mo₁₀(Ni) que celle du solide préparé à partir de Co₂Mo₁₀(Co). Dans le cas des catalyseurs conventionnels, au contraire, il est généralement observé une activité des NiCoMo supérieure à celle des CoMo [3]. Cette observation semble indiquer que le promoteur, lorsqu'il est en position de contre ion, a un effet moindre que lorsqu'il est intégré dans la structure HPA.

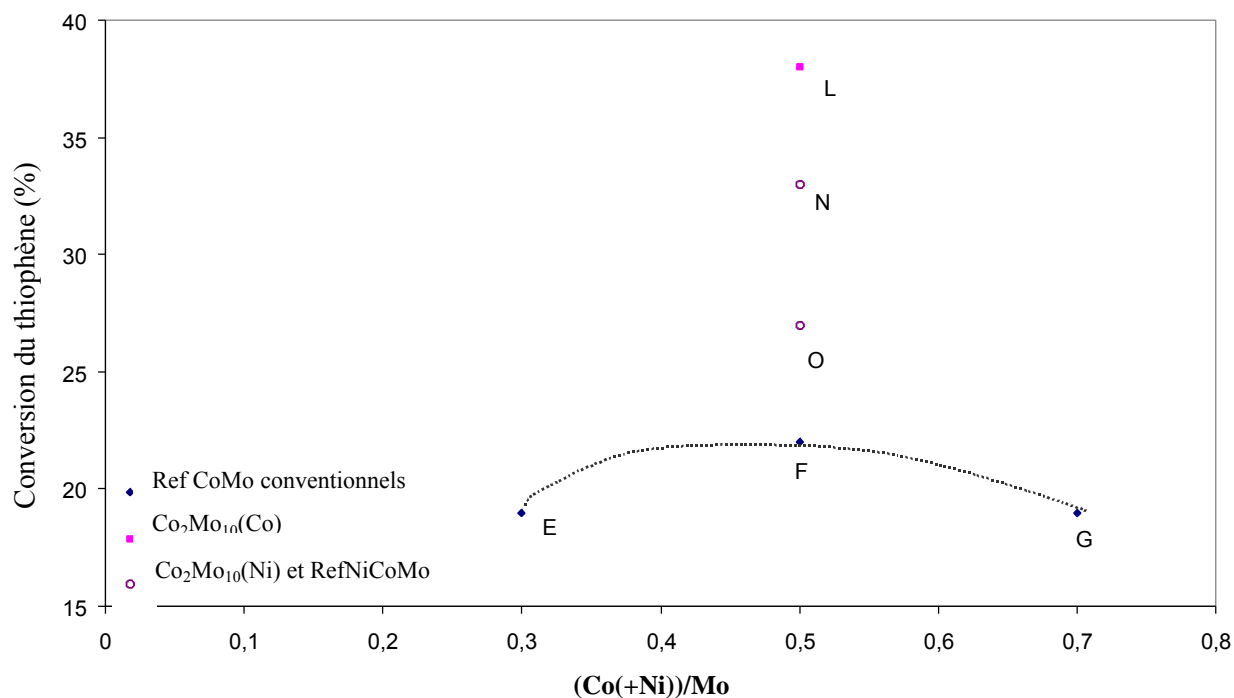


Figure IV-11 : comparaison des résultats obtenus en HDS du thiophène avec différents catalyseurs, à forte teneur en molybdène (environ 16%MoO₃)

La Figure IV-12 rassemble les résultats obtenus lors des tests d'HDS du thiophène pour différents catalyseurs à teneur variable en molybdène et dont le rapport Co/Mo vaut 0,5. On peut distinguer trois zones dans la Figure IV-12.

Pour des teneurs en molybdène inférieures à 8 à 10% en poids de MoO_3 (zone A), on observe un gain d'activité de 17% environ entre les solides préparés de manière conventionnelle et ceux à base d'HPC. Dans cette zone, quel que soit le précurseur utilisé, l'activité augmente avec la teneur en molybdène. Les analyses effectuées sur les précurseurs oxydes à l'état calciné ont mis en évidence une phase polymolybdate identique pour les deux types de préparation. Un meilleur effet promoteur du cobalt dans les solides à base d'HPC est ainsi mis en évidence dans cette zone.

Pour des teneurs en molybdène intermédiaires (zone B, entre 10 et 13 % en poids de MoO_3 environ), la conversion des catalyseurs conventionnels chute, alors que celle des catalyseurs à base d'HPC continue à croître linéairement avec la teneur en molybdène. Cette observation confirme la difficulté à charger en métaux de façon optimale les catalyseurs préparés de manière conventionnelle [14, 15]. Les nouvelles préparations à base d'HPC conduisent, en plus d'un effet promoteur du cobalt optimisé, à une meilleure dispersion du molybdène, comme l'ont montré les études par spectroscopie Raman et par microscopie MET.

Enfin, pour les plus fortes teneurs en molybdène (zone C, au delà de 13% en poids de MoO_3), la conversion diminue pour les deux types de préparation. Dans le cas des catalyseurs conventionnels, cette baisse d'activité s'explique par la mauvaise dispersion déjà observée dans la zone B. En revanche, en ce qui concerne les catalyseurs à base d'HPC, ni la microscopie ni la spectroscopie Raman n'ont mis en évidence la présence d'oxydes du type MoO_3 ou CoMoO_4 . Cependant, au delà d'une teneur en molybdène de l'ordre de 15% MoO_3 , on se trouve en limite de solubilité de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ et une précipitation peut avoir lieu dans les pores de l'alumine, ce qui explique la diminution de la conversion observée pour l'échantillon L par rapport à K.

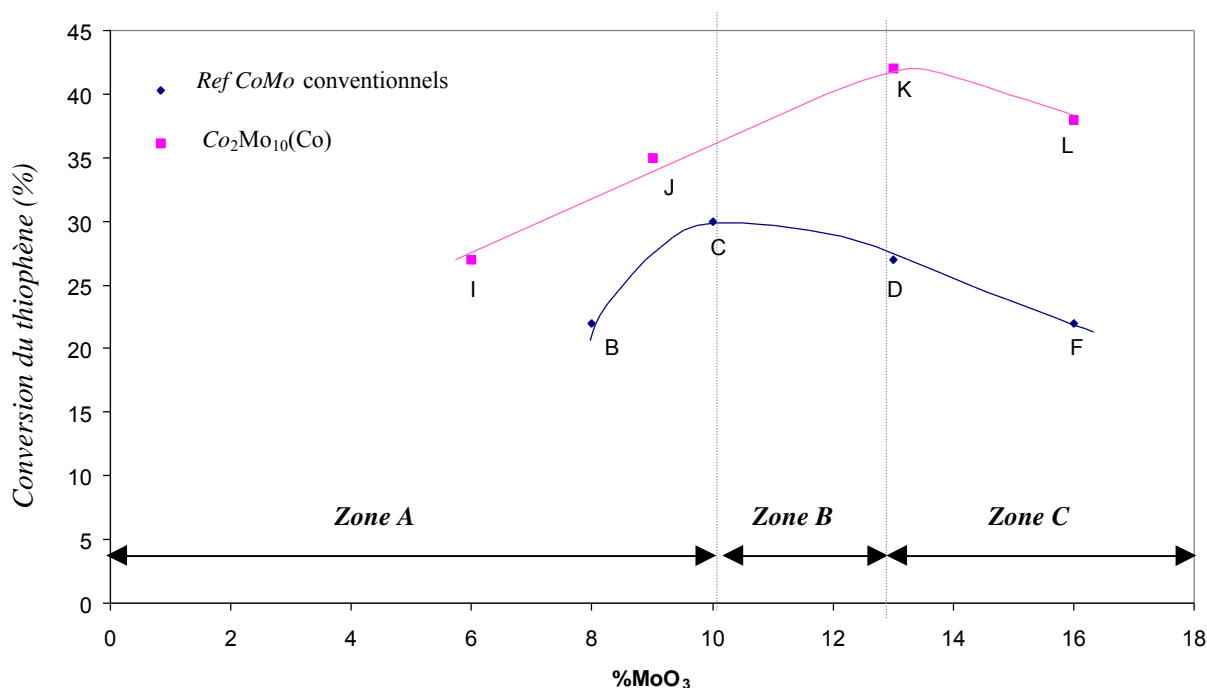


Figure IV-12 : comparaison des résultats obtenus en HDS du thiophène avec différents catalyseurs avec un même rapport Co/Mo=0,5

III.2. Etude de l'effet de la calcination sur les performances catalytiques en HDS du thiophène

Le catalyseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, dont la teneur en molybdène correspond à 13% MoO_3 s'est révélé être le plus actif en HDS du thiophène, dans les conditions standard adoptées jusqu'ici, c'est-à-dire avec une calcination préalable au test, réalisée sous flux d'oxygène, à 500°C. La conversion du thiophène observée dans ce cas est de 42%. Puisque la solution d'imprégnation de ce catalyseur ne comporte pas de contre-ion, l'étape de calcination ne semble pas forcément nécessaire. Nous avons donc, d'une part, effectué un test catalytique sans calciner le précurseur oxyde, puis, d'autre part, cherché à optimiser les performances catalytiques de ce solide en modifiant les conditions de préparation de la phase oxyde, c'est-à-dire la température et l'atmosphère de calcination.

La Figure IV-13 représente les résultats des tests d'HDS du thiophène du catalyseur $^{13}\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ calciné dans différentes conditions.

Dans un premier temps, l'échantillon a été uniquement séché à 100°C à l'étuve avant d'être transféré dans le montage où il a été ensuite sulfuré puis testé en HDS du thiophène. La

conversion obtenue dans ce cas est de 32%. Notons que nous avons vérifié, dans le chapitre III, que le sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ était préservé sur le précurseur séché.

Dans un second temps, des calcinations sous flux d'azote ont été effectuées, à différentes températures, sans remise à l'air du catalyseur avant la sulfuration et le test. Pour ces calcinations sous azote, à des températures de 150, 200 et 300°C, on observe une conversion comparable à celle obtenue avec l'échantillon non calciné. Pour une calcination sous azote à 400°C, la conversion est maximale et atteint 43%. Elle diminue ensuite lorsque le catalyseur est calciné à plus haute température (500°C).

Le même phénomène est observé lors des calcinations effectuées à différentes températures sous oxygène sans remise à l'air, sauf pour les températures inférieures à 300°C, pour lesquelles la conversion obtenue est inférieure à celle d'un échantillon non calciné ou calciné sous azote. Enfin, lorsque l'on effectue une calcination sous oxygène à 500°C en transférant à l'air le catalyseur avant la sulfuration, on retrouve l'activité optimale obtenue à 400°C sous azote sans remise à l'air.

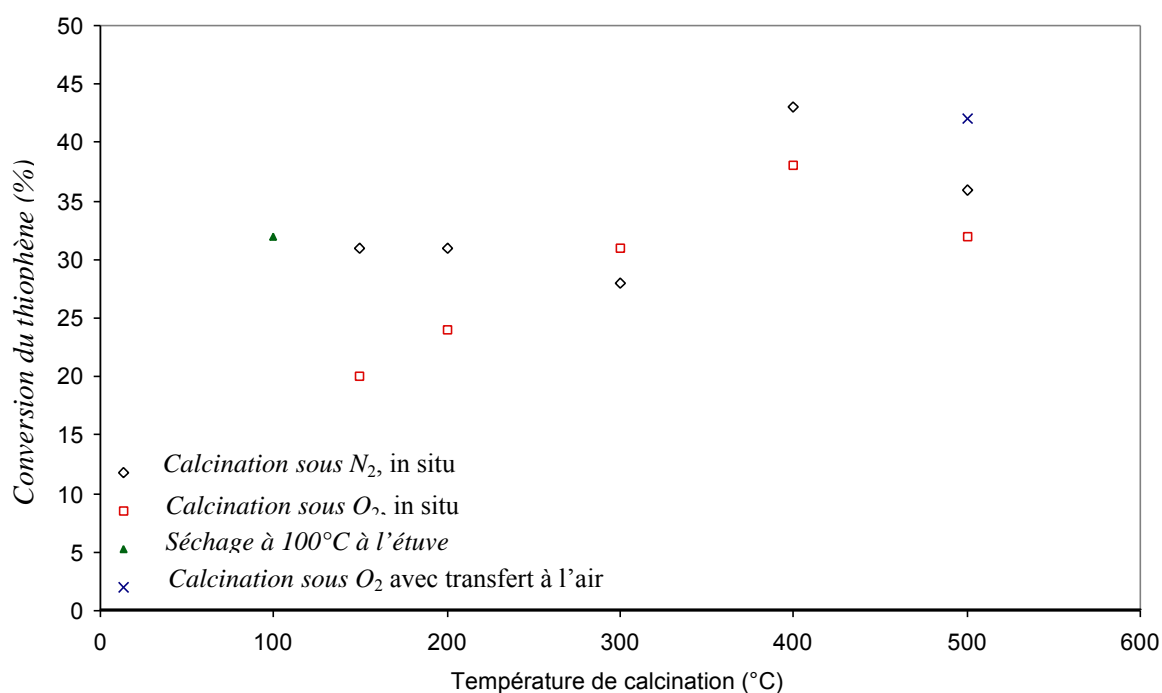


Figure IV-13 : étude de l'influence des conditions de calcination sur les performances en HDS du thiophène du catalyseur $13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$

Il est important de noter que pour tous les tests dont les résultats sont reportés Figure IV-13, la masse d'échantillon (200 mg) a été pesée avant l'introduction du solide dans le réacteur du test. Les valeurs des conversions du thiophène portées sur la Figure IV-13 n'ont pas subi de corrections afin de prendre en compte la perte au feu, elles sont donc minimisées par rapport à celle de l'échantillon calciné à 500°C sous O₂ et transféré à l'air. En effet, la masse réelle de catalyseur introduit dans le réacteur du test est inférieure à la masse d'échantillon, qui comporte de l'eau éliminée lors de la calcination. La valeur de la perte au feu a été évaluée pour une calcination à 500°C et s'élève à 12% et les valeurs des conversions brutes et celles obtenues après correction de la masse introduite, sont reportées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4 : conversions du thiophène observées pour le catalyseur $13\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ calciné dans différentes conditions (Conversion brute ou recalculée avec la perte au feu)

Conditions de calcination	Conversion brute	Conversion corrigée
Séchage à 100°C à l'étuve, pas de calcination	31%	35%
Calcination in situ, à 500°C sous O ₂	32%	36%
Calcination in situ, à 500°C sous N ₂	36%	40%
Calcination à 500°C sous O ₂ , avec transfert à l'air	42%	42%

Après correction, la valeur de la conversion obtenue pour le catalyseur calciné sous azote à 500°C est comparable avec celle du catalyseur calciné à 500°C sous oxygène avec transfert à l'air, mais l'échantillon calciné in situ à 500°C sous oxygène, lui, reste moins performant.

D'après l'analyse thermogravimétrique du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ massique, ce composé est préservé jusqu'à 150°C, puis il se décompose de manière progressive jusqu'à 400°C, température au-delà de laquelle on n'observe plus de perte de masse. Ces observations permettent d'expliquer les performances plus faibles pour les échantillons calcinés à des températures inférieures à 400°C, puisque le composé n'a pas été dégradé pour conduire à la phase oxyde proprement dite. Toutefois, en dessous de 300°C, le comportement du catalyseur est différent suivant l'atmosphère de calcination. Alors que l'activité catalytique est relativement constante que le solide soit seulement séché ou calciné sous N₂, la calcination à 150°C sous O₂ provoque une chute de l'activité qui augmente ensuite régulièrement avec la température pour atteindre un maximum vers 400°C. Au delà de 400°C, l'évolution de la courbe d'activité en fonction de la température de calcination sous O₂ ou sous N₂ est la même. On note néanmoins un gain d'activité de 13% en calcinant sous atmosphère inerte. Il n'a pas

été possible de corrélérer ce comportement à des résultats d'analyses thermogravimétriques, car aucune perte de masse significative n'a été observée sur le précurseur $^{13}\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ à l'état séché, sans doute à cause de la trop faible teneur en HPC sur le support.

Pour résumer, il semble que l'atmosphère de calcination ait une importance et influence l'activité du catalyseur. La calcination sous N_2 à 400°C sans remise à l'air semble conduire aux meilleurs résultats. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse, avec notamment la réalisation de tests avec un catalyseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ et avec un catalyseur conventionnel après une calcination sous N_2 à 400°C en transférant l'échantillon à l'air.

IV. Conclusion

L'utilisation des HPC à base de cobalt et de molybdène permet l'obtention de catalyseurs d'HDS plus performants que les catalyseurs conventionnels $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En particulier, l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ conduit au catalyseur le plus actif en HDS du thiophène. L'amélioration des performances catalytiques du catalyseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ est d'ailleurs plus marquée à forte teneur en molybdène, puisque la dispersion est nettement améliorée par l'emploi de cet HPC qui évite la formation de pavés d'oxydes massiques non sulfurables et permet une meilleure dispersion des espèces actives. En outre, l'emploi de ce composé permet d'atteindre un rapport $\text{Co}/\text{Mo}=0,5$, ce qui est considéré comme l'optimum pour les préparations conventionnelles.

Nous avons mis en évidence dans le chapitre III une même phase oxomolybdate sur les précurseurs oxydes de référence, à base d'HMA et de nitrate de cobalt, que sur ceux à base d'HPC, pour une teneur moyenne en molybdène. Cependant, les catalyseurs issus de ces derniers solides sont nettement plus actifs en HDS du thiophène. La nature de la phase oxomolybdate présente sur le précurseur oxyde étant la même quel que soit le mode de préparation envisagé, elle ne peut pas être à l'origine des meilleurs résultats catalytiques des solides à base d'HPC. En revanche, le cobalt et le molybdène étant introduits dans une même entité moléculaire, il semble que l'amélioration de l'activité catalytique soit en relation avec l'élément cobalt, qui assure un meilleur effet promoteur. Les analyses à l'état oxyde indiquent pour tous les précurseurs la présence d'une phase de type CoAl_2O_4 qu'il est impossible de quantifier. Néanmoins, à l'état séché, sur les précurseurs à base d'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, le cobalt reste dans l'entité hétéropolyanionique, se trouvant ainsi complexé par le molybdène.

Cette complexation peut expliquer la moindre perte de cobalt dans l'alumine sous forme d'aluminate de cobalt.

La stabilité de l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ sur le support est due à la structure de l'anion $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}^{6-}$ elle-même. L'absence d'ions étrangers dans la solution d'imprégnation semble renforcer encore cette stabilité, en empêchant la recombinaison du cobalt et/ou du molybdène vers d'autres espèces telles que $\text{AlMo}_6(\text{am})$. Le comportement du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ est d'ailleurs en accord avec cette dernière remarque puisque l'on observe un faible signal de $\text{AlMo}_6(\text{am})$ en RMN du ^{27}Al sur le solide humide, malgré la stabilité de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ sur le précurseur séché (voir chapitre III).

La maîtrise de la chimie de la solution d'imprégnation apparaît comme primordiale pour contrôler l'activité catalytique. Ainsi, il semble que l'absence d'ions étrangers tels que NO_3^- ou NH_4^+ dans les préparations à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ ait un rôle fondamental. Nous allons aborder dans le chapitre V diverses modifications des solutions d'imprégnation afin de mieux comprendre les phénomènes gouvernant la chimie de ces solutions.

Références bibliographiques

1. I. Alstrup, et al., *J. Catal.*, **77**, 397-409 (1982).
2. F. P. J. Kerkhof, and J. A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, **83**, 12, 1612-1619 (1979).
3. P. Blanchard, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1995).
4. L. Coulier, V. H. J. S. de Beer, J. A. R. van Veen and J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.*, **197**, 26-33 (2001).
5. A. M. de Jong, V. H. J. S. de Beer, J. A. R. van Veen and J. W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17722 (1996).
6. E. Payen, et al., *J. Catal.*, **147**, 1, 123-132 (1994).
7. J. Quartararo, S. Mignard and S. Kasztelan, *J. Catal.*, **192**, 2, 307-315 (2000).
8. F. van Looij, et al., *Appl. Catal. A*, **170**, 1 (1998).
9. K. Knudsen, B. Cooper and H. Topsøe, *Appl. Catal. A*, **189**, 205 (1999).
10. S. P. Ahuja, M. L. Derrieu and J. F. Le Page, *Ind. End. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**, 3, 272 (1970).
11. P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot and J.-P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2344 (1981).
12. A. Benyamna, et al., *Recent Advances in Heteroatom Removal, 215th National Meeting*, **43**, 39-42, (1998).
13. W. Qian, et al., *Appl. Catal.*, **227**, 19-28 (2002).
14. J. Bachelier, M. J. Tilliette, J. C. Duchet and D. Cornet, *J. Catal.*, **76**, 2, 300-315 (1982).
15. R. Thomas, et al., *J. Catal.*, **76**, 2, 241-253 (1982).

Chapitre V :

Modification des précurseurs oxydes

à base d'HPC

I. Ajout de nitrate de cobalt dans les solutions d'HPC	150
I.1 Préparation des précurseurs oxydes	150
I.2. Caractérisations	151
I.2.1. Etude par spectroscopie Raman des solutions modifiées et des précurseurs oxydes obtenus à partir de ces solutions	151
I.2.2. Etude par spectroscopie XAS	153
I.3. Tests d'hydrodésulfuration du thiophène	155
II. Précurseurs à partir de solutions d'imprégnation sans contre-ion mais sans la structure HPA	156
II.1 Préparation des précurseurs oxydes	157
II.2. Caractérisations	157
II.2.1. Etude par spectroscopie Raman des solutions modifiées et des précurseurs oxydes obtenus à partir de ces solutions	157
II.2.2. Etude par EXAFS au seuil K du Co du précurseur oxyde à base d'HMA échangé par Co^{2+}	159
II.3. Tests d'hydrodésulfuration du thiophène	160
III. Précurseurs à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ avec ajout de H_3PO_4	161
III.1 Préparation des précurseurs oxydes	161
III.2. Caractérisations	161
III.2.1. Etude par spectroscopie Raman	161
III.2.2. Etude par spectroscopie XAS au seuil K du Co du précurseur oxyde à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$	163
III.3. Tests d'hydrodésulfuration du thiophène	165
IV. Conclusion	165
Références bibliographiques	169

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le catalyseur à base d'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ est le plus actif en HDS du thiophène. Nous avons supposé que ces bonnes performances pouvaient être attribuées à la structure de cet HPC réunissant le cobalt et le molybdène ou à l'absence d'ions étrangers susceptibles de conduire à des interactions compétitives entraînant des pertes d'espèces actives. En outre, il est apparu que l'activité catalytique est régie par la chimie de la solution d'imprégnation dans les pores de l'alumine. Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à diverses modifications apportées aux solutions d'imprégnation contenant les HPC, de manière à déterminer quels sont les paramètres qui gouvernent la chimie de la solution d'imprégnation dans les pores.

Nous utilisons comme composés précurseurs uniquement les sels de cobalt et d'ammonium de l'espèce dimérique $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ car ils permettent d'atteindre des teneurs en molybdène élevées et ils conservent leur structure sur le support, contrairement aux sels de l'HPA d'Anderson CoMo_6 .

I. Ajout de nitrate de cobalt dans les solutions d'HPC

Il semble que la présence des ions NO_3^- et NH_4^+ dans les solutions d'imprégnation des catalyseurs influence fortement l'activité de ceux-ci. Pour élucider le rôle joué par ces ions, nous avons ajouté du nitrate de cobalt dans une solution de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, qui ne comportait aucun ion étranger, et nous avons comparé cet échantillon avec celui ne comportant que l'espèce $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ d'une part, et avec un solide préparé à partir de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ et de nitrate de cobalt, ce dernier échantillon comportant à la fois l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, des ions NO_3^- et des ions NH_4^+ . Parallèlement à cette étude sur le rôle des contre-ions, nous avons également cherché à augmenter le rapport Co/Mo par ajout de nitrate de cobalt afin d'essayer d'augmenter l'activité.

I.1. Préparation des précurseurs oxydes

Nous avons préparé des solutions à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ ou de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ auxquelles nous avons ajouté du nitrate de cobalt de manière à faire varier le rapport Co/Mo de 0,2, pour la solution initiale, jusqu'à atteindre le même rapport Co/Mo que celui du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ (0,5) dans un premier temps, puis jusqu'à $\text{Co/Mo}=0,8$ ensuite. Nous avons imprégné ces solutions sur l'alumine afin de préparer des catalyseurs dont les rapports Co/Mo varient de 0,2 à 0,8. La teneur en molybdène est de 8% MoO_3 pour les solides à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, et de 16% MoO_3 pour ceux à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$.

I.2. Caractérisations

I.2.1. Etude par spectroscopie Raman des solutions modifiées et des précurseurs oxydes obtenus à partir de ces solutions

Lors de l'analyse des solutions à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ par spectroscopie Raman, nous avons observé les raies caractéristiques de l'HPC, et une raie supplémentaire à 1050 cm^{-1} attribuée aux nitrates, dont l'intensité augmente avec la quantité de nitrate introduite (figure V-1). L'ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ dans la solution de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ n'induit pas la destruction de l'HPA.

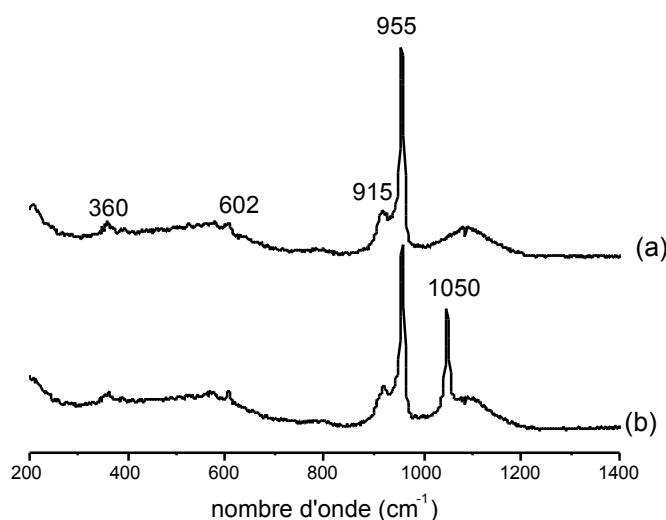


Figure V-1 : spectres Raman des solutions de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ seul (spectre a) et de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am}$ additionné de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (spectre b)

Le spectre Raman du précurseur catalytique $8\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ à l'état séché, reporté figure V-2, présente une raie large vers 946 cm^{-1} similaire à celle observée sur le précurseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ seul (spectre a figure V-2), avec une raie à 1050 cm^{-1} attribuée aux nitrates et déjà observée dans les solutions d'imprégnation. Il est difficile de conclure sur la nature des espèces présentes sur le précurseur séché au vu des seuls spectres Raman.

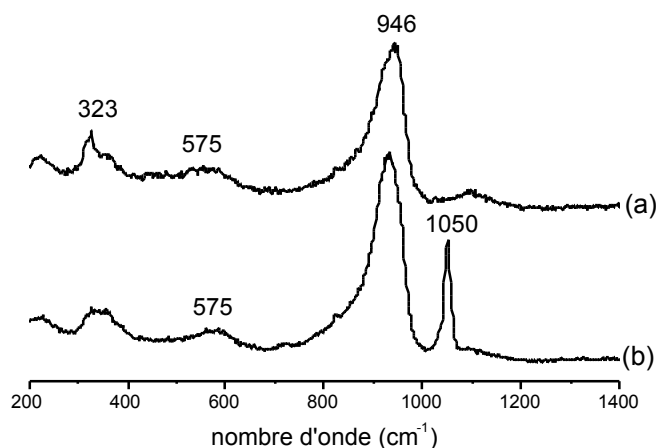


Figure V-2 : spectres Raman des précurseurs catalytiques séchés
 — a : $8\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am S}$, et b : $8\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{am} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2, \text{S}$ —

Le spectre Raman de la solution de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (non représenté ici) est identique à celui d'une solution de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ brute, avec une raie supplémentaire à 1050 cm^{-1} attribuée aux nitrates. Le précurseur catalytique obtenu par imprégnation de cette solution sur l'alumine présente un spectre Raman d'allure similaire à celui du précurseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ seul, à l'exception de la raie des nitrates à 1050 cm^{-1} (figure V-3), et le maximum de la raie principale, pointé à 957 cm^{-1} laisse supposer que l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ est préservé.

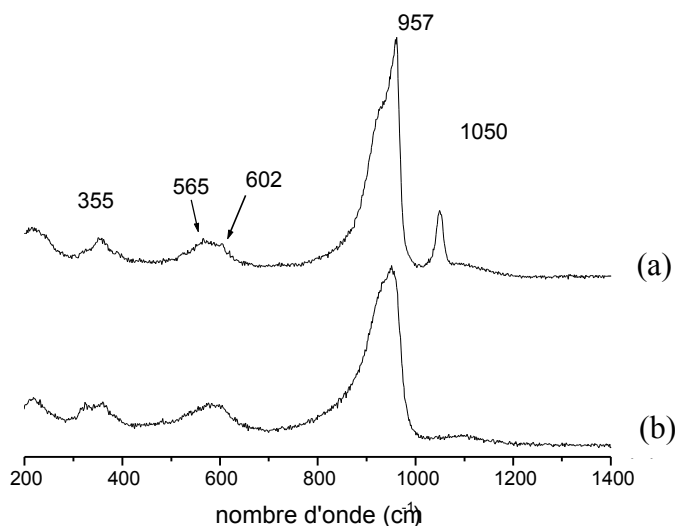


Figure V-3 : spectres Raman des précurseurs catalytiques séchés
 — a : $9\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2, \text{S}$, et b : $9\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co S}$ —

I.2.2. Etude par spectroscopie EXAFS

Les analyses effectuées par spectroscopie Raman sur les précurseurs oxydes à l'état séché n'ont pas permis de conclure sans ambiguïté sur la nature des espèces présentes sur le support imprégné avec les différentes solutions d'HPC modifiées. En effet, les raies larges sont difficilement attribuables à une espèce précise. Nous avons donc choisi d'effectuer des analyses par EXAFS et XANES au seuil K du Co de manière à déterminer précisément l'environnement du cobalt sur chacun de ces échantillons.

I.2.2.1 XANES au seuil K du Co

Les spectres XANES des précurseurs catalytiques à base d'HPC sur lesquels a été ajouté du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ sont présentés figure V-4, ainsi que ceux des précurseurs initiaux, sans ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. On distingue nettement les spectres XANES des échantillons ayant subi un ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ de ceux à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ ou de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ uniquement. Ainsi, les spectres des échantillons avec ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ présentent un maximum d'absorption à 7725 eV, caractéristique du Co^{2+} , et l'on observe une variation de l'intensité relative des deux composantes du seuil d'absorption après ajout de nitrate de cobalt. Ces spectres ont cependant une allure proche de celle du spectre d'un précurseur classique à base d'HMA et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et il est difficile au vu des seuls spectres XANES de conclure quant à la conservation ou non des HPC après l'ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, car le Co^{2+} devient l'espèce majoritaire, que la structure hétéropolyanionique soit préservée ou non.

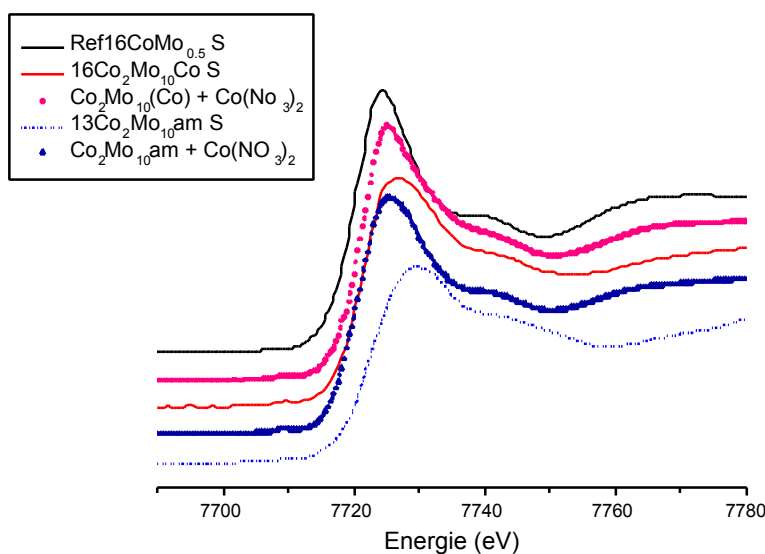


Figure V-4: spectres XANES au seuil K du Co des précurseurs catalytiques à l'état séché, à base d'HPC, avec ou sans ajouts de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

I.2.2.2 EXAFS au seuil K du Co

Les transformées de Fourier des signaux EXAFS au seuil K du cobalt des précurseurs oxydes à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ et de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ avec ajout de nitrate de cobalt sont présentées Figure V-5, ainsi que les transformées de Fourier des précurseurs non modifiés.

La figure de gauche, qui correspond à l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, montre qu'après ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, le massif observé entre 2 et 3,5 Å et attribué aux contributions Co-Mo et Co-Co de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ n'est pas modifié. Dans le premier massif, vers 1,5 Å, on observe dans le cas de l'échantillon avec ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, l'apparition d'une deuxième composante, à une distance plus longue que la composante attribuée aux contributions Co-O de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$. On peut attribuer cette nouvelle composante aux contributions Co-O du cobalt additionnel qui n'est pas intégré dans la structure de l'HPC, et qui se trouve sous la forme hexaaqua, $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Ainsi, l'EXAFS au seuil K du Co montre que l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ est conservé après l'ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ et l'imprégnation de la solution sur le support.

En ce qui concerne l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, à droite sur la Figure V-5, la transformée de Fourier du signal EXAFS de l'échantillon avec ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ a une allure différente de celle du précurseur non modifié. On n'observe plus le massif attribué aux contributions Co-Mo et Co-Co, ce qui atteste de la destruction de la structure hétéropolyanionique.

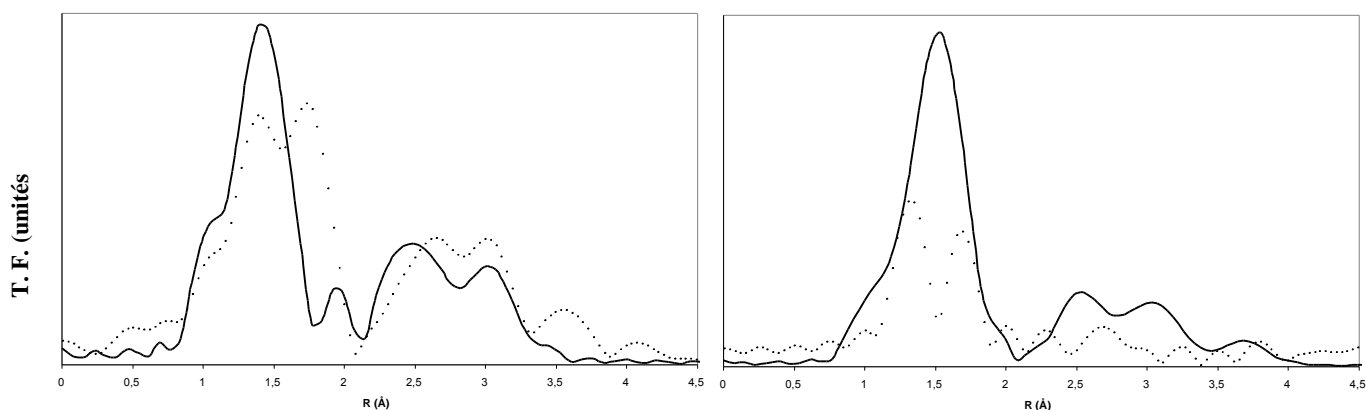


Figure V-5 : Transformées de Fourier des signaux EXAFS au seuil K du Co des précurseurs oxydes à l'état séché, à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ (à gauche), ou de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$ (à droite). (traits pleins : précurseurs à base des HPC non modifiés ; pointillés : précurseurs avec ajout de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$).

I.3. Tests d'HDS du thiophène

Les catalyseurs ayant subi des ajouts de nitrate de cobalt ont été testés en hydrodésulfuration du thiophène, après calcination sous oxygène et transfert à l'air. Les résultats obtenus pour chacun des solides sont rassemblés dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : résultats des tests d'HDS du thiophène pour différents catalyseurs

	Catalyseur	%MoO ₃	Rapport Co/Mo	Conversion du thiophène (%)
A	Ref8CoMo _{0,5}	8	0,5	22
B	Ref13CoMo _{0,5}	13	0,5	27
C	8Co ₂ Mo ₁₀ am	8	0,2	13
D	8Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	8	0,3	22
E	8Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	8	0,5	28
F	8Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	8	0,8	33
G	14Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	14	0,5	34
J	16Co ₂ Mo ₁₀ Co	16	0,5	38
K	16Co ₂ Mo ₁₀ Co + Co(NO ₃) ₂	16	0,6	38
L	16Co ₂ Mo ₁₀ Co + Co(NO ₃) ₂	16	1,1	29

La figure V-6 permet une comparaison des performances des catalyseurs dont la teneur en molybdène est respectivement de 8% MoO₃, les rapports Co/Mo variant de 0,2 à 1,1. On remarque que l'augmentation du rapport Co/Mo par ajout de Co(NO₃)₂ sur un catalyseur à base de Co₂Mo₁₀(am) permet d'améliorer l'activité de celui-ci (D, E, F), qui devient plus élevée que celle d'un catalyseur classique (échantillon E par comparaison à A), mais reste inférieure à un catalyseur à base de Co₂Mo₁₀(Co) présentant le même rapport Co/Mo (échantillon H). Si l'on cherche à relier les performances catalytiques de ces trois échantillons aux espèces présentes dans les solutions d'imprégnation, il apparaît que le solide H, le plus actif, est constitué de Co₂Mo₁₀(Co) et ne comporte aucun ion étranger NO₃⁻ ni NH₄⁺, alors que le solide E, lui, obtenu à partir d'une solution comportant l'HPA Co₂Mo₁₀⁶⁻, des ions NH₄⁺ et des ions NO₃⁻, présente une conversion plus faible, mais qui reste supérieure à celle du solide A, dont la solution d'imprégnation comportait des ions NH₄⁺ et NO₃⁻ mais n'introduisait pas le cobalt et le molybdène dans une même entité hétéropolyanionique.

Pour conclure, à faible teneur en molybdène, si l'on exclut les rapports Co/Mo les plus faibles (0,2 ou 0,3), il semble que l'effet promoteur du cobalt soit optimal lorsqu'il est introduit dans une structure hétéropolyanionique ou lorsqu'il n'y a ni anion NO₃⁻ ni cation NH₄⁺ dans la solution d'imprégnation. Il est difficile de distinguer l'effet de la structure hétéropolyanionique de celui de l'absence d'ion étranger.

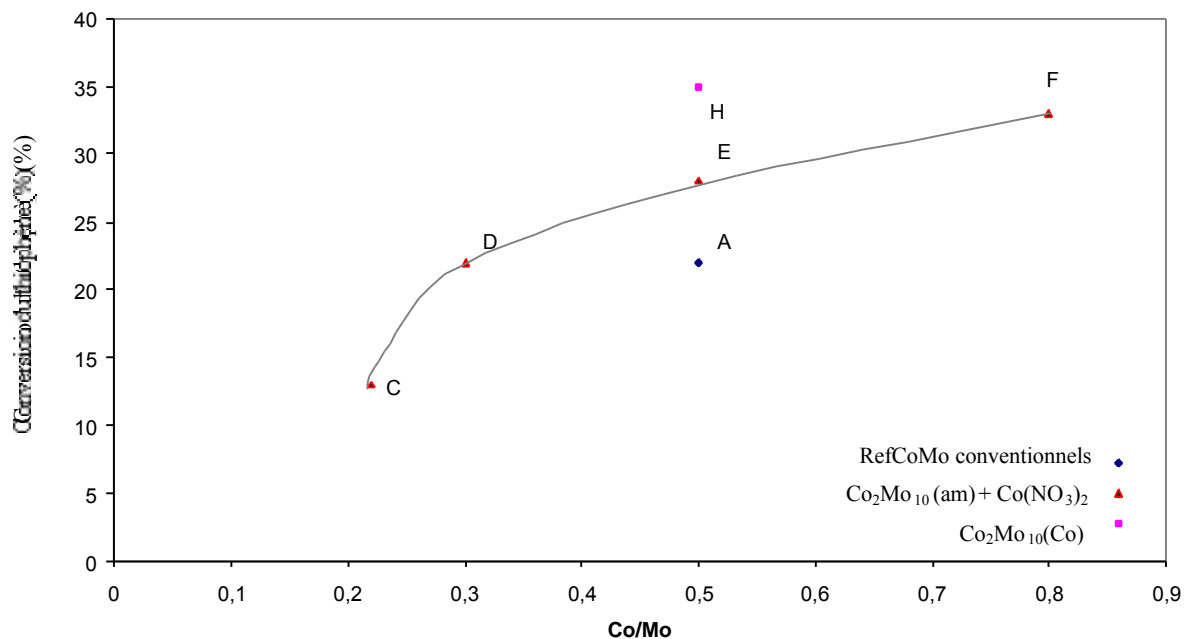


Figure V-6 : comparaison des résultats obtenus en HDS du thiophène avec différents catalyseurs, dont la teneur en molybdène est de 8% en poids de MoO₃

En ce qui concerne les échantillons à teneur élevée en molybdène (16% en poids de MoO₃), l'ajout de Co(NO₃)₂ sur des catalyseurs à base de Co₂Mo₁₀(Co), n'entraîne, certes, pas d'amélioration de l'activité catalytique, mais il permet de conserver une activité au meilleur niveau au delà du rapport Co/Mo=0,5 (échantillon K). Au contraire, pour les catalyseurs conventionnels, on observait une diminution de l'activité catalytique avec l'augmentation du rapport Co/Mo, après un optimum pour un rapport Co/Mo=0,5, en accord avec les données de la littérature [1, 2]. Néanmoins, si l'on augmente la teneur en cobalt de manière très importante, on observe une chute de la conversion (catalyseur noté L, présentant un rapport Co/Mo=1,1).

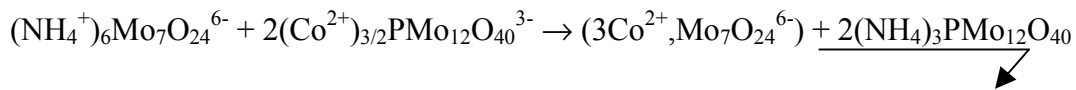
II. Précurseurs à partir de solutions d'imprégnation sans contre-ion mais sans la structure HPA

Dans cette partie, nous nous intéressons à la préparation de précurseurs catalytiques à partir de solutions d'imprégnation contenant les éléments Co et Mo, sans ions étrangers, comme dans le cas des sels de cobalt des HPC CoMo₆ et Co₂Mo₁₀, mais sans que ces éléments soient introduits dans une même structure hétéropolyanionique. Le but de cette étude est de vérifier si l'absence d'ions tels que NH₄⁺ ou NO₃⁻ permet d'éviter les interactions du Co

avec le support qui conduisent à la perte d'une partie des éléments actifs, même en l'absence de la structure hétéropolyanionique.

II.1. Préparation

Nous avons utilisé le même principe d'échange ionique en solution que lors de la préparation des sels de cobalt des HPA à partir de leurs sels d'ammonium décrite dans le chapitre II. Ainsi, nous avons mis en solution de l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et le sel de cobalt de l'HPA de Keggin $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Lorsque l'on met en solution ce sel de cobalt de l'ion phosphomolybdate, $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, et l'HMA, le sel d'ammonium de l'ion phosphomolybdate, $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, très insoluble, précipite et peut ainsi être séparé aisément de la solution contenant les ions Co^{2+} et les molybdates. La réaction s'écrit:



Cet échantillon sera noté « HMA échangé par Co^{2+} » par la suite. Le pH de cette solution est de 2,9. La solution est nettement plus acide qu'une solution d'HMA brute (pH=5,5), ou de HMA et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (pH=4,5). Nous avons effectué une analyse élémentaire sur le solide obtenu par imprégnation d'alumine avec cette solution afin de vérifier si l'échange des ions NH_4^+ par des ions Co^{2+} était total. La formule théorique $3\text{Co}^{2+}, \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ conduit à un rapport $\text{Co}/\text{Mo}=0,43$, mais le résultat de l'analyse élémentaire fait apparaître une teneur en cobalt moins importante et des ions NH_4^+ résiduels, les rapports Co/Mo et N/Mo obtenus étant respectivement 0,21 et 0,15. Par ailleurs, la présence éventuelle de phosphore pouvant avoir une influence sur les performances catalytiques de cet échantillon, on a vérifié que le solide obtenu ne contenait pas de phosphore.

II.2. Caractérisations

II.2.1 Caractérisation par spectroscopie Raman des solutions modifiées et des précurseurs oxydes à l'état séché, obtenus à partir de ces solutions

Le spectre Raman de la solution obtenue par échange des ions NH_4^+ de l'HMA par des ions Co^{2+} (notée « HMA échangé par Co^{2+} ») est présenté figure V-7 (spectre a). On observe une raie intense à 970 cm^{-1} , avec un épaulement à 958 cm^{-1} environ, que l'on n'a pu attribuer à une espèce particulière. A titre de comparaison, nous avons reporté figure V-7 les spectres Raman d'une solution d'HMA brute (spectre b) et d'une solution d'HMA et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

(spectre c). Le spectre de la solution obtenue après l'échange ionique ne présente plus les mêmes raies, ce qui indique une modification des espèces molybdéniques.

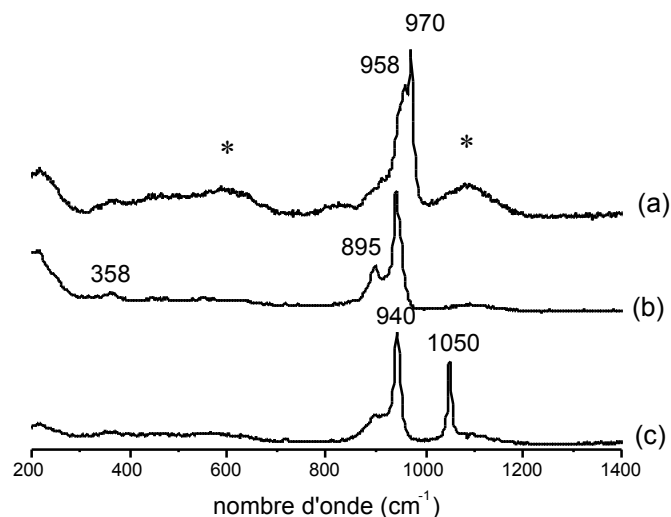


Figure V-7 : Spectres Raman des solutions de :
 — HMA échangé par Co^{2+} (a), HMA seul (b), et HMA + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (c) —
 (* : signal dû au tube en pyrex)

Le spectre Raman du précurseur catalytique obtenu par imprégnation de l'alumine avec cette solution d'HMA échangé par Co^{2+} présente une raie principale large vers 949 cm^{-1} . Nous avons vu dans le chapitre III que les précurseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conventionnels comportaient plusieurs types d'entités, à savoir : des espèces AlMo_6 précipitées ou au contraire bien dispersées à la surface du support. Nous avons reporté à titre de comparaison sur la figure V-8 le spectre Raman obtenu lors de l'analyse de certains grains du précurseur conventionnel, qui correspond à une phase oxomolybdate constituée d'entités AlMo_6 bien dispersées. Dans le spectre du solide à base d'HMA échangé par Co^{2+} , l'allure et la position de la raie principale, ainsi que l'observation de raies peu intenses dans la zone spectrale $300\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ laisse supposer la présence de cette même phase polymolybdate de type AlMo_6 .

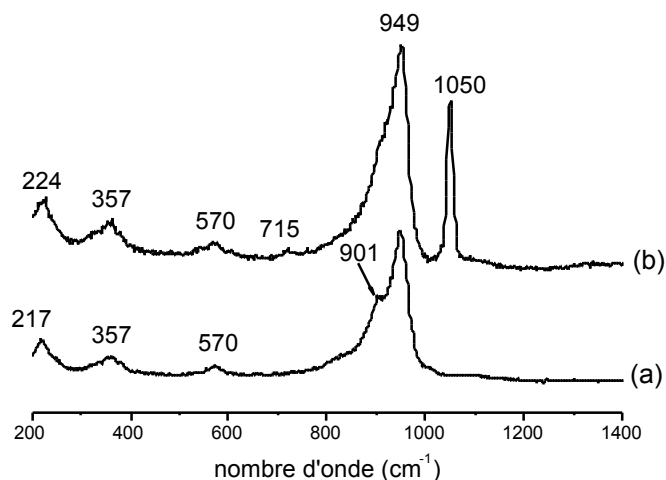


Figure V-8 : spectres Raman des précurseurs séchés
 — a : HMA échangé Co^{2+} , et b : Ref $13\text{CoMo}_{0,5}$ —

II.2.2 Etude du précurseur oxyde à base d'HMA échangé par Co^{2+} par EXAFS au seuil K du Co

L'étude par spectroscopie Raman de la solution à base d'HMA dont les ions NH_4^+ ont été remplacés par des ions Co^{2+} avait mis en évidence des espèces molybdéniques non identifiées. La spectroscopie Raman pourrait être en accord avec la présence de molybdène sous forme AlMo_6 sur le solide obtenu par imprégnation de cette solution sur alumine. Nous avons par la suite effectué des expériences d'EXAFS au seuil k du Co sur ce composé afin de déterminer la présence ou non d'une interaction Co-Mo. La Figure V-9 présente le signal EXAFS du précurseur catalytique obtenu par imprégnation sur l'alumine de la solution à base de HMA échangé par Co^{2+} et sa transformée de Fourier, ainsi que ceux du précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ non modifié et d'un échantillon $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conventionnel. Le signal EXAFS de l'échantillon à base de HMA échangé par Co^{2+} est très similaire à celui d'un précurseur préparé de manière conventionnelle. Sa transformée de Fourier montre la disparition des contributions Co-Mo et Co-Co, et l'apparition de contributions Co-O dues à l'espèce $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, correspondant à celle observée sur les précurseurs conventionnels à base de HMA et de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. La phase cobalt apparaît donc semblable à celle obtenue sur les précurseurs conventionnels.

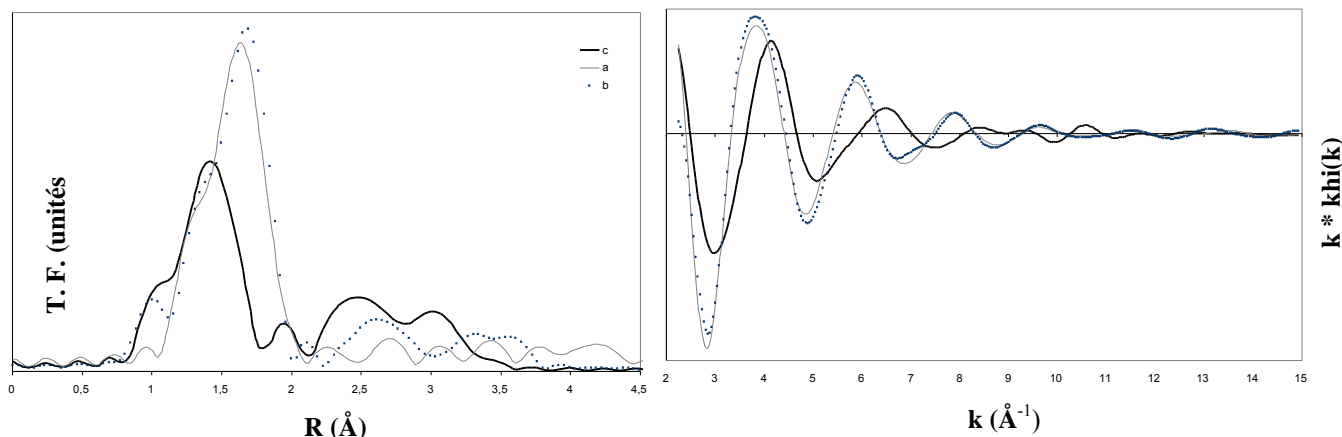


Figure V-9 : EXAFS au seuil K du Co des précurseurs oxydes à l'état séché. à gauche : Transformées de Fourier des signaux (2,27-14,95 Å⁻¹) ; à droite : signaux EXAFS filtrés
 — a : HMA échangé Co²⁺ (1,07-3,58 Å), b : Ref16CoMo_{0,5} (0,74-3,76 Å) et c : 16Co₂Mo₁₀Co (0,79-3,45 Å) —

II.3. Tests d'HDS du thiophène

Les résultats des tests thiophène réalisés avec les catalyseurs à base d'HMA dont les ions NH₄⁺ ont été échangés par des ions Co²⁺ sont présentés dans le tableau V-3. Les précurseurs oxydes ont tous été calcinés sous O₂ à 500°C puis transférés à l'air avant le test catalytique.

Tableau V-3 : résultats des tests d'HDS du thiophène pour différents catalyseurs

	Catalyseur	%MoO ₃	Rapport Co/Mo	Conversion du thiophène (%)
A	Ref8CoMo _{0,5}	8	0,5	22
C	8Co ₂ Mo ₁₀ am	8	0,2	13
H	9Co ₂ Mo ₁₀ Co	9	0,5	35
J	16Co ₂ Mo ₁₀ Co	16	0,5	38
M	HMA échangé par Co ²⁺	8	0,2	22
N	HMA échangé par Co ²⁺	16	0,2	33
P	Ref16CoMo _{0,3}	16	0,3	19

A faible teneur en molybdène (8% MoO₃), un catalyseur préparé à partir de molybdates et de Co²⁺ uniquement (noté M) présente une conversion plus élevée que celle d'un catalyseur à base de Co₂Mo₁₀(am) à même rapport Co/Mo (référence C). Pour ces deux échantillons, les solutions d'imprégnations ne contenaient pas d'ions NO₃⁻. En revanche, dans le cas du sel Co₂Mo₁₀(am), les ions NH₄⁺ étaient en quantité importante (rapport N/Mo=0,6), alors que l'analyse élémentaire a montré qu'ils étaient en proportion quatre fois plus faible dans le solide à base de HMA échangé par Co²⁺ (rapport N/Mo=0,15).

L'échantillon N, préparé à partir d'une solution de HMA échangé par Co^{2+} , présente une conversion presque comparable à celle du catalyseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$, malgré un rapport Co/Mo plus faible (Co/Mo=0,2 pour le solide N).

III. Précurseurs avec ajout de H_3PO_4

Le phosphore étant un élément dopant des catalyseurs $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés selon la procédure conventionnelle [3-5], nous nous sommes intéressés à l'ajout de phosphore aux solutions à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$.

III.1. Préparation

Des ajouts successifs de H_3PO_4 ont été effectués dans une solution initiale de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ présentant une concentration correspondant à l'obtention de catalyseurs à 13% de MoO_3 . Le tableau V-3 regroupe les caractéristiques des solutions préparées.

Tableau V-3 : caractéristiques des solutions à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$

Rapport P/Mo	pH de la solution	Teneur en P_2O_5 sur le précurseur oxyde (% en poids)
0,3	1,7	2
0,5	1,5	3
0,8	1,3	5
0,9	1,2	6

III.2. Caractérisations des solutions modifiées et du précurseur oxyde obtenu

III.2.1 Etude par spectroscopie Raman de l'échantillon séché

Pour une meilleure lisibilité, nous n'avons reporté figure V-10 que les spectres Raman correspondant aux rapports P/Mo=0,3 et 0,9 puisque les teneurs intermédiaires en phosphore ne montrent pas de différences.

Dès l'ajout de la quantité de phosphore correspondant à un rapport P/Mo=0,3, l'allure du spectre Raman est modifiée et l'on voit disparaître les raies caractéristiques de l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ et apparaître des raies à 945 et 895 cm^{-1} , que l'on peut attribuer à l'HPA $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ [6]. L'ajout de H_3PO_4 supplémentaire dans les solutions ne modifie plus l'aspect des spectres. En outre, si l'on laisse évoluer les solutions au cours du temps, il n'apparaît pas de nouvelles

modifications (spectre d sur la figure V-10). La destruction de la structure HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ au profit de l'anion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ ne peut pas être due uniquement à la diminution du pH car on a vu que la structure est stable jusqu'à un pH inférieur (0,7). Il semble plutôt que la formation de l'espèce $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ soit favorisée.

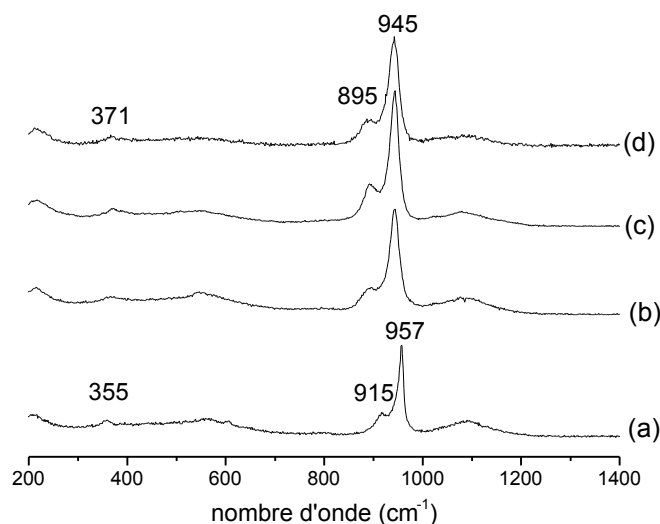


Figure V-10 : Spectres Raman des solutions.

— a : Solution initiale de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$, b : avec $P/\text{Mo}=0,3$, c : $P/\text{Mo}=0,8$, et d : $P/\text{Mo}=0,8$ après 2 jours —

Le spectre Raman du précurseur oxyde préparé avec la solution de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ additionnée de H_3PO_4 , avec un rapport $P/\text{Mo}=0,8$ est présenté figure V-11. Le spectre n'a pas la même allure que celui du précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$, également reporté sur cette figure pour comparaison. On observe en revanche une raie large vers 940 cm^{-1} , que l'on peut attribuer à une phase polymolybdate du même type que celle observée sur les précurseurs CoMo conventionnels. Ainsi, à l'état supporté sur l'alumine, on n'a plus l'entité $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, décomposée lors de l'ajout de l'acide phosphorique dans la solution d'imprégnation, ni l'entité $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ qui avait été observée dans cette solution. Il avait déjà été montré par ailleurs que cet anion ne conservait pas sa structure à l'état supporté sur alumine [6]. Cependant, il est nécessaire d'effectuer une étude plus approfondie pour pouvoir conclure quant à la nature exacte de la phase molybdocobaltate présente sur cet échantillon.

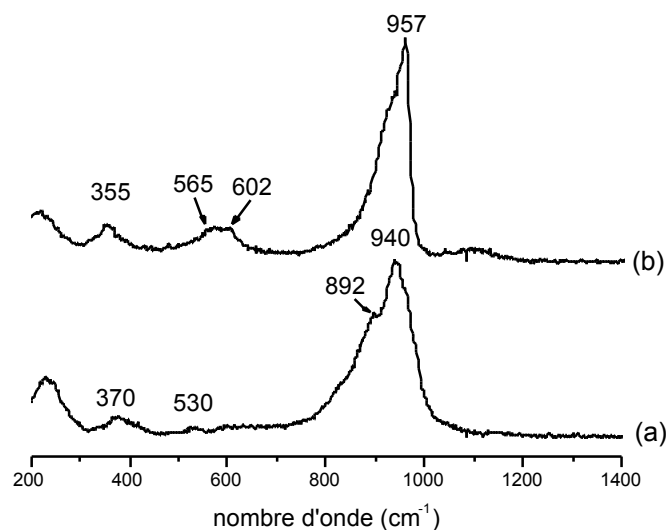


Figure V-11: Spectres Raman des précurseurs après séchage
 — a : $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})+\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$, et b : $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ —

III.2.2. Etude par spectroscopie d'absorption X au seuil K du Co du précurseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$

III.2.2.1. Etude par EXAFS au seuil K du Co

L'étude par spectroscopie Raman de la solution à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ et H_3PO_4 a été complétée par des expériences d'EXAFS au seuil K du Co sur ce composé. La Figure V-12 présente le signal EXAFS du précurseur catalytique à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ additionné d' H_3PO_4 et sa transformée de Fourier. Ce signal expérimental n'a pu être affiné avec les données du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ massique. Nous avons comparé ce signal avec ceux du précurseur $16\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{Co}$ non modifié et d'un catalyseur conventionnel. La phase cobalt du précurseur préparé avec H_3PO_4 apparaît semblable à celle obtenue sur les précurseurs conventionnels, et les transformées de Fourier font apparaître uniquement des contributions Co-O, similaires à celles observées dans le cas du solide à base de HMA échangé par Co^{2+} .

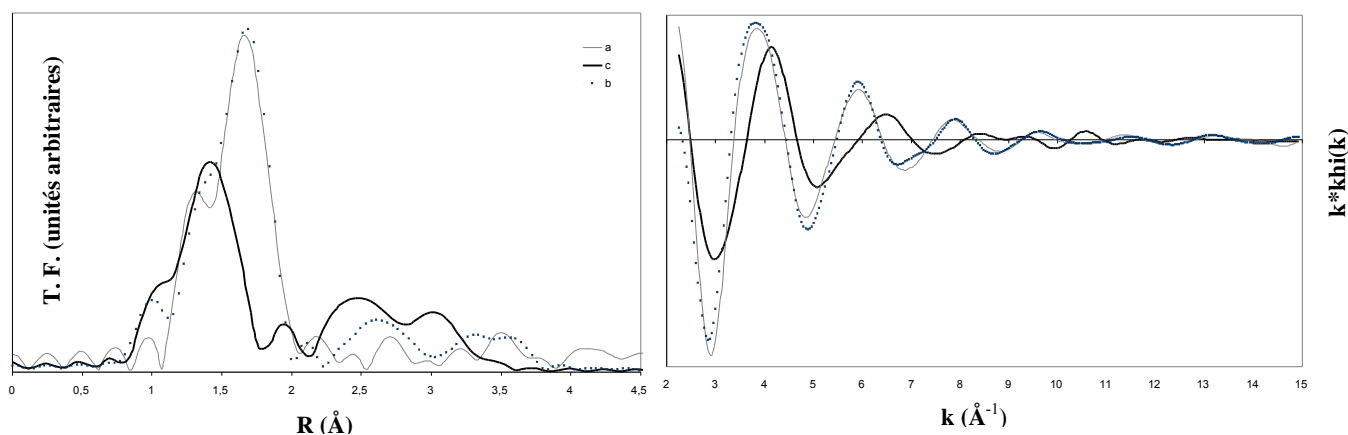


Figure V-12 : EXAFS au seuil K du Co des précurseurs oxydes à l'état séché. à gauche : Transformées de Fourier des signaux (2,27-14,95 Å⁻¹) ; à droite : signaux EXAFS filtrés — a : Co₂Mo₁₀(Co)+H₃PO₄/Al₂O₃ (1,07-3,87 Å), b : Ref16CoMo_{0,5}S (0,74-3,76 Å) et c : 16Co₂Mo₁₀Co S (0,79-3,45 Å) —

III.2.2.2. Etude par XANES au seuil K du Co

Les précurseurs préparés à partir des solutions de Co₂Mo₁₀(Co) + H₃PO₄ ou de HMA échangé par Co²⁺ présentent des spectres XANES similaires à celui d'un précurseur conventionnel (figure V-13). On observe ainsi uniquement la présence de Co²⁺, ce qui concorde avec les résultats de l'étude par spectroscopie EXAFS qui montraient l'absence de l'entité HPA Co₂Mo₁₀ dans ces échantillons.

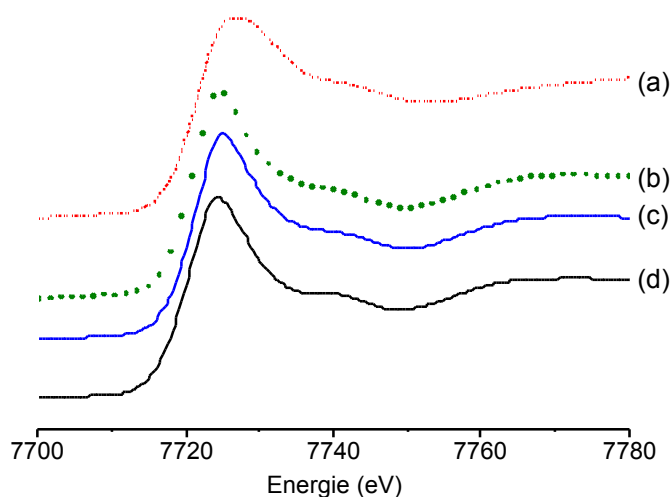


Figure V-13 : spectres XANES au seuil K du Co.

- a : 16Co₂Mo₁₀Co S, b : HMA échangé Co²⁺, c : Co₂Mo₁₀(Co)+H₃PO₄/Al₂O₃, d : Ref16CoMo_{0,5}S—

III.3. Tests catalytiques en HDS du thiophène

Après calcination à 500°C sous oxygène et transfert à l'air, le catalyseur préparé à partir de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ et de H_3PO_4 a été testé en hydrodésulfuration du thiophène. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : comparaison des résultats des tests d'HDS du thiophène pour le catalyseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$ et ceux préparés à partir de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ ou de manière conventionnelle

	Catalyseur	%MoO ₃	Rapport Co/Mo	Conversion du thiophène (%)
B	Ref13CoMo _{0,5}	13	0,5	27
I	13Co ₂ Mo ₁₀ Co	13	0,5	42
O	13Co ₂ Mo ₁₀ Co + H ₃ PO ₄	13	0,5	30

L'ajout de H_3PO_4 dans une solution de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ conduit à un catalyseur dont la conversion diminue de 28% environ par rapport à celle d'un catalyseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ (échantillons O et I). Dans les préparations conventionnelles, le phosphore permet une amélioration de l'activité catalytique lorsqu'il est imprégné simultanément au molybdène [6]. L'étude du précurseur oxyde à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$ a montré que l'on perdait la structure de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ lors de l'ajout d' H_3PO_4 . La solution d'imprégnation du catalyseur O ne comporte donc pas d'ion NH_4^+ ni NO_3^- , et le molybdène et le cobalt ne sont pas non plus introduits dans une même entité HPA. Cette configuration ne permet pas d'atteindre une activité catalytique aussi élevée qu'avec l'espèce $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$.

IV. Conclusion

Le tableau V-5 permet de dresser le bilan de la nature des espèces présentes dans les solutions d'imprégnation qui ont été modifiées, et sur les précurseurs catalytiques à l'état séché.

Tableau V-5 : espèces présentes en solution et sur les précurseurs séchés
($X = \text{Co}^{2+}$, NH_4^+ ou Al^{3+})

<i>échantillon</i>	<i>Anions présents dans la solution</i>	<i>Cations présents dans la solution</i>	<i>Espèces présentes sur le précurseur catalytique séché</i>
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am}) + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ NO_3^-	Co^{2+} NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{AlMo}_6 ?$ • $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ • NO_3^- • NH_4^+
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ NO_3^-	Co^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ • $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ • NO_3^-
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co}) + \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{P}_2\text{Mo}_5^{6-}$	Co^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{P}_2\text{Mo}_5^{6-}$ ou phase $\text{AlMo}_6?$ • $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
HMA échangé par Co^{2+}	$\text{Mo}_x\text{O}_y^{z-}$	Co^{2+} (NH_4^+)	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{AlMo}_6(\text{X}) ?$ • $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ • NH_4^+
RefCoMo	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ NO_3^-	Co^{2+} NH_4^+	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{AlMo}_6(\text{X})$ • $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ • $\text{CoMoO}_x(\text{OH})_y$ • NO_3^- • NH_4^+
$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$	$\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$	Co^{2+}	<ul style="list-style-type: none"> • $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$

Nous avons dressé dans le tableau V-6 un bilan de tous les tests catalytiques effectués avec les solides modifiés par les différentes méthodes employées dans ce chapitre, et la figure V-14 donne une représentation de ces résultats.

Tableau V-6: résultats des tests d'HDS du thiophène pour différents catalyseurs

	Catalyseur	%MoO ₃	Rapport Co/Mo	Conversion du thiophène (%)
A	Ref8CoMo _{0,5}	8	0,5	22
B	Ref13CoMo _{0,5}	13	0,5	27
C	8Co ₂ Mo ₁₀ am	8	0,2	13
D	8Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	8	0,3	22
E	8Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	8	0,5	28
F	8Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	8	0,8	33
G	14Co ₂ Mo ₁₀ am + Co(NO ₃) ₂	14	0,5	34
H	9Co ₂ Mo ₁₀ Co	9	0,5	35
I	13Co ₂ Mo ₁₀ Co	13	0,5	42
J	16Co ₂ Mo ₁₀ Co	16	0,5	38
K	16Co ₂ Mo ₁₀ Co + Co(NO ₃) ₂	16	0,6	38
L	16Co ₂ Mo ₁₀ Co + Co(NO ₃) ₂	16	1,1	29
M	HMA échangé par Co ²⁺	8	0,2	22
N	HMA échangé par Co ²⁺	16	0,2	33
O	13Co ₂ Mo ₁₀ Co + H ₃ PO ₄	13	0,5	30
P	Ref16CoMo _{0,3}	16	0,3	19
Q	Ref16CoMo _{0,5}	16	0,5	22
R	Ref16CoMo _{0,7}	16	0,7	19

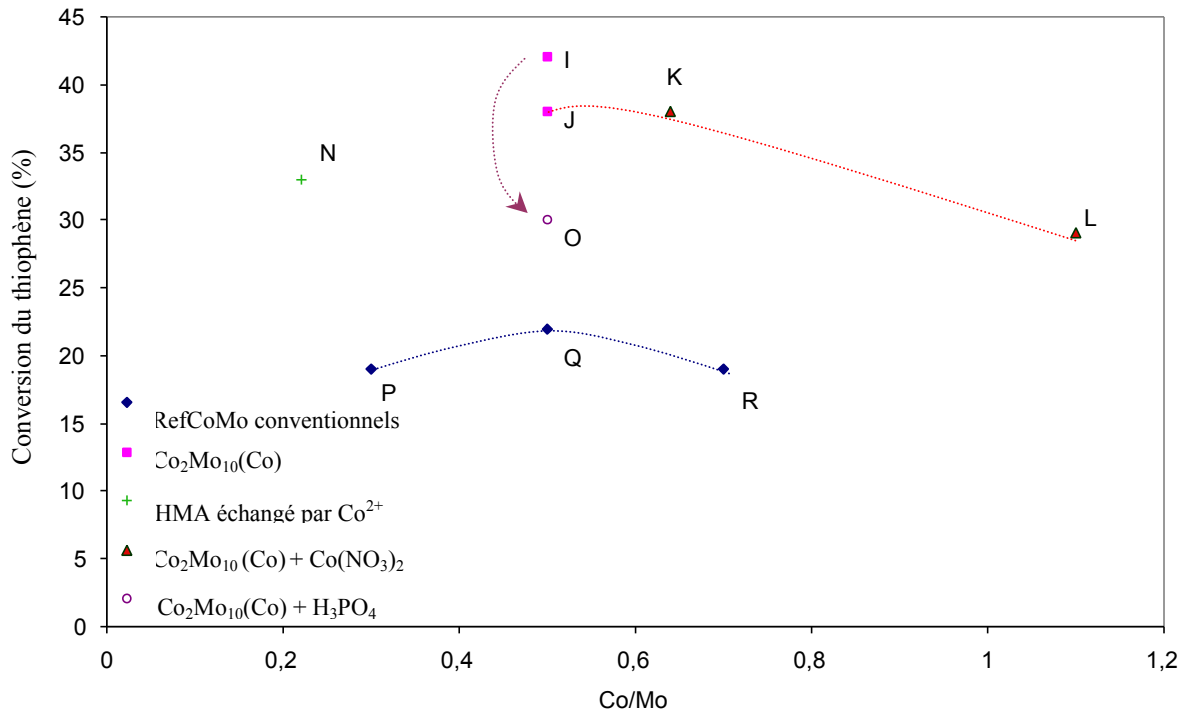


Figure V-14 : comparaison des résultats obtenus en HDS du thiophène avec différents catalyseurs, dont la teneur en molybdène est de 13 ou 16% en poids de MoO₃

L'étude des modifications des solutions d'imprégnations abordées dans ce chapitre a mis en évidence la possibilité d'augmenter le rapport Co/Mo des précurseurs oxydes, soit en ajoutant du nitrate de cobalt dans la solution contenant l'HPC, soit dans une seconde étape d'imprégnation. Dans le cas de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, l'ajout d'une faible quantité de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ne modifie ni la structure ni l'activité catalytique.

D'autre part, l'ajout d'acide phosphorique dans une solution de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ conduit à la destruction de la structure hétéropolyanionique initiale au profit de l'anion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, qui se dégrade lors de l'imprégnation qui pourrait donner des molybdates et des phosphates. Cela a pour effet une diminution notable de l'activité catalytique, confirmant l'importance de la structure HPA.

Enfin, si l'on introduit des espèces molybdène et cobalt seules, sans autre ion étranger mais sans les inclure dans une même structure hétéropolyanionique, on obtient une phase semblable à celle observée sur les catalyseurs conventionnels. L'activité de tels catalyseurs est nettement plus élevée que celle des solides $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conventionnels, mais le rapport Co/Mo de ce composé est limité à 0,2 et ne permet pas la comparaison avec les catalyseurs à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$. Cependant, on observe un gain d'activité important avec le catalyseur à base d'heptamolybdate d'ammonium dont les ions NH_4^+ ont été échangés par des ions Co^{2+} par rapport à un catalyseur à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, qui présente le même rapport Co/Mo=0,2 mais qui possède des ions NH_4^+ en quantité importante. Bien que la préparation de cette solution d'imprégnation ne soit pas optimisée, elle s'avère pourtant prometteuse compte tenu de l'activité obtenue, qui semble indiquer que l'absence d'ions étrangers est plus importante que la structure de l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ pour l'obtention d'une bonne activité catalytique. Il est maintenant nécessaire d'améliorer cette préparation en parvenant à échanger de manière totale tous les ions NH_4^+ par des ions Co^{2+} .

L'emploi de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, composé plus soluble que l'heptamolybdate d'ammonium, est un moyen de préparer des catalyseurs relativement chargés en molybdène tout en conservant une bonne dispersion. Il permet l'introduction du cobalt et du molybdène dans une même entité structurale, dans des proportions intéressantes (Co/Mo=0,5), tout en s'affranchissant de la présence d'ions étrangers. Cet HPC conduit aux meilleures activités catalytiques.

Références bibliographiques

1. S. P. Ahuja, M. L. Derrieu and J. F. Le Page, *Ind. End. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**, 3, 272 (1970).
2. P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot and J.-P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2344 (1981).
3. M. Jian, and R. Prins, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 4-5, 231-236 (1995).
4. A. Griboval, et al., *Catal. Today*, **45**, 277-283 (1998).
5. P. A. Clark, and S. T. Oyama, *J. Catal.*, **218**, 78-87 (2003).
6. A. Griboval, *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille (1998).

Conclusion

Cette étude concernant les catalyseurs d'hydrodésulfuration (Ni)CoMo/Al₂O₃ avait un double objectif. Il s'agissait, d'une part, de préparer des catalyseurs innovants, à partir d'hétéropolycomposés, et d'autre part, d'étudier la genèse des précurseurs catalytiques à l'état oxyde, de manière à optimiser les performances des catalyseurs.

Dans un premier temps, une étude des données disponibles dans la littérature a permis de mettre en évidence l'importance de la maîtrise de la chimie de la solution d'imprégnation, notamment au moyen de la complexation du molybdène et de son promoteur, pour pouvoir préparer des catalyseurs performants. En particulier, les hétéropolycomposés (HPC) à base de cobalt et molybdène sont apparus comme des éléments précurseurs intéressants.

Nous nous sommes donc d'abord intéressés, dans le chapitre II, aux HPC à base de molybdène et de cobalt ou d'aluminium. Après avoir synthétisé les sels d'ammonium et de cobalt des hétéropolyanions (HPA) d'Anderson CoMo₆O₂₄H₆³⁻ et AlMo₆O₂₄H₆³⁻ (notés CoMo₆ et AlMo₆), et ceux de l'espèce molybdocobaltate dimérique Co₂Mo₁₀O₃₈H₄⁶⁻, notée Co₂Mo₁₀, nous avons caractérisé ces composés à l'état solide puis après mise en solution, par différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Le sel de nickel de l'anion dimérique Co₂Mo₁₀ a également été synthétisé de manière similaire, par un échange ionique en solution. Nous avons vérifié que la structure hétéropolyanionique n'est pas affectée par la mise en solution et l'échange ionique des ions NH₄⁺ par des ions Co²⁺ ou Ni²⁺, cet échange permettant d'augmenter le rapport Co/Mo jusqu'à 0,5 pour le sel Co₂Mo₁₀(Co). Nous avons donc constitué une base de données permettant de distinguer chaque espèce HPA au moyen de différentes techniques de caractérisation (Spectroscopies de vibration Infra Rouge et Raman, Spectroscopies UV-visible et de Réflectance Diffuse, Diffraction de Rayons X, Spectroscopie d'Absorption X, Analyse ThermoGravimétrique, Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X).

A partir des « empreintes » spectroscopiques de ces HPC, nous avons ensuite pu suivre leur évolution sur le support lors de la préparation des précurseurs oxydes des catalyseurs que nous avons étudiée dans le chapitre III. Dans ce chapitre, nous avons abordé la genèse des précurseurs oxydes CoMo/Al₂O₃ préparés de manière conventionnelle, d'une part, et des précurseurs innovants à base d'HPC, d'autre part.

En ce qui concerne les précurseurs oxydes conventionnels CoMo/Al₂O₃, on observe une hétérogénéité des espèces présentes sur le support. Comme dans le cas des échantillons

Mo/Al₂O₃, à l'état séché, des espèces du type Anderson AlMo₆ ont été détectées, ainsi qu'une phase molybdocobaltique oxyhydroxylée sur les échantillons les plus chargés en éléments métalliques. Pour les nouvelles préparations, seuls les sels Co₂Mo₁₀(Co) et Co₂Mo₁₀(am) conservent intégralement leur structure à l'état supporté, jusqu'à l'étape de séchage. Les autres HPC sont détruits après imprégnation sur l'alumine et conduisent à des solides semblables à ceux préparés de manière conventionnelle.

Les étapes de calcination et de transfert à l'air ont un effet nivelant et amènent à l'obtention de phases molybdocobaltates relativement hétérogènes dans lesquelles le molybdène se trouve sous la forme de polymolybdates du type AlMo₆ plus ou moins bien dispersés, et le cobalt apparaît sous forme de Co²⁺, réparti dans des sites tétraédriques et octaédriques en proportion difficile à estimer. Le sel Co₂Mo₁₀(Co) est le plus soluble des HPC étudiés, et il permet l'obtention de précurseurs oxydes à teneur élevée en molybdène qui conservent une bonne dispersion, alors que des oxydes massiques du type MoO₃ ou CoMoO₄ sont détectés sur les précurseurs conventionnels au delà de 15% en poids de MoO₃.

Dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés aux phases actives des catalyseurs sulfurés, et à leur activité en HDS du thiophène. L'utilisation des HPC à base de cobalt et de molybdène permet l'obtention de catalyseurs d'HDS plus performants que les catalyseurs conventionnels CoMo/Al₂O₃. En particulier, l'HPC Co₂Mo₁₀(Co) conduit au catalyseur le plus actif en HDS du thiophène, 42 % de conversion contre 27 % pour le catalyseur de référence. L'amélioration des performances catalytiques s'explique en partie par une meilleure dispersion du molybdène sur les catalyseurs à teneur élevée en molybdène. A teneur plus faible, le gain d'activité observé est attribué à un meilleur effet promoteur du cobalt, la phase oxomolybdate obtenue à l'état calciné étant la même quel que soit le précurseur. En effet, même après l'étape de séchage du précurseur, le cobalt est maintenu dans l'entité moléculaire Co₂Mo₁₀(Co) où il se trouve être complexé par le molybdène. Malgré l'étape de calcination qui détruit la structure, l'interaction cobalt – molybdène se trouve ainsi renforcée, limitant la formation d'aluminate de cobalt. D'autre part, l'absence d'ions étrangers dans la solution d'imprégnation permet d'éviter la recombinaison du cobalt et/ou du molybdène vers d'autres espèces telles que AlMo₆(am), ce qui favorise encore cette interaction.

L'amélioration de l'activité catalytique passe donc par la maîtrise de la chimie de la solution d'imprégnation, ce que nous avons vérifié dans le chapitre V. La perte de la structure Co₂Mo₁₀(Co) par l'ajout d'acide phosphorique dans la solution d'imprégnation conduit à un

solide moins actif tandis que le maintien de la structure $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ par ajout de nitrate de cobalt se traduit par une activité similaire.

Au terme de cette étude, l'emploi de l'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$ apparaît donc comme la manière la plus efficace de renforcer l'interaction cobalt – molybdène,

- (a) en les maintenant dans la même structure
- (b) en évitant la présence de contre-ions

En optimisant l'effet promoteur du cobalt, la conjugaison de ces deux effets conduit aux meilleures activités catalytiques.

Il est prévu de réaliser des tests en réacteur pilote avec un catalyseur à base d'HPC $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$. En effet, nous souhaitons vérifier si le gain d'activité important que nous avons observé en hydrodésulfuration du thiophène, qui est une molécule modèle, est conservé lorsque l'on travaille sur une charge gazole réelle, plus complexe.

Par ailleurs, des travaux prometteurs ont débuté sur les composés trimétalliques NiCoMo à base d'HPC. Il serait maintenant intéressant d'introduire le nickel non seulement en position de contre-ion de l'HPA $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}^{6-}$ mais aussi à l'intérieur même de la structure hétéropolyanionique. Ces sels de nickel/cobalt permettraient de varier le rapport $(\text{Co}+\text{Ni})/\text{Mo}$ dans de larges proportions tout en optimisant l'interaction promoteurs – molybdène.

ANNEXES

Annexe A

Techniques expérimentales utilisées

Spectroscopie Infra Rouge

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 avec une microsonde Raman infinity, de type XY de chez Dilor, dans la zone spectrale 100 à 1200 cm^{-1} . La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532.16 nm d'un laser à argon. La sonde est équipée d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X

Le spectromètre utilisé est du type ESCALAB 220XL (VG Scientific). Un monochromateur permet d'obtenir une largeur de spot de 1 mm. La puissance fournie est de 100 Watts. Le vide dans la chambre de l'appareil est de l'ordre de 10^{-10} torr. La source utilisée est la raie $K\alpha$ de l'aluminium, d'énergie 1486.6 eV.

Le photopic C 1s, dont l'énergie de liaison est fixée à 285 eV, nous sert de référence pour la mesure de toutes les autres énergies de liaison, pour les sels d'HPA massiques. Ce photopic C 1s étant très peu intense sur les échantillons supportés, nous avons utilisé l'énergie de liaison du photopic Al 2p (74.6 eV) pour recalibrer leurs énergies de liaison.

Diffraction de rayons X

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de poudre automatique Siemens D5000, avec la raie $K\alpha$ du Cu. Le seul traitement subi par les diagrammes a été l'élimination de la contribution $K\alpha_2$.

En ce qui concerne la résolution de structure sur monocristal, nous avons déposé un monocristal du composé étudié sur un diffractomètre à trois cercles Bruker Smart équipé d'un détecteur tridimensionnel CCD placé à 45 mm du cristal. Une sphère réciproque complète est collectée à température ambiante. Les intensités ont été corrigées pour les effets de bruit de fond, de polarisation et de Lorentz¹, et pour l'absorption en utilisant l'indexation des faces². Les données ont ensuite été de nouveau corrigées avec le programme SADABS³, et les paramètres de maille affinés à partir des données complètes. Les positions métalliques ont été déterminées avec SHELXTL⁴. Les atomes d'oxygène de coordination ont été localisés par des calculs de différence de Fourier. Dans la dernière étape de l'affinement, des paramètres d'anisotropie thermique ont été considérés uniquement pour les atomes métalliques.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres ont été enregistrés entre 170 et 800 nm, sur un spectromètre UV-Visible-Proche IR, modèle Lambda 19, de chez Perkin Elmer. L'optique est constituée d'un double monochromateur à réseaux holographiques, de source tungstène/halogène et deutérium préalignés. La précision photométrique est de $\pm 0,003$ A en UV-Visible, et la répétabilité en longueurs d'ondes (déviations standard) $\pm 0,01$ nm en UV-Visible. Les spectres ont été enregistrés avec une vitesse de balayages en longueur d'onde de 240 nm/mn.

Ce spectromètre est équipé d'une sphère d'intégration, que nous avons utilisée pour les mesures de réflectance diffuse, sur les solides.

¹ SAINT : Area Detector Integration Software, I. Siemens Industrial Automation, Madison, W. I. (1995).

² XPREP, G. M. Sheldrick, University of Gottingen, Germany (1997).

³ SADABS : Area-Detector Absorption Correction, I. Siemens industrial Automation, Madison, W.I. (1996).

⁴ SHELXTL 97 : Program for the Refinement of Crystal Structures, G. M. Sheldrick, University of Gottingen, Germany (1997).

RMN

Les mesures RMN du ^{27}Al ont été réalisées au Centre Commun de Mesures de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, sur un spectromètre AC400 de chez Bruker, calibré avec une solution de nitrate d'aluminium ou de Na_2MoO_4 . Les spectres ont été enregistrés en phase liquide, en RMN statique.

XAS

Les expériences d'EXAFS et de XANES ont été réalisées au Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE), à Orsay, sur la ligne de lumière D42, à l'aide du rayonnement synchrotron fourni par l'anneau de stockage DCI, d'une énergie de 1.85GeV et d'une intensité moyenne de 250mA.

Les spectres XANES au seuil K du Co ont été enregistrés en mode transmission avec un monochromateur de type 2 cristaux Si(311), en utilisant trois chambres d'ionisation comme détecteurs. Les spectres XANES ont été calibrés en énergie grâce à l'utilisation d'une feuille de cobalt métallique placée sur le trajet du faisceau de rayons X après chaque échantillon. La calibration a été effectuée en fixant l'énergie du point d'inflexion du spectre de cette feuille de Co à 7,72 keV. Le temps d'acquisition pour un spectre XANES (7680-7830 eV) est de 15 minutes environ, et deux spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon.

Les données EXAFS ont été enregistrées en mode transmission, au seuil K du molybdène à travers un monochromateur de type 2 cristaux, Ge(400), ou au seuil K du cobalt, à travers un monochromateur de type channel cut, Si(111), et deux chambres d'ionisation comme détecteurs. Au seuil K du Mo, le temps d'acquisition pour un spectre (19900-20900 eV) est de 15 minutes, et trois spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon. Au seuil K du Co, le temps d'acquisition pour un spectre (7600-8600 eV) est de 30 minutes, et cinq spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon.

Les composantes EXAFS des spectres ont ensuite été extraites et analysées grâce aux logiciels de A. Michalowicz EXAFS98ppc et Round Midnight⁵. Le spectre EXAFS est d'abord transformé de l'espace des k (k^3 , fenêtre de Kaiser de 3,7-13,3 \AA^{-1} au seuil k du Mo et

⁵ A. Michalowicz, *J. Phys. IV*, **7**, C2, (1997).

2,2-14,9 Å⁻¹ au seuil K du Co) à l'espace des R pour obtenir la fonction de distribution radiale (RDF). Le signal EXAFS pour une ou plusieurs sphères de coordination est isolé par transformée de Fourier inverse de la RDF sur la région appropriée, et affiné selon l'équation EXAFS de diffusion simple avec des fonctions de phase et d'amplitude calculées par le code de calcul FEFF^{6,7,8,9}. Pour chacun des signaux EXAFS au seuil K du Mo et du Co, nous présentons les paramètres d'affinement obtenus à partir des phases et amplitudes de rétrodiffusion issues d'un calcul théorique. Pour cela, nous avons généré avec le code de calcul FEFF des fichiers de phase et d'amplitude à partir de données cristallographiques déterminées par la résolution de structure sur monocristal. Après avoir vérifié l'absence de phénomènes de diffusion multiple, nous avons affiné avec le logiciel Round Midnight les signaux EXAFS expérimentaux en utilisant les fichiers de phase et d'amplitude extraits du code de calcul FEFF.

Pour l'affinement des signaux EXAFS expérimentaux, la stratégie suivante est employée :

Si l'analyse débute parfois par l'étude des différents pics de la transformée de Fourier considérés séparément, le résultat final provient toujours de l'affinement du spectre global. Tous les paramètres sont laissés libres lors de l'affinement, sauf le ΔE , qui est imposé identique pour toutes les couches, ce paramètre dépendant de l'acquisition et concernant l'ensemble du spectre. La qualité de l'affinement est estimée d'une part par la méthode des moindres carrés, et d'autre part par une appréciation visuelle de la concordance des signaux EXAFS expérimentaux et simulés, ainsi que des modules et des parties imaginaires de leurs transformées de Fourier. Les résultats des affinements sont présentés dans des tableaux dans lesquels on trouve pour chaque couche, un nombre de coordination (N), une distance de liaison (R), un écart du facteur de Debye-Waller entre la simulation et l'expérimental ($\Delta\sigma$), un décalage en énergie (ΔE), et le résidu, qui correspond à la moyenne des carrés des écarts entre la simulation et l'expérimental.

⁶ A. L. Ankoudinov, *thèse*, University of Washington (1996).

⁷ J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5135 (1991).

⁸ J. J. Rehr, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 3397 (1992).

Analyses thermiques

Les analyses ATG ont été effectuées sur une thermobalance 2960 SDT (Simultaneous ATG and DSC), de TA Instruments. Les mesures se sont déroulées sous un flux d'hélium pur ou sous un mélange oxygène + hélium, avec un débit de 100 mL/min, avec une rampe de montée en température de 3°C/min, jusqu'à 550°C. Pour certaines mesures, un spectromètre de masse a été couplé à la thermobalance.

⁹ S. I. Zabinsky, et al., *Phys. Rev. B*, **52**, 2995 (1995)

Annexe B

Paramètres structuraux des hétéropolycomposés utilisés pour les affinements des signaux EXAFS au seuil K du Mo

Les paramètres structuraux des sels $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ et $\text{AlMo}_6(\text{Co})$ déterminés par DRX et utilisés pour la création de fichiers de phase et d'amplitude théoriques par le code de calcul FEFF, sont rassemblés dans les tableaux B-1 à B-4. Ces données nous ont permis d'affiner les signaux EXAFS expérimentaux de ces composés au seuil K du Mo.

Tableau B-1 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$

Voisin du Mo	O(1)	O(2)	O(3)	Mo	Co
Nombre	2.0	2.0	2.0	2.0	0.7
Distance (Å)	1.70	1.93	2.30	3.30	3.20

Tableau B-2 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$

Voisin du Mo	O(1)	O(2)	O(3)	Mo	Co
Nombre	2.0	2.0	2.0	2.0	0.7
Distance (Å)	1.70	1.93	2.30	3.29	3.20

Tableau B-3 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{CoMo}_6(\text{Co})$

Voisin du Mo	O(1)	O(2)	O(3)	Mo	Co
Nombre	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0
Distance (Å)	1.70	1.93	2.30	3.31	3.30

Tableau B-4 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{AlMo}_6(\text{Co})$

Voisin du Mo	O(1)	O(2)	O(3)	Mo	Al
Nombre	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0
Distance (Å)	1.70	1.93	2.30	3.30	3.30

Annexe C

Paramètres structuraux des hétéropolycomposés utilisés pour les affinements des signaux EXAFS au seuil K du Co

Les paramètres structuraux des sels $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$, $\text{CoMo}_6(\text{am})$ et $\text{CoMo}_6(\text{Co})$ déterminés par DRX et utilisés pour la création de fichiers de phase et d'amplitude théoriques par le code de calcul FEFF, sont rassemblés dans les tableaux C-1 à C-4. Ces données nous ont permis d'affiner les signaux EXAFS expérimentaux de ces composés au seuil K du Co.

Tableau C-1 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{am})$

Voisin du Co	O	Co	Mo(1)	Mo(2)
Nombre	6	1	2	5
Distance (Å)	1.90	2.77	3.01	3.26

Tableau C-2 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}(\text{Co})$

Voisin du Co	O(1)	O(2)	Co	Mo(1)	Mo(2)
Nombre	2.4	3.6	0.4	0.8	2
Distance (Å)	1.90	2.08	2.77	3.02	3.27

Tableau C-3 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{CoMo}_6(\text{am})$

Voisin du Co	O(1)	Mo
Nombre	4	3
Distance (Å)	2.00	3.29

Tableau C-4 : Paramètres structuraux utilisés pour l'affinement du signal EXAFS du sel $\text{CoMo}_6(\text{Co})$

Voisin du Co	O(1)	O(2)	Mo
Nombre	4	2	3
Distance (Å)	2.00	2.12	3.29

Annexe D

Test catalytique d'hydrodésulfuration du thiophène

Le test catalytique est réalisé à pression atmosphérique, sur une masse de 200 mg de catalyseur, à 300°C.

Le précurseur oxyde est tout d'abord sulfuré in situ, sous un mélange H₂S / H₂ dans les proportions 10/90, et sous un débit de gaz de 6 L/h. La sulfuration s'effectue à 400°C pendant 2 heures, avec une vitesse de montée en température de 360°C/h.

Le four est ensuite refroidi jusqu'à 300°C, toujours sous flux de H₂S/H₂, puis le catalyseur est placé sous un mélange thiophène / H₂. Le thiophène, qui se trouve dans un bain à 14,5°C, a une pression de vapeur saturante de 50 torr. Il est entraîné par l'hydrogène et la fraction de 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 de conversion sont identifiés comme étant du n-butane et des butènes. Le taux de conversion est calculé au bout de 3 heures, lorsqu'il s'est stabilisé. Le taux de conversion, X, est déterminé par la relation suivante :

$$X = \frac{\sum_i S_i}{\sum_i (S_i + \frac{4}{3,4} S_t)}$$

avec S_i : surface du pic du chromatogramme pour le produit i
 S_t : surface du pic du chromatogramme pour le thiophène

Annexe E

Glossaire

- HDS : hydrodésulfuration
- HDT : hydrotraitement
- HPA : hétéropolyanion
- HPC : hétéropolycomposé
- HMA : heptamolybdate d'ammonium
- DRX : Diffraction de rayons X
- SRD : Spectroscopie de Réflectance Diffuse
- SPX : spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X
- EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure (spectroscopie d'absorption de rayons X)
- XANES : X-Ray Absorption Near-Edge Structure
- METHR : Microscopie électronique en transmission, à haute résolution

RESUME

Des composés associant le cobalt et le molybdène dans l'hétéropolyanion (HPA) de type Anderson, $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ (CoMo_6) ou la structure dérivée $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$) ont été synthétisés puis caractérisés notamment par spectroscopies Raman et EXAFS. En associant à l'HPA le cation Co^{2+} on peut atteindre un rapport Co/Mo de 0,5. Ces hétéropolycomposés (HPC) ont servi à préparer des catalyseurs d'hydrodésulfuration (HDS) $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Les catalyseurs innovants à base d'HPC ont une activité en HDS supérieure de 70% à celle de catalyseurs classiques, en particulier pour le solide à base de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$. Les sels de $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ préservent leur structure jusqu'à l'étape de séchage du précurseur oxyde. La complexation du cobalt par le molybdène est un moyen intéressant d'éviter la perte de cobalt dans l'alumine. Si la calcination conduit à une même phase oxomolybdate sur tous les précurseurs oxydes, l'interaction entre le cobalt et le molybdène lors de l'imprégnation est néanmoins à l'origine du meilleur effet promoteur du cobalt. Une meilleure décoration des feuilletts de MoS_2 (l'espèce active du catalyseur) par le cobalt lors de l'étape de sulfuration explique l'amélioration des performances catalytiques.

Mots clés : Hydrodésulfuration, Hétéropolyanion, Structure d'Anderson, Catalyseur $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Effet promoteur, Spectroscopie EXAFS, Spectroscopie Raman.

ABSTRACT

Compounds associating cobalt and molybdenum in the Anderson-type heteropolyanion (HPA) $\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ (CoMo_6) or the structure derived from it, $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4^{6-}$ ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$), were synthesized and characterized, using mainly Raman and EXAFS spectroscopies. The association of Co^{2+} cation with the HPA allows an increase of the Co/Mo ratio up to 0,5. We used these heteropolycompounds (HPC) to prepare $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrodesulfurization (HDS) catalysts. The innovating HPC-based catalysts, especially the solid obtained from the cobalt salt of $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$, are 70% more active in HDS than the classical catalysts. The structure of the salts of $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ is preserved until the drying step of the oxidic precursor. Complexation of cobalt by molybdenum is an interesting way of preventing the loss of cobalt inside the alumina. Even if calcination leads to the same oxomolybdate phase on all oxidic precursors, the interaction between cobalt and molybdenum during the impregnation step is however at the origin of the better promoting effect of cobalt. A better decoration of MoS_2 slabs (the active species of the catalyst) by cobalt during the sulfidation step explains the improvement of catalytic performances.

Key words : Hydrodesulfurization, Heteropolyanion, Anderson structure, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, Promoting effect, EXAFS spectroscopy, Raman Spectroscopy.