



HAL
open science

Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine

Jonathan Moreau

► **To cite this version:**

Jonathan Moreau. Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10044 . tel-00865838

HAL Id: tel-00865838

<https://theses.hal.science/tel-00865838v1>

Submitted on 25 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 44-2012

Année 2012

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

- Spécialité Chimie -

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLÔME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 29/03/2012

par

Jonathan MOREAU

**Rationalisation de l'étape d'imprégnation
de catalyseurs à base d'hétéropolyanions
de molybdène supportés sur alumine.**

Directeur de thèse : M. Stéphane LORIDANT

JURY : M. Stéphane DANIÈLE, président du jury
M. Xavier CARRIER, rapporteur
Mme Carole LAMONIER, rapporteur
M. Cyril RUCKEBUSCH, examinateur
M. Olivier DELPOUX, ingénieur de recherche IFPEN
Mme Elodie DEVERS, invitée
M. Mathieu DIGNE, invité

Remerciements

Tout d'abord, je commencerai par remercier l'Université Claude Bernard Lyon 1 et Monsieur Jean-Marc Lancelin, directeur de l'école doctorale 206 de Chimie de Lyon, pour m'avoir permis de me lancer dans trois années de recherche autant formatrices qu'enrichissantes. Je remercie également tous les membres du Jury d'avoir accepté de juger mes travaux de thèse, et de venir à IFPEN pour assister à la soutenance et délivrer leur évaluation finale.

Ensuite, je continuerai en remerciant les personnes du laboratoire de l'IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon) à Villeurbanne où je suis resté un an. Je tiens donc à remercier Monsieur Michel Lacroix pour m'avoir permis d'effectuer mes travaux de thèse en collaboration avec son laboratoire. Je remercie ensuite Messieurs Christophe Geantet et Jean-Marc Millet pour leur accueil au sein de leur groupe RAVIH (RAffinage et Valorisation Innovante des Hydrocarbures). Groupe que je remercie également dans sa totalité pour son excellente ambiance. Des remerciements particuliers à Stéphane Loridant, mon directeur de thèse, pour m'avoir fait partager son expertise de la spectroscopie Raman en plus de tous ses conseils formateurs, sa démarche scientifique, les discussions que nous avons eues, sa patience et sa rigueur correctionnelle. Pour n'en citer que quelques autres, Gilles Berhault, mon collègue de bureau, Chantal Lorentz, qui a réalisé les mesures de RMN, les doctorants Delphine Gotteland et Jérôme Stihle, notamment pour les matchs défoulants de badminton, ainsi que Pascaline Garbey et sa bonne humeur.

J'adresserai un grand remerciement supplémentaire au personnel des services scientifiques, Gérard Bergeret et Françoise Bosselet pour les diffractions des Rayons-X, Pascale Mascunan et Noëlle Cristin pour les analyses texturales, Swamy Prakash pour m'avoir laissé manipuler le spectromètre UV, et bien évidemment Marlène Daniel qui m'a formé à l'utilisation du spectromètre Raman.

En ce qui concerne IFP Energies Nouvelles, je remercie Monsieur Thierry Bécue pour m'avoir permis de mener mes travaux de thèse au sein de sa direction Physique et Analyses. Je remercierai également Madame Nathalie Schildknecht de m'avoir accueilli dans son département Caractérisation des Produits dans les meilleures conditions, ainsi que Monsieur Christophe Pichon par la suite. Je ne remercierai jamais assez Mathieu Digne, sans lequel je ne me serai probablement pas lancé dans l'aventure qu'une thèse représente (je n'oublie pas non plus le rôle de Gracinda Ribeiro et Audrey Bonduelle). Les discussions, ses

conseils, ses idées m'ont été d'une aide très précieuse, non seulement avant, mais aussi pendant toute la durée de ma thèse au cours de laquelle il m'a encadré. Tout comme Olivier Delpoux qui m'a appuyé, qui m'a fait confiance, qui a passé beaucoup de temps à me conseiller, beaucoup de temps à relire des pages et des pages parfois indigestes, et qui a contribué à faire de cette thèse un travail de qualité. Karin Marchand m'a également encadré et aidé avec son dynamisme et sa longue expérience, avant son départ. Je remercierai donc Elodie Devers d'avoir réussi à m'encadrer en cours de route avec enthousiasme pour conserver l'expertise en hydrotraitement nécessaire à cette thèse. Je tiens à remercier Gracinda Ribeiro, Florence Del Toso, Sophie Bailly, Corinne Sagnard, David Gonçalves, Charles Leroux, Eric Lido, Marie-Paul Finot, pour toute l'aide technique qu'ils m'ont apporté. J'ajouterai dans ces remerciements l'équipe technique des différents laboratoires R05 qui ont réalisé mes quelques demandes d'analyses (notamment Philippe Lecour pour l'XPS, le laboratoire de microscopie pour sa réactivité, ainsi que les laboratoires AA-ICP et RX).

Ayant été en collaboration avec la direction Catalyse et Séparation, je remercierai Monsieur Denis Guillaume, ainsi que Fabrice Bertoncini et son département Catalyse par les sulfures au sein duquel j'ai pu préparer mes échantillons. Les doctorants Mathias Ruinat De Brimont, Jérémy Francis, Bertrand Baubet, Fabien Leydier, Guillaume Magendie, avec qui j'ai passé de bons moments. Mes remerciements s'adressent également aux technicien(ne)s Gracinda Ribeiro, Véronique Delattre, Julie Marin, Georges Fernandès, Florence Del Toso, Sébastien Aubineau, qui m'ont apporté une aide précieuse, ainsi qu'à toutes et tous les autres membres du groupe de catalyse par les sulfures.

Je n'oublierai pas de remercier Nathalie Crozet et Jean Ouvry, mes collègues de bureau, qui se sont bien occupés de moi, notamment en s'inquiétant pour ma santé. Merci également à leurs collègues Nicolas Girod, Frédérique Hauviller, Michael Legast, Denis Roux, et Saliha Benguesmia.

Je m'arrêterai ici pour finalement remercier toutes les personnes que je n'ai pas nommées mais que j'ai rencontrées plus ou moins promptement tout au long de ces trois dernières années et qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement, à l'aboutissement de mes travaux de thèse.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	2
LEXIQUE	1
GRANDEURS ET UNITES	2
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I - PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	8
1. L'HYDROTRAITEMENT DU PETROLE	8
1.1 RAFFINAGE DU PETROLE ET HYDROTRAITEMENT	8
1.2 LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT	12
1.2.1 Préparation	14
1.2.2 Caractérisation	16
1.2.2.1 <i>Caractérisation des précurseurs oxydes</i>	16
1.2.2.2 <i>Caractérisation des catalyseurs sulfurés</i>	17
1.3 LES HETEROPOLYANIONS (HPA)	19
1.3.1 HPA d'Anderson : monomère $H_mX^nM_6O_{24}$ et dimère $H_mX^n_2M_{10}O_{38}$	22
1.3.1.1 <i>Synthèse des HPA d'Anderson à base de molybdène et de cobalt</i>	23
<i>HPA d'Anderson avec l'ammonium en contre-ion</i>	23
<i>HPA d'Anderson avec le cobalt en contre-ion</i>	24
1.3.1.2 <i>Étude du dimère d'Anderson</i>	25
1.3.1.3 <i>Synthèse de l'HPA d'Anderson $[H_6AlMo_6O_{24}]^{3-}$</i>	26
1.3.2 Caractérisation des HPA	27
1.4 CONCLUSION	32
2. PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES LORS DE LA PREPARATION D'UN CATALYSEUR SUPPORTE	33
2.1 STABILITE DES ESPECES DANS LA SOLUTION D'IMPREGNATION EN FONCTION DU PH	33
2.2 INTERACTIONS SOLUTION/SUPPORT LORS DE L'IMPREGNATION	34
2.2.1 Les interactions solution/surface d'un oxyde	37
2.2.2 Modèles théoriques surface/interface	38
2.2.2.1 <i>Modèles d'ionisation de surface</i>	38
2.2.2.2 <i>Structure de l'interface support / solution</i> ^[77]	41
2.2.2.3 <i>Modes d'adsorption</i>	43
2.2.2.4 <i>Amélioration apportée à la modélisation de la structure de l'interface</i>	48
2.2.3 Détermination du mode d'adsorption prédominant ^[77]	51
2.2.4 Dissolution partielle du support	54
2.3 DIFFUSION / INTERACTIONS DE LA SOLUTION LORS DE LA MATURATION DU SUPPORT IMPREGNE	56
2.4 DIFFUSION / CONVECTION / INTERACTIONS LORS DU SECHAGE DU SUPPORT IMPREGNE ^[1]	57
2.5 CHANGEMENTS DE PHASES LORS DE LA CALCINATION ET DE L'ACTIVATION	57
3. OBJECTIFS DE LA THESE	59
CHAPITRE II - METHODOLOGIE ET MOYENS EXPERIMENTAUX	62
1. METHODOLOGIE	62
1.1 ÉTUDE DES SOLUTIONS D'IMPREGNATION	63
1.1.1 Optimisation de la synthèse de $(3 Co^{2+}; H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-})$	63
1.1.2 Étude de la stabilité de $(3 Co^{2+}; H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-})$ en fonction du pH, de [Mo], et de Co/Mo	64
1.2 ÉTUDE DE L'IMPREGNATION DE L'ALUMINE γ PAR $(3 Co^{2+}; H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-})$	65
1.3 ÉTUDE DE L'IMPACT DE L'ETAPE D'IMPREGNATION SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE	66
2. MOYENS EXPERIMENTAUX	67
2.1 PREPARATION DE SOLUTIONS ET COMPOSES DE REFERENCE	67
2.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS IMPREGNES	68
2.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION	69
2.3.1 Spectroscopie Raman	70
2.3.1.1 <i>Théorie</i>	70

2.3.1.2 La quantification	73
2.3.1.3 Appareillage	74
2.3.1.4 Prétraitement des données	75
2.3.1.5 La méthode SIMPLISMA	78
2.3.2 Autres techniques	83
2.3.2.1 Spectroscopie UV-visible	83
2.3.2.2 Spectroscopie RMN ²⁷ Al	84
2.3.2.3 Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES)	85
2.3.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)	86
2.3.3 Techniques de caractérisation des phases sulfures	87
2.3.3.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	87
2.3.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)	92
2.4 TESTS CATALYTIQUES	93
3. MISE AU POINT DES CONDITIONS EXPERIMENTALES (RAMAN)	95
4. CONCLUSION	102
<hr/>	
CHAPITRE III – ETUDE DES SOLUTIONS D'IMPREGNATION	104
<hr/>	
1. FORMATION ET STABILITE DE H₄CO₂MO₁₀O₃₈⁶⁻	105
1.1 OPTIMISATION DU PROTOCOLE DE SYNTHÈSE	105
1.1.1 Méthode catalytique	107
1.1.2 Méthode hydrothermale	109
2. SPECIATION DE MO ET CO DANS LES SOLUTIONS CoMo	111
2.1 INFLUENCE DU RAPPORT Co/MO	111
2.2 INFLUENCE DU pH	114
2.2.1 Solutions Co/Mo = 0,5	114
2.2.2 Solution Co/Mo < 0,5	117
2.3 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION [Mo]	121
2.4 INFLUENCE DE LA MODIFICATION CONSECUTIVE DU RAPPORT Co/MO	122
3. DISCUSSION	124
3.1 CHIMIE GOUVERNANT LA FORMATION DU DIMERE	124
3.2 DOMAINES DE STABILITE	127
4. CONCLUSION	128
<hr/>	
CHAPITRE IV - ÉTUDE DES IMPREGNATIONS DE SOLUTIONS A BASE D'HPA	
H₄CO₂MO₁₀O₃₈⁶⁻	129
<hr/>	
1. IMPREGNATIONS A L'EQUILIBRE (EN EXCES)	130
1.1 METHODE ET PREPARATION DES ECHANTILLONS	130
1.2 ISOTHERME D'ADSORPTION DE (3 Co ²⁺ ; H ₄ CO ₂ MO ₁₀ O ₃₈ ⁶⁻) SUR γ-AL ₂ O ₃	132
1.2.1 Isotherme aux faibles concentrations ([Mo] _{ini} < 0,3 M)	133
1.2.2 Isotherme aux concentrations intermédiaires (0,3 M < [Mo] _{ini} < 0,8 M)	146
1.2.3 Isotherme aux fortes concentrations ([Mo] _{ini} > 0,8 M)	155
1.3 RATIONALISATION DES MECANISMES MIS EN JEU	159
1.3.1 Étude de la conservation du dimère	160
1.3.2 Étude de la phase amorphe de cobalt en interaction avec l'alumine	162
1.4 CONCLUSION	163
2. IMPREGNATIONS A SEC	167
2.1 CORRESPONDANCE IMPREGNATION A SEC / A L'EQUILIBRE	167
2.1.1 Temps de maturation	167
2.1.2 Densité d'atomes de molybdène	169
2.2 VALIDATION DES HYPOTHESES DE REACTIONS MISES EN JEU LORS DE L'IMPREGNATION	169
2.3 CONCLUSION	173
2.4 GENERALISATION DU MODELE DE L'IMPREGNATION	173
2.4.1 Effet du rapport Co/Mo	173
2.4.2 Influence du pH de la solution (3 Co ²⁺ ; H ₄ CO ₂ MO ₁₀ O ₃₈ ⁶⁻)	178
3. CONCLUSION	181

CHAPITRE V – EFFET DE LA METHODE DE PREPARATION DES CATALYSEURS COMO SUR LA PHASE ACTIVE SULFURE	184
1. CHOIX DES CATALYSEURS	185
2. PREPARATION DES CATALYSEURS	186
2.1 IMPREGNATION ET MATURATION	186
2.2 SECHAGE	188
2.3 CALCINATION	191
3. PERFORMANCES CATALYTIQUES	194
3.1 CATALYSEURS SECHES	194
3.1.1 Impact des précurseurs : voie HMA vs voie HPA	194
3.1.2 Effet du rapport Co/Mo	195
3.1.3 Effet de la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation	196
3.1.4 Effet du pH de la solution d'imprégnation	198
3.2 CATALYSEURS CALCINES	198
3.3 CONCLUSION SUR LES TESTS CATALYTIQUES	199
4. CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS SULFURES	200
4.1 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)	200
4.1.1 Voie HMA	201
4.1.2 Voie HPA	203
4.2 SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X (XPS)	206
4.2.1 Spectres Mo 3d	206
4.2.2 Spectres Co2p	207
4.2.3 Quantification élémentaire	209
4.2.4 Taux de sulfuration et de promotion	211
4.2.5 Comparaison : voie HMA vs voie HPA	213
4.2.6 Effet du rapport Co/Mo	214
4.2.7 Effet de la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation	217
5. CONCLUSION	220
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	222
RÉFÉRENCES	227
ANNEXES	239

Lexique

ARXPS : Spectroscopie des Photoélectrons X en Angle Résolu
ATD : Analyse Thermique Différentielle
ATG : Analyse ThermoGravimétrique
CP MAS : Polarisation Croisée à l'Angle Magique de Rotation
DRS : Spectroscopie par Réflexion Diffuse
DRX : Diffraction des Rayons X
EDA : Spectroscopie d'Absorption des rayons X par énergie dispersive (ou EDAX)
EDS : Spectroscopie des rayons X à Sélection d'Énergie
EXAFS : Structure fine par absorption des rayons X étendus
FCC : Craquage Catalytique en lit Fluidisé
FX : Fluorescence des Rayons X
GI-XAFS : Structure fine par Absorption des rayons X en Incidence Rasante
HC : Hydrocarbures
HCK : Hydrocraquage
HDM : Hydrodémétallation
HDN : Hydrodéazotation
HDO : Hydrodésoxygénation
HDS : Hydrodésulfuration
HDT : Hydrotraitement
HPA : HétéroPolyAnion
HMA : Heptamolybdate d'Ammonium
IHP : Plan d'Helmholtz Interne
IR : Infrarouge
MEB : Microscopie Électronique à Balayage
MET : Microscopie Électronique en Transmission
OHP : Plan d'Helmholtz Externe ou plan de Stern
PCN : Point de Charge Nulle
PIE : Point Isoélectrique
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RPE : Résonance Paramagnétique Électronique
SM : Spectrométrie de Masse
TPR : Réduction Programmée en Température
UV : Ultra-violet
Vis : Visible
XANES : Spectroscopie de Structure Près du Front d'Absorption des rayons X
XPS : Spectroscopie des Photoélectrons X

m : moyen
s : intense
sh : épaulement
vs : très intense
w : faible

Oh : octaédrique
Td : tétraédrique

Grandeurs et Unités

Nom	Notation	Unité abrégée	Unité
Absorbance	A		Sans unité
Acidité / Basicité	pH		Sans unité
Amplitude	â	u. a.	Unité arbitraire
Concentration molaire	[C]	M ou mol.L ⁻¹	Mole par Litre
Constante d'équilibre	K		Sans unité
« log(K) »	pK		Sans unité
Débit	Q	mL.min ⁻¹ L.h ⁻¹	Millilitre par minute Litre par heure
Énergie		J	Joule
Énergie (de liaison)		eV	Électronvolt
Fréquence		Hz kHz MHz	Hertz KiloHertz MégaHertz
Intensité, Intensité relative	I	u. a.	Unité arbitraire
Longueur	d	m cm mm	Mètre Centimètre Millimètre
Longueur d'onde	λ	nm	Nanomètre
Masse	m	g kg mg	Gramme Kilogramme Milligramme
Masse molaire	M	g.mol ⁻¹	Gramme par mole
Nombre d'onde	ν	cm ⁻¹	Centimètre moins un
Pression		bar Torr	Bar Torr
Puissance	P	W μW	Watt MicroWatt
Quantité molaire	n	mol	Mole
Surface	S	m ²	Mètre carré
Surface spécifique	S _{BET}	m ² .g ⁻¹	Mètre carré par gramme
Température	T	°C K	Degré Celsius Degré Kelvin
Temps	t	h min s ms μs	Heure Minute Seconde Milliseconde Microseconde
Vitesse de chauffe		°C.min ⁻¹	Degré Celsius par minute
Volume	V	L mL NL	Litre Millilitre Normal Litre
Volume poreux	V _p	cm ³ .g ⁻¹	Centimètre cube par gramme

Note : d'autres grandeurs et unités pourront être utilisées et définies lors de leur première apparition dans le texte.

Introduction

Les catalyseurs sont des composés qui diminuent l'énergie d'activation des processus chimiques, c'est à dire qu'ils contribuent à diminuer l'apport d'énergie nécessaire aux réactions chimiques. Les catalyseurs augmentent donc les vitesses des réactions mais ne modifient pas la thermodynamique des réactions. Ils sont utilisés dans près de 85 % des procédés industriels chimiques (*Tableau 1*)^[1]. Par exemple, la synthèse de l'ammoniac, composé ayant largement contribué au développement d'engrais pour l'agriculture, n'aurait pas été rentable à échelle industrielle sans un catalyseur. Nous pourrions également citer la préparation des acides sulfurique (traitement de la laine notamment) et nitrique. En ce qui concerne les matériaux, les polymères (plastiques, textiles, mousses, etc.) n'auraient pas pu révolutionner le XX^e siècle sans l'aide de catalyseurs de synthèse des monomères et de catalyseurs de polymérisation. Dans le domaine de l'énergie, la transformation du charbon ou du gaz naturel en produits à plus haute valeur ajoutée nécessite l'utilisation de catalyseurs. Cela est également le cas dans quasiment toute l'industrie du raffinage (craquage et purification des hydrocarbures, etc.). En plus de cette importance économique, l'impact environnemental de la catalyse est positif puisque les quantités d'énergie et de matières premières nécessaires pour la production s'en trouvent réduites. Des catalyseurs sont même utilisés pour préserver l'environnement : nous pouvons citer par exemple les pots catalytiques utilisés dans la dépollution des gaz d'échappement des moteurs automobiles.

Sur l'ensemble des procédés catalytiques, la catalyse hétérogène représente une part de 80% et les ventes des catalyseurs concernés ont avoisiné les douze milliards de dollars en 2004^[1].

Tableau 1 – Quelques catalyseurs hétérogènes et leurs applications principales ^[1].

Catalyseurs	Applications
Ni / SiO ₂	Hydrogénation
K ₂ O / Al ₂ O ₃ / Fe	Synthèse de l'ammoniaque
Ag / α-Al ₂ O ₃	Époxydation
CrO _x / SiO ₂	Polymérisation
CoMoS ₂ / γ-Al ₂ O ₃	Hydrotraitement
Co / SiO ₂	Synthèse Fischer-Tropsch
Cu / ZnO / Al ₂ O ₃	Synthèse du méthanol
Zéolite Y composite	Craquage catalytique
Pt / Mordénite	Hydroisomérisation d'alcane légers
V ₂ O ₅ / TiO ₂	Élimination de NO _x
Pt / C	Hydrogénation – piles à combustibles

Le raffinage des produits pétroliers est un processus complexe qui s'effectue en un grand nombre d'étapes. Parmi elles, l'hydrotraitement, qui consiste à éliminer la majorité des impuretés soufrées, azotées, oxygénées, et organométalliques dans les charges d'hydrocarbures (produits pétroliers) sous un flux d'hydrogène. Les réactions d'hydrotraitement sont l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodézotation (HDN), l'hydrodéoxygénation (HDO), et l'hydrodémétallation (HDM). L'hydrotraitement sert aussi à hydrogéner en partie les molécules insaturées oléfiniques et aromatiques (HYD). L'hydrotraitement permet ainsi d'obtenir des carburants plus propres et plus respectueux de l'environnement. En effet, lors de la combustion, le soufre présent dans les carburants est responsable des rejets de dioxyde de soufre (SO₂), l'azote est à l'origine des rejets d'oxydes d'azote (NO_x), etc. Malheureusement, tous ces composés sont nocifs pour la santé et pour l'environnement. Le soufre empêche par ailleurs le fonctionnement des pots catalytiques. Ainsi, selon les normes actuelles (2009) plus strictes, la teneur en soufre dans les gasoils ne doit pas excéder 10 ppm alors qu'elle était de 50 ppm en 2005. Pour arriver à de telles teneurs, un traitement catalytique des hydrocarbures concernés de plus en plus performant est nécessaire.

Afin d'améliorer l'efficacité des catalyseurs utilisés, leur mécanisme de fonctionnement doit non seulement être mieux compris, mais leur préparation doit également être maîtrisée et rationalisée à chaque étape, pour pouvoir cibler et obtenir les propriétés catalytiques souhaitées.

Étant donné que les réactions de catalyse hétérogène s'effectuent en surface, un catalyseur doit préférentiellement consister en de petites particules avec une grande proportion d'atomes de surface. Cela est souvent obtenu en dispersant les particules actives sur un support poreux (silice, alumine, charbon actif, etc).

Les catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) sont pour la plupart des sulfures de molybdène ou de tungstène promus par du cobalt, et/ou de nickel (avec un éventuel ajout de phosphore), supportés sur des oxydes de grande surface spécifique (150 à 300 m².g⁻¹) comme l'alumine, la silice, ou un silice-alumine. La phase active des catalyseurs d'HDT est une phase métallique mixte sulfurée. Les catalyseurs à base de cobalt et de molybdène supportés sont généralement utilisés dans les unités d'HDT de gasoil à basse pression qui constituent la majeure partie des unités HDT. Le support présentant le meilleur compromis au niveau de ses propriétés et performances (porosité, surface spécifique, stabilité thermique et mécanique) est l'alumine gamma. C'est pourquoi nous nous intéresserons dans ce travail aux catalyseurs CoMo / γ -Al₂O₃. Les propriétés catalytiques d'un catalyseur sont déterminées par sa composition et sa structure. De ce fait, il est important de bien caractériser les catalyseurs pour arriver à comprendre leur préparation et corrélérer la composition, la structure, et les propriétés catalytiques.

Dans ce contexte, que nous développerons un peu plus en détail dans un premier chapitre bibliographique, nous nous intéresserons dans ce travail à l'étape initiale de la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement, qui est l'étape d'imprégnation. En effet, la dispersion des particules de phase active, et par là même les performances des catalyseurs (activité, sélectivité, stabilité), dépendent grandement de cette étape de synthèse. Dans le premier chapitre sera également expliqué ce que sont et comment sont préparés et caractérisés les catalyseurs d'hydrotraitement, ainsi que les structures et propriétés des hétéropolyanions d'Anderson qui peuvent être utilisés dans leur synthèse. Puis les différentes interactions pouvant intervenir lors de la préparation d'un catalyseur supporté seront exposées, en précisant les modèles d'interface entre la surface d'un oxyde et une

solution électrolytique. À partir de ces informations, nous pourrions présenter les objectifs de la thèse.

Dans un deuxième chapitre, la méthodologie et les moyens expérimentaux mis en œuvre pour réaliser les objectifs seront exposés. Seront aussi décrites les conditions opératoires relatives aux préparations de solutions d'imprégnation et des catalyseurs supportés, ainsi qu'aux techniques de caractérisations et aux tests catalytiques utilisés au cours de ce travail de thèse. Puis les méthodes de traitement des données seront détaillées.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons les propriétés d'une solution contenant des espèces à base de molybdène et de cobalt, et plus particulièrement des hétéropolyanions (HPA), sur un support d'alumine gamma. Les HPA d'Anderson de type $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ sont effectivement des composés prometteurs pour la synthèse des catalyseurs. D'un point de vue thermodynamique, le travail consistera à étudier le comportement des espèces en solution en fonction de différents paramètres physico-chimiques avant l'imprégnation, principalement à l'aide des techniques spectroscopiques Raman et UV-visible. Ces paramètres, comme le pH et la concentration, sont déterminants en ce qui concerne la spéciation des solutions et peuvent varier lors de l'imprégnation. Cette analyse préliminaire permettra ainsi de mieux appréhender l'étude des interactions physico-chimiques entre la solution et le support après imprégnation qui sera réalisée dans le chapitre suivant. La quantification des différentes espèces sera entreprise afin de pouvoir établir les diagrammes de spéciation correspondants et de constituer une base de données utile à l'étude de l'imprégnation, dans l'optique de mieux comprendre et rationaliser la préparation des catalyseurs.

Dans le quatrième chapitre, nous verrons tout d'abord l'étude des imprégnations en fonction des différents paramètres étudiés dans le chapitre précédent. Deux méthodes d'imprégnation seront effectuées : en excès et à sec. L'imprégnation en excès permettra d'accéder à des données supplémentaires par rapport à l'imprégnation à sec qui est la méthode industrielle de synthèse des catalyseurs d'HDT. Ces données, principalement le pH de l'excès de solution et la quantité de support dissout, seront essentielles pour expliquer le comportement des espèces provenant des solutions d'imprégnation lorsqu'elles se retrouvent en présence du support. Les imprégnations en excès permettront également de construire un isotherme d'adsorption des métaux sur l'alumine afin de mieux comprendre les tenants et les

aboutissants des phénomènes se produisant lors de l'imprégnation, grâce aux caractérisations Raman et UV-visible des catalyseurs imprégnés tout au long de l'isotherme.

Pour relier l'étude en solution et l'étude des imprégnations aux performances des catalyseurs, le cinquième chapitre permettra l'évaluation catalytique et la caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et microscopie électronique en transmission (MET) de la phase sulfurée de différents catalyseurs préparés. Nous pourrions ainsi mettre en évidence les phénomènes se produisant lors de la préparation qui influent sur l'activité catalytique finale. Ces travaux donneront ainsi des pistes de préparation de catalyseurs plus actifs.

Chapitre I - Partie Bibliographique

Cet état de l'art concerne la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement du pétrole. Dans un premier temps, nous verrons leur rôle et leur situation dans les raffineries, puis nous aborderons leur préparation ainsi que quelques méthodes couramment utilisées pour les caractériser et les étudier. Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur les processus physico-chimiques pouvant intervenir lors de la préparation des catalyseurs supportés. Enfin, nous présenterons les objectifs de ce travail de thèse qui seront délimités à l'étude de l'étape d'imprégnation.

1. L'hydrotraitement du pétrole

1.1 Raffinage du pétrole et hydrotraitement

Le pétrole brut se compose principalement d'un mélange d'hydrocarbures qui est généralement divisé en trois grands groupes : les paraffines (alcanes), les naphthènes (cycloalcanes), et les aromatiques. Inutilisable tel quel, quand il arrive dans la raffinerie, le pétrole brut est distillé, séparant ainsi les coupes suivant leur point d'ébullition (*Tableau 2*).

Tableau 2 – Fractions de pétrole et points d'ébullition ^[2].

Fractions de pétrole	Domaine de températures d'ébullition
Essence (C ₅ -C ₁₂)	0°C – 185°C
Kérosène (C ₁₀ -C ₁₄)	185°C – 230°C
Gasoil (C ₁₂ -C ₁₇)	230°C – 370°C
Distillats sous vide (C ₁₅ -C ₅₀)	370°C – 600°C
Résidus – bitumes (> C ₅₀)	> 600°C

Selon son origine, le pétrole ne contient pas les mêmes fractions de composés légers ou lourds. Par ailleurs, sont également présents dans le pétrole de petites quantités de composés organiques contenant des hétéroatomes comme le soufre, l'azote, l'oxygène, et des métaux (principalement du nickel et du vanadium). Enfin, de l'eau, des gaz et des composés inorganiques (sels, soufre élémentaire) se retrouvent en différentes quantités selon la localisation des gisements de pétroles (*Tableau 3*).

Tableau 3 – Composition élémentaire des pétroles ^[2].

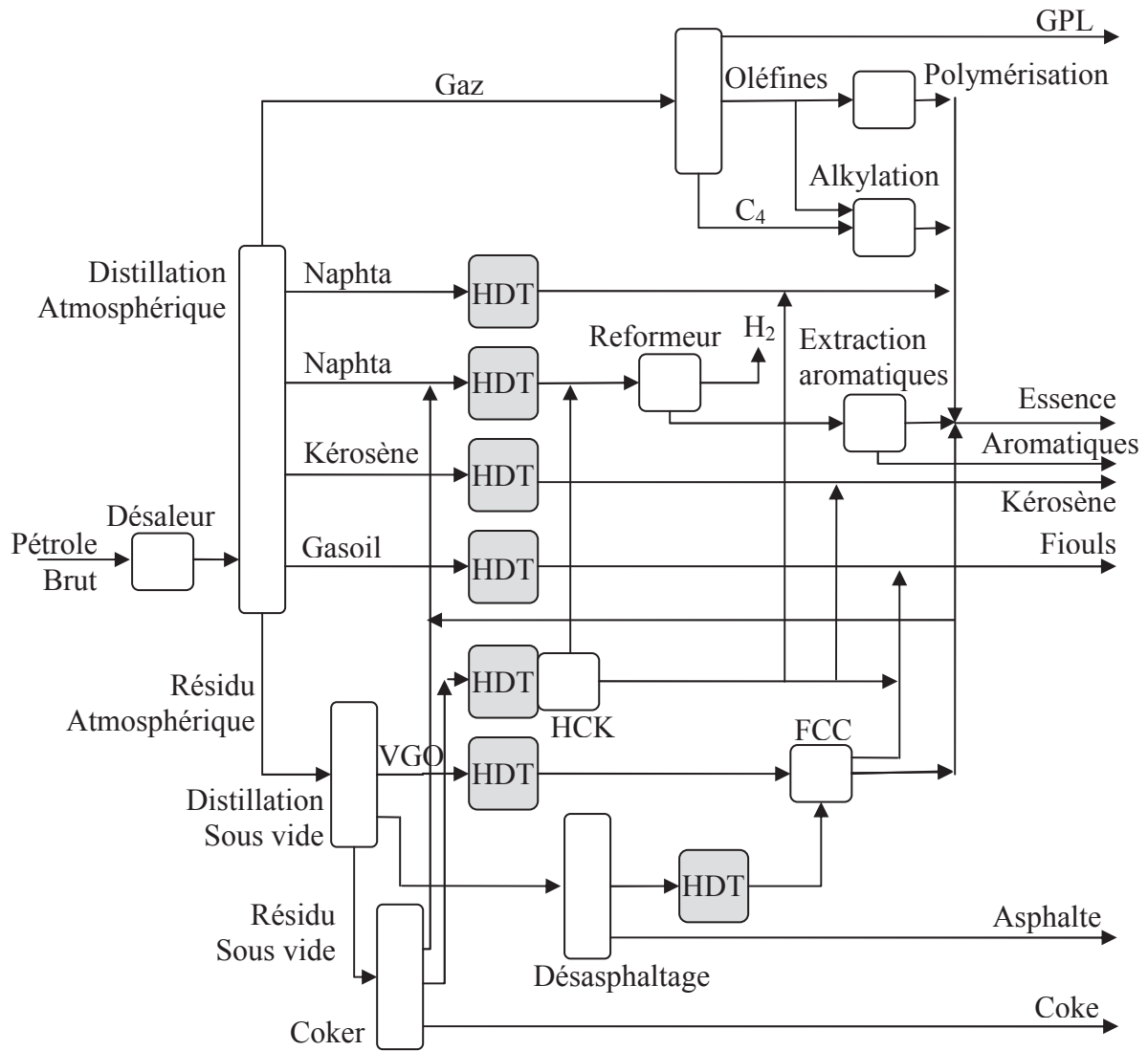
Pétroles bruts	
Éléments	% massique
Carbone	83 - 87
Hydrogène	11 - 15
Soufre	0,04 - 6
Oxygène	0,1 - 0,5
Azote	0,1 - 1,5
Métaux (surtout V et Ni)	0,005 - 0,015

Le but du raffinage est d'adapter les fractions distillées aux spécifications environnementales et techniques (quantités de soufre, d'impuretés, indices d'octane, de cétane...), ainsi qu'à la demande du marché puisque la tendance est de plus en plus aux coupes légères (densité < 0,8), alors que les bruts ont plus de coupes lourdes (densité > 1). Les procédés catalytiques mis en jeu pour répondre à ces exigences sont l'hydrocraquage (HCK) qui permet la conversion des coupes lourdes du pétrole ($T_{\text{éb.}} \geq 370^{\circ}\text{C}$) en coupes plus légères ($T_{\text{éb.}} \leq 370^{\circ}\text{C}$) et l'hydrotraitement. Ce dernier est un procédé catalytique important pour la production de carburants propres puisqu'il permet d'éliminer les hétéroatomes des charges de pétrole, tout en hydrogénant les hydrocarbures insaturés grâce à un flux d'hydrogène. Selon le type d'hétéroatome à éliminer, l'hydrotraitement sera orienté : hydrodésulfuration (HDS) pour éliminer le soufre, hydrodézotation (HDN) pour éliminer l'azote, hydrodémétallation (HDM) pour éliminer les métaux, et hydrodésoxygénation (HDO) pour éliminer l'oxygène. L'HDO devient de plus en plus courant avec l'augmentation des études sur les carburants issus des bioressources qui sont particulièrement riches en composés oxygénés. Enfin, si les composés à éliminer sont des hydrocarbures insaturés, une simple hydrogénation (HYD) sera nécessaire. Le choix de la formulation du catalyseur dépendra de la réaction ciblée, en fonction de la composition du produit initial et du traitement désiré (*Tableau 4*).

Tableau 4 - Applications HDT les plus communes ^[2].

	Charge initiale à traiter	But principal
HDS	Coupe du reformage catalytique	Eviter l'empoisonnement du catalyseur
	Diesel	Réduire la teneur en soufre
	Fuels	Réduire la teneur en soufre
	Coupe du FCC	Eviter l'émission d'oxydes de soufre pendant la régénération
	Résidus	Réduire la teneur en soufre
	Coke	Prétraiter avant FCC Réduire la teneur en soufre
HYD	Diesel	Hydrogéner les aromatiques pour améliorer l'indice de cétane
	Diesel	Hydrogéner les aromatiques pour atteindre les limites environnementales
	Kérosène	Améliorer le point de fumée (réduction des aromatiques)
	Coupe du FCC	Saturer partiellement les polyaromatiques pour améliorer la réactivité/sélectivité au craquage et réduire le cokage du catalyseur FCC
HDN	Huiles lubrifiantes	Améliorer la stabilité
	Coupes FCC et HC	Eviter l'empoisonnement des sites acides
HDM	Coupes FCC et HC	Eviter le dépôt métallique, le craquage non sélectif, la formation de coke, et la destruction des zéolites
	Résidus	Réduire le dépôt des métaux

Le *schéma 1* permet d'apprécier les différents rôles de l'hydrotraitement en raffinerie.



GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié

C₄ : coupe pétrolière constituée de molécules à 4 atomes de carbone

VGO : *Vacuum Gas Oil* ou coupe gasoil obtenu après distillation sous vide

HDT : Hydrotraitement

HCK : Hydrocraquage

FCC : *Fluid Catalytic Cracking* ou craquage catalytique en lit fluide

Schéma 1 – Raffinerie simplifiée illustrant les applications de l'hydrotraitement [2].

1.2 Les catalyseurs d'hydrotraitement

Les catalyseurs d'hydrotraitement auxquels nous nous intéressons sont des catalyseurs hétérogènes dont la phase active est constituée de sulfure de molybdène MoS_2 promu par du cobalt (*annexe 1*), déposé sur des supports à grande surface spécifique tels que Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou bien des zéolithes. A l'échelle industrielle, ils se présentent sous forme de grains (cylindrique, sphérique, etc) d'une taille de 1 à 3 mm afin d'empêcher une perte de charge trop importante dans les réacteurs.

La préparation du catalyseur est une étape primordiale car son efficacité sera obtenue en déposant de manière homogène les particules de phase active de taille nanométrique à l'intérieur des pores (10-100 nm) du support.

Les catalyseurs CoMo sont d'excellents catalyseurs d'HDS, mais sont quelque peu moins actifs en HDN et hydrogénation des aromatiques en comparaison de catalyseurs NiMo. La phase sulfure des catalyseurs monométalliques est connue pour être faiblement active en hydrotraitement. Par contre l'association de deux métaux tels que le molybdène et le cobalt permet d'améliorer leur activité catalytique. Dans les années 1980, Topsøe et ses collaborateurs ^{[3],[4],[5]} ont proposé le modèle de la phase mixte CoMoS qui reste le consensus accepté par la communauté sulfure pour décrire au mieux les catalyseurs d'HDT ^{[6],[7]}. Pour cela, ils se sont appuyés sur des observations des phases sulfurées via spectroscopie Mössbauer, d'absorption des rayons X, et IR. Plus tard, des travaux de modélisations DFT de cette phase ont été menés, notamment à IFPEN (*Figure 1*) ^{[8],[9]}.

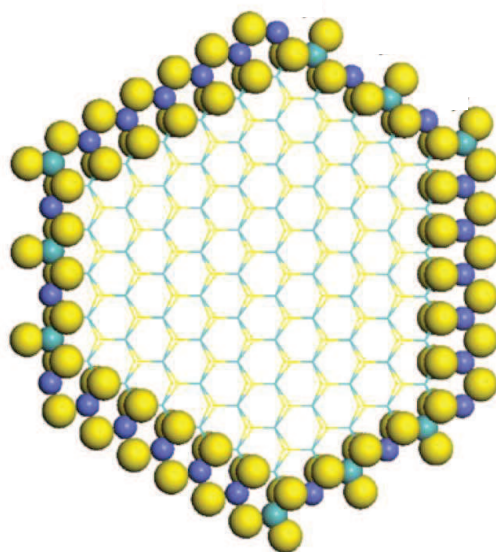


Figure 1 – Exemple d'un modèle DFT d'un feuillet MoS_2 promu par Co vu d'en haut, boules jaunes : soufre, boules vertes : molybdène, boules bleues : cobalt ^{[3],[8]}.

Ainsi, un catalyseur d'HDT à base de molybdène possède une phase active sulfurée MoS_2 supportée qui se présente sous forme de feuillets, et l'ajout de cobalt améliore l'activité d'un tel catalyseur en s'insérant sur les bords des feuillets MoS_2 (**Figure 1**). Ces bords constituent les sites actifs catalytiques ^{Erreur ! Source du renvoi introuvable.,[10]}. Cependant, introduit en trop grande quantité, le cobalt peut conduire à la phase Co_9S_8 , qui n'est pas catalytiquement actif. De plus, le cobalt peut aussi être présent sous la forme CoAl_2O_4 s'il interagit avec l'alumine (**Figure 2**).

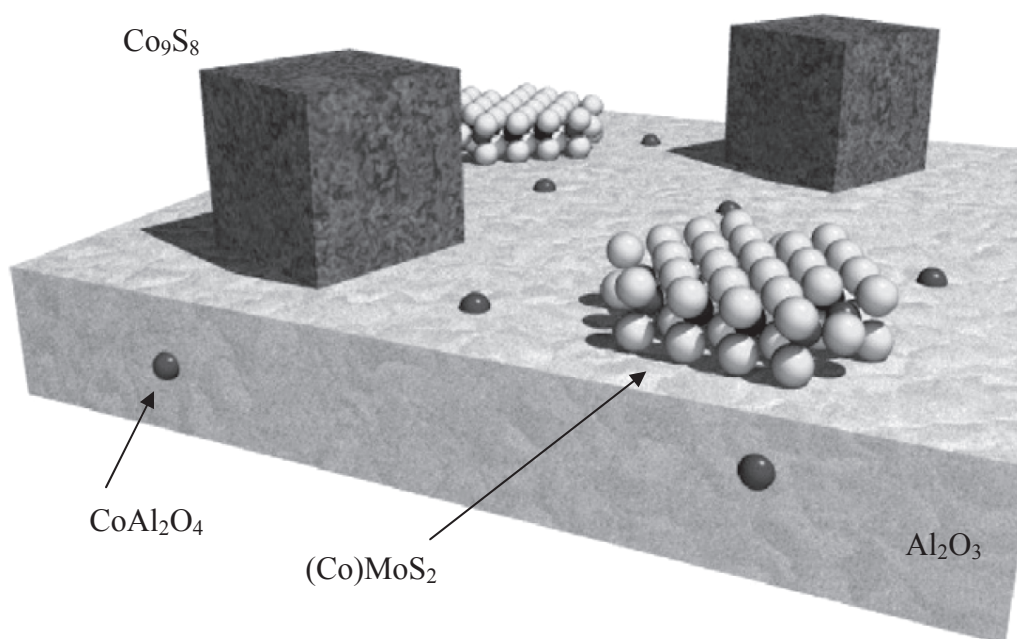


Figure 2 – Représentation schématique des composés présents dans les catalyseurs HDT (modèle de Topsøe ^[11]).

Le but de la préparation d'un catalyseur est donc de maximiser la formation de la phase mixte CoMoS bien dispersée et d'éviter la formation de phases réfractaires comme MoO_3 , CoMoO_4 , ou le cobalt en excès qui formera Co_9S_8 .

1.2.1 Préparation ^[1]

De manière générale, la préparation d'un catalyseur d'hydrotraitement (*Figure 3*) consiste en l'imprégnation d'un support par une solution aqueuse contenant des précurseurs métalliques, suivie d'une maturation pour que la solution pénètre bien les pores du support et d'un séchage pour éliminer le solvant. Le composé obtenu peut ensuite subir une calcination pour restructurer les phases oxydes, et éliminer les éventuels contre-ions gênants, avant d'être sulfuré pour former la phase active.

L'imprégnation à l'équilibre (ou en excès), consiste à immerger le support dans un volume de solution (souvent largement) supérieur au volume poreux du support en maintenant le système sous agitation pour améliorer les échanges entre la solution et le support. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support. Cependant cette méthode ne permet pas de maîtriser la quantité d'éléments déposés et la quantité de solvant à éliminer n'est pas négligeable, d'autant plus qu'une séparation par filtration ou centrifugation est nécessaire. Néanmoins, elle permet d'obtenir des informations utiles à la compréhension de l'imprégnation qui sont inaccessibles dans le cas d'une imprégnation à sec : le pH de la solution en excès, la quantité des éléments effectivement adsorbée sur le support et restant en solution.

L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal (en fait légèrement supérieur) au volume poreux du support. Cela permet de "forcer" la teneur en élément à déposer et d'éviter l'étape de filtration, tout en économisant une quantité non négligeable de solvant. C'est pourquoi cette méthode est utilisée en industrie. Cependant, ce type d'imprégnation peut entraîner un dépôt grossier menant à des catalyseurs dont les particules métalliques sont moins bien dispersées sur le support.

Nous reviendrons plus tard sur ces méthodes d'imprégnation. La méthode de préparation standard est historiquement basée sur l'utilisation de sels d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt comme précurseurs métalliques.

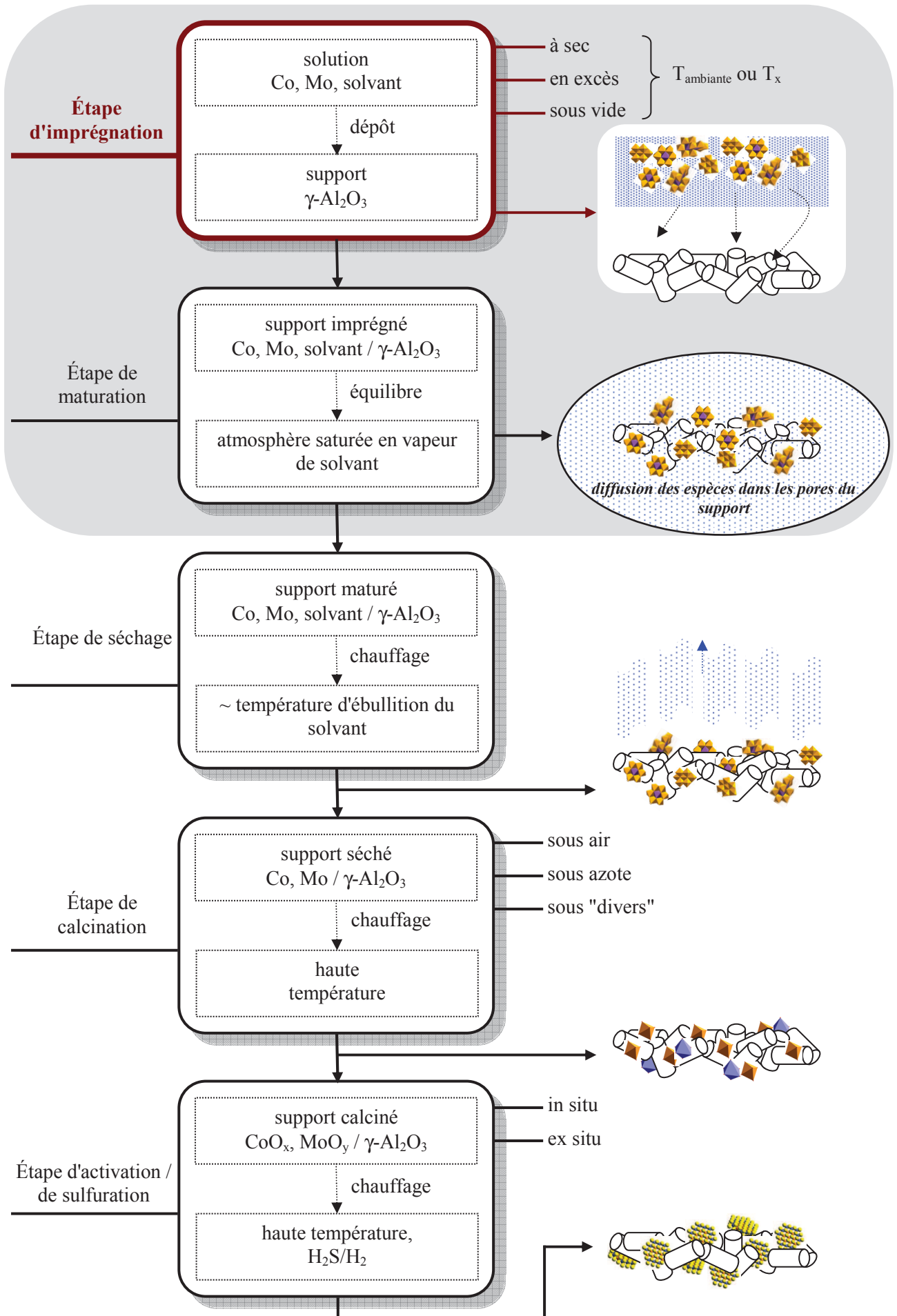


Figure 3 – Représentation schématique de la préparation d'un catalyseur d'HDT supporté.

1.2.2 Caractérisation ^[2]

Dans le but d'améliorer la compréhension du lien entre l'activité du catalyseur d'hydrotraitement et sa structure, il est nécessaire de caractériser complètement les phases sulfures mais aussi leurs précurseurs oxydes. Cependant, obtenir des informations pertinentes n'est pas chose aisée en raison de la nature amorphe ou hautement dispersée des différentes phases présentes. Les techniques les mieux adaptées pour caractériser les précurseurs oxydes et les catalyseurs sulfurés sont présentées dans ce chapitre.

1.2.2.1 Caractérisation des précurseurs oxydes

Diffraction des rayons X (DRX)

De manière générale, aucunes raies de diffraction de phases oxydes ne sont observées à cause de leur nature amorphe. Cependant, des raies peuvent apparaître lorsqu'une phase oxyde s'est formée au cours de la préparation en raison d'une teneur trop élevée en métaux pour une surface spécifique de support donnée ou d'une étape de calcination à trop haute température.

Spectroscopie Raman

Contrairement à la spectroscopie IR, l'alumine répond faiblement en spectroscopie Raman ce qui permet d'observer aisément les vibrations des espèces oxydes de molybdène à la fois dans les solutions d'imprégnation et sur l'alumine imprégnée. La spectroscopie Raman étant la technique principale utilisée au cours de ces travaux, elle sera décrite plus en détail ultérieurement.

Spectroscopie UV-vis

Cette technique est utilisée pour obtenir des informations sur l'environnement de coordination et l'état électronique des métaux, le plus souvent le cobalt et le nickel. Là encore, nous pourrions caractériser les solutions d'imprégnation ainsi que l'alumine imprégnée.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie RMN permet parfois le suivi des solutions d'imprégnation, mais surtout de l'alumine imprégnée, notamment grâce à la RMN ²⁷Al qui peut donner des informations sur la dissolution partielle de l'alumine.

1.2.2.2 Caractérisation des catalyseurs sulfurés

Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Plusieurs tentatives ont été effectuées afin d'établir la structure des phases actives. S'il est difficile de réaliser des observations sur des catalyseurs sulfurés en-dessous de 350°C, il est possible d'identifier des structures en feuillet de MoS₂ pour des catalyseurs qui ont été sulfurés au-dessus de cette température, ou qui ont des teneurs suffisantes en molybdène. Ainsi, des informations statistiques sur la longueur et l'empilement des feuillets peuvent être obtenues ^[12].

Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

Une caractéristique commune des techniques précédentes est la difficulté de caractériser des systèmes sans ordre à grande échelle. Cependant, les phases microcristallines ou amorphes peuvent être étudiées par EXAFS. Malgré la difficulté de sa mise en œuvre, cette technique est de plus en plus utilisée dans l'étude des catalyseurs d'hydrotraitement, d'autant plus qu'elle peut être réalisée in-situ ^[13]. Comme tous les atomes de molybdène contribuent au signal EXAFS, les résultats fournissent des informations sur l'environnement de tout le molybdène présent ainsi que de précieuses informations sur leur voisins (oxygène, soufre, cobalt...).

Spectroscopie de Photoélectron X (XPS)

Cette technique d'analyse de surfaces (environ 10 couches atomiques) est très répandue dans le domaine de la catalyse. Dans le cas des catalyseurs d'hydrotraitement sulfurés, elle permet notamment de donner des informations sur l'environnement du molybdène et du cobalt ^[14]. En effet cette technique a permis d'attribuer le signal d'une espèce sulfurée Mo⁴⁺ à une phase de MoS₂, et donc de donner des informations sur la sulfurabilité des catalyseurs étudiés. Les autres phases à base de Mo⁶⁺ et Mo⁵⁺ apparaissent minoritairement et sont moins bien définies ^[2]. Par ailleurs, les phases Co₉S₈ (inactive) et la phase mixte CoMoS (active) ont également pu être identifiées et donnent ainsi des renseignements sur le taux de promotion des feuillets MoS₂ par le cobalt ^[14].

Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les propriétés acido-basiques des sites de surface peuvent être déterminées en utilisant des molécules sondes adsorbées à la surface des catalyseurs. Par exemple, les sites acides peuvent être étudiés par adsorption de pyridine, de CO à basse température. D'autres molécules sondes peuvent être utilisées, comme par exemple H₂S dont l'intérêt est évident puisque l'activation des catalyseurs d'hydrotraitement passe par leur sulfuration^[15], ou encore NO et à nouveau CO qui donnent aussi des informations sur la phase sulfure^{[16],[17],[18]}.

Techniques d'analyse thermique

Des données sur la stœchiométrie des structures présentes dans les catalyseurs d'hydrotraitement ont pu être obtenues en mettant en œuvre la thermogravimétrie ainsi que des réactions programmées en température. Ces dernières peuvent être des sulfurations, des réductions (TPR)^[19] ou bien encore des désorptions de molécules comme H₂S, thiophène, hydrocarbures, etc. qui donnent une information directe sur les chaleurs de désorption de ces molécules. Ces données peuvent alors être utilisées pour identifier la nature des différents sites d'adsorption sur les catalyseurs d'hydrotraitement et leur interaction avec les molécules réactives. Toutes ces techniques peuvent être couplées à d'autres, notamment la spectroscopie IR pour corroborer les résultats (cf paragraphe précédent).

1.3 Les Hétéropolyanions (HPA)

Les HPA sont des espèces inorganiques formées par condensation d'au moins deux oxo-anions (**Tableau 5**) qui développent de très intéressantes propriétés, pour la catalyse notamment. Ces propriétés dépendent de leur composition, leur taille moléculaire et leur structure. Les HPA à base de molybdène de type Keggin sont, par exemple, utilisés dans de nombreuses réactions d'oxydation ou d'isomérisation de molécules organiques ^{[20],[21]}. L'utilisation d'HPA en tant que précurseurs de catalyseurs hétérogènes est intéressante puisque leur structure particulière leur confère des propriétés prégnantes pour les réactions catalytiques. Par exemple, ils possèdent des propriétés d'oxydo-réduction et acide, associées à l'hétéroatome, qui peuvent produire un effet de synergie dans les processus catalytiques ^[22], et ont généralement une solubilité dans l'eau plus élevée que les sels classiques. En outre, ils conservent leur structure en solution suffisamment concentrée.

Dans le domaine de l'HDT, et plus particulièrement de l'HDS, les HPA font l'objet de plus en plus de travaux de recherche notamment pour remplacer l'usuelle utilisation d'HeptaMolybdate d'Ammonium (HMA) et de nitrate de cobalt pour préparer les catalyseurs ^[23]. En effet, l'objectif de l'utilisation des HPA dans la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement est de favoriser l'interaction du molybdène et du cobalt en les plaçant dans une même entité moléculaire. De plus, même si l'HPA venait à être détruit pendant une des étapes de la préparation du catalyseur, les atomes le constituant peuvent garder une certaine proximité ce qui peut permettre d'établir des interactions synergiques entre ces différents atomes, et ainsi améliorer l'activité catalytique des produits finaux ^[24].

La **Figure 4** montre les activités en hydrodésulfuration de catalyseurs préparés par imprégnation à sec en fonction de la teneur massique en MoO₃, en fonction du support et des types de précurseurs utilisés. Ces travaux du laboratoire de Lille, principal groupe de recherche sur ce sujet en catalyse, mettent en évidence l'intérêt d'utiliser des HPA (Co₂Mo₁₀Co) supportés sur alumine en hydrotraitement puisqu'ils présentent de meilleures performances catalytiques par rapport à des catalyseurs plus conventionnels à base de HMA (HMACo) ou encore avec ajout de phosphore (CoMoP).

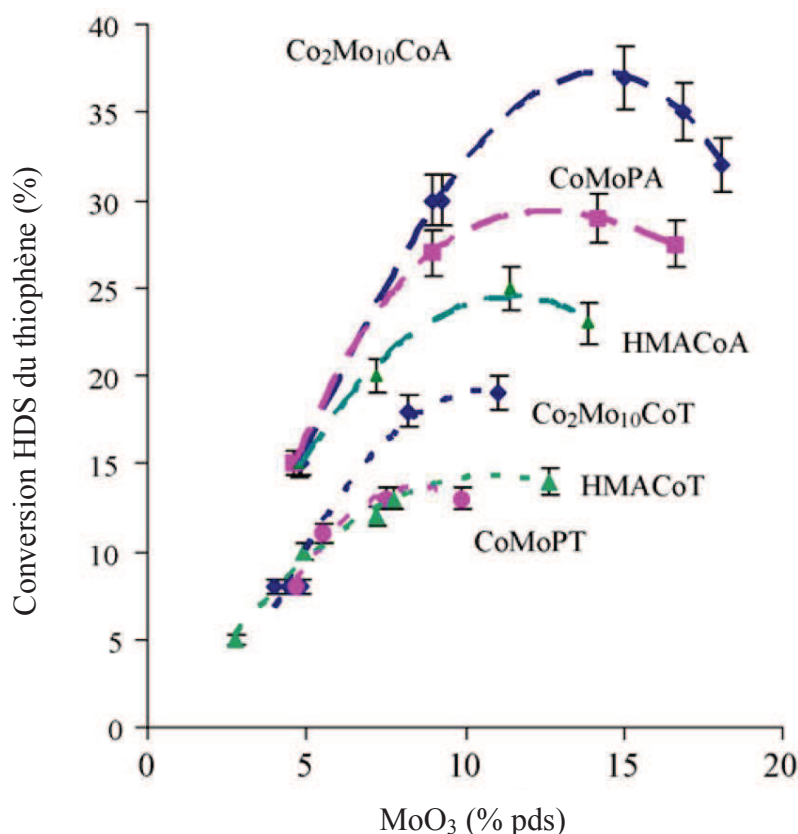



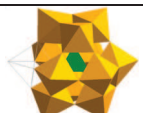
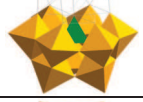


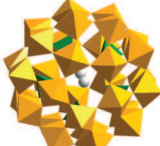


Figure 4 – Conversion du thiophène en fonction de la teneur massique en molybdène supporté sur Al_2O_3 (A) et TiO_2 (T) ^[24].

Nous préparerons notamment des catalyseurs se situant avant (9 % MoO_3) puis au niveau de l'optimum de l'activité (17 % MoO_3) afin de mieux comprendre les raisons de ces différences d'activité.

Les HPA sont représentés par la formule chimique générale $[X_nM_pO_q]^{z-}$, où M est le plus souvent le molybdène Mo ou le tungstène W, et X est l'hétéroatome qui peut provenir du groupe principal ou être un métal du groupe de transition (B, P, Si, Ga, Al, Sn, Zn, Cd, Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir, Fe, Ru, Mn, Cr, etc.). L'assemblage des polyèdres de coordination de $[XO_m]$ et $[MO_n]$ forme les structures d'HPA les plus typiquement observées ^[25]. La vaste majorité des structures polyoxoanioniques (**Tableau 5**), basée sur les unités octaédriques MO_6 , ne contient pas plus de deux atomes d'oxygène non partagé dans chaque unité polyédrique. De plus, selon les types et la nature des HPA, les structures peuvent être plus ou moins protonées. Ainsi, pour un HPA de type Anderson comportant un hétéroatome avec un degré d'oxydation faible ($X = Cr^{III}, Fe^{II}, Co^{III}, Cu^{II}, Zn^{II}$), les atomes d'oxygène de l'octaèdre central sont protonés, ce qui n'est pas le cas avec un degré d'oxydation plus élevé ($X = Sb^V, Te^{VI}, I^{VII}$) où la formule est $[XM_6O_{24}]^{z-}$ ^[25].

Tableau 5 - Exemples de sels d'hétéropolyanions (cf *annexe 2* pour plus de détails).

Type d'HPA	Formules de sels d'HPA				Structure
	à base de Mo	réf.	divers	réf.	
Anderson	(NH ₄) ₃ [H ₆ CoMo ₆ O ₂₄] (Co) _{3/2} [H ₆ CoMo ₆ O ₂₄] (NH ₄) ₃ [H ₆ AlMo ₆ O ₂₄] (NH ₄) ₆ [TeMo ₆ O ₂₄]	[26]	(Na,K) ₈ [Ni ^{IV} W ₆ O ₂₄]	[40]	
Dimère d'Anderson	(NH ₄) ₆ [H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] Co ₃ [H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈]	[27] [27]			
Keggin	H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀] H ₄ [PMo ₁₁ VO ₄₀] (1,2-C ₄ H ₅ N ₂) ₃ [H ₄ PMo ₁₂ O ₄₀] (1,3-C ₄ H ₅ N ₂) ₂ [H ₅ PMo ₁₂ O ₄₀] (C ₃ H ₅ N ₂) ₆ [Co ^{II} Mo ₁₂ O ₄₀]	[30] [31] [32] [33] [33] [34]	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] K ₅ [BW ₁₂ O ₄₀] H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀] K ₃ [CoW ₁₂ O ₄₀] H ₃ [PMo _{12-x} W _x O ₄₀]	[41] [31] [31] [42] [41]	
Keggin lacunaire	[(C ₂ H ₅) ₄ N] ₃ [PMo ₁₁ O ₃₇] [n-(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ [H ₃ PMo ₁₁ O ₃₉]	[35] [30]	K ₇ [PW ₉ Mo ₂ O ₃₉]	[37]	
Keggin lacunaire	Na ₃ [H ₆ PMo ₉ O ₃₄] [(C ₂ H ₅) ₄ N] ₃ [PMo ₉ O ₃₁]	[36] [35]	Na ₈ [HPW ₉ O ₃₄]	[37]	
Dawson	Na ₆ [P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂] (C ₄ H ₉) ₅ N[S ₂ Mo ₁₈ O ₆₂]	[37] [38]	H ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂] K ₆ [P ₂ W ₁₆ Mo ₂ O ₆₂]	[43] [37]	
Strandberg	Na ₅ [HP ₂ Mo ₅ O ₂₃] Na[N(CH ₃) ₄] ₃ S ₂ Mo ₅ O ₂₃	[39]			
Preyssler			K _{12,5} Na _{1,5} [NaP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] K ₁₂ [EuP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] K ₁₂ [GdP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀] K ₁₂ [CaP ₅ W ₃₀ O ₁₁₀]	[44] [44] [44] [44]	

Note : Pour plus de lisibilité, le degré d'hydratation est omis.

Dans le domaine de l'hydrotraitement, les HPA d'intérêt sont majoritairement à base de molybdène ou de tungstène. Le phosphore peut également être utilisé dans les formulations des catalyseurs d'hydrotraitement pour améliorer la dispersion des espèces molybdéniques. Des hétéropolyanions de type phosphomolybdates sont alors formés (cf *annexe 2*). Dans la suite nous allons nous retreindre aux HPA d'Anderson, qui font l'objet d'un intérêt accru [22]-[24],[27],[45],[46] puisqu'ils sont composés à la fois de molybdène et de cobalt.

1.3.1 HPA d'Anderson : monomère $H_mX^nM_6O_{24}$ et dimère $H_mX^n_2M_{10}O_{38}$

La structure du monomère d'Anderson de symétrie D_{3d} est constituée de six octaèdres MO_6 entourant un octaèdre central XO_6 par partage d'arêtes (**Figure 5**). Les atomes d'oxygène peuvent être classés en trois groupes :

- l'oxygène central O_a est le pont μ_3 entre les octaèdres XO_6 et deux MO_6 ,
- l'oxygène O_b est le pont μ_2 entre deux MO_6 reliés par partage d'arêtes,
- l'oxygène terminal O_{t2} qui est lié uniquement à un atome de métal M dans MO_6 .

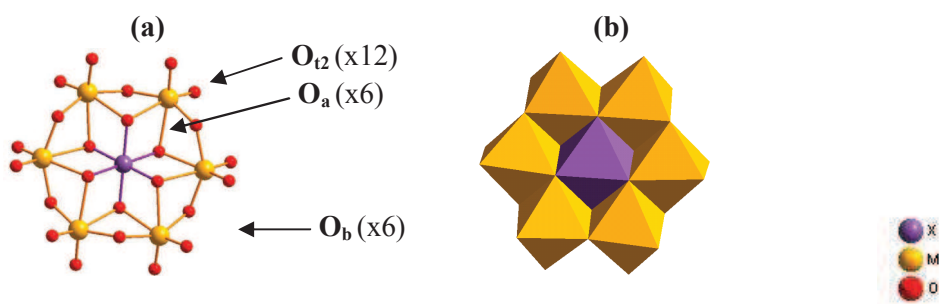


Figure 5 – Structure de l'HPA d'Anderson (monomère), (a) modèle boules, (b) polyèdres.

Dans le cas de l'HPA d'Anderson cobalt-molybdène $[H_6CoMo_6O_{24}]^{3-}$ [22], [47], il s'avère qu'il existe également un dimère de formule $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ [48], [49], dont la structure correspondrait à celle de deux monomères, imbriqués perpendiculairement, qui auraient perdu chacun un fragment MoO_2 (**Figure 6**). La structure du dimère fait apparaître un nouveau type d'oxygène, à savoir O_c qui correspond au pont μ entre les deux atomes de cobalt(III) (**Figure 6**).

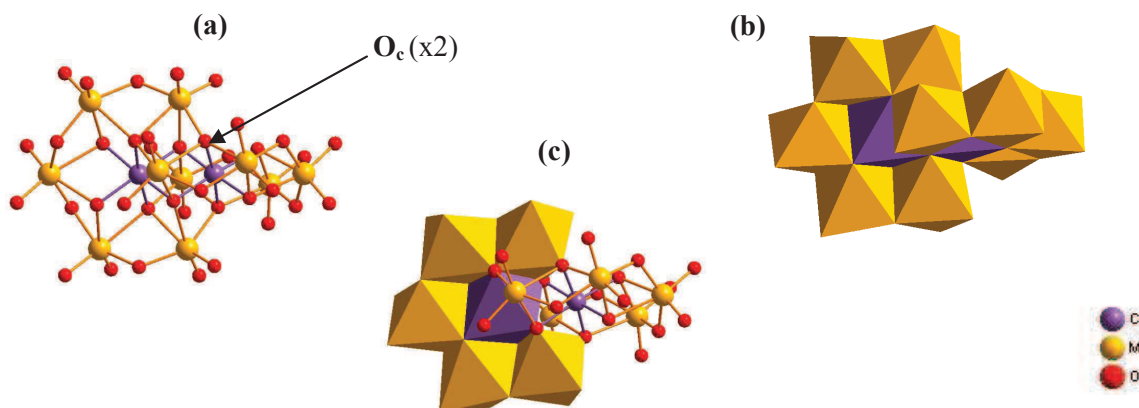
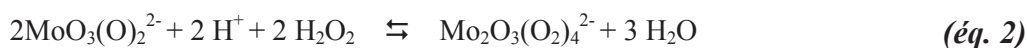
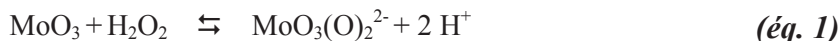


Figure 6 – Structure de l'HPA du dimère d'Anderson, (a) modèle boules, (b) un fragment $CoMo_5O_{22}$ en boules et l'autre en polyèdres, (c) modèle polyèdres.

1.3.1.1 Synthèse des HPA d'Anderson à base de molybdène et de cobalt

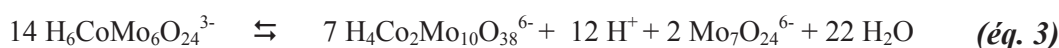
Les hétéropolyanions sont préparés à partir de sels métalliques et/ou d'oxydes métalliques qui doivent être dissous dans un solvant. Les contre-ions des sels peuvent poser des problèmes de pollution, que ce soit au niveau même des catalyseurs (empoisonnement des sites actifs) ou d'un point de vue environnemental (nocivité, toxicité). Par exemple, les ions nitrate et ammonium sont transformés respectivement en oxydes d'azote NO_x et ammoniac NH_3 lors de l'étape de calcination ^[45] et les ions alcalins empoisonnent certains types de catalyseurs. Ainsi, l'utilisation d'oxydes métalliques semble plus adaptée. Cependant, leur faible solubilité constitue un véritable problème. Cette difficulté peut être surmontée en utilisant de l'eau oxygénée, notamment dans le cas du molybdène bien que cela soulève un problème de nature différente puisque les sels de péroxométallates ont tendance à être explosifs, et l'eau oxygénée est à manipuler avec précaution. En effet, l'oxyde de molybdène réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour former des péroxomolybdates solubles (*éq. 1*), plus ou moins condensés selon la quantité de peroxyde d'hydrogène ^{[50],[51],[52]}. En excès d' H_2O_2 et à concentration suffisante en molybdène, l'espèce stable est le dimère péroxomolybdate $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ (*éq. 2*). De telles solutions peuvent atteindre des valeurs de pH très acides ($\text{pH} < 1$).



HPA d'Anderson avec l'ammonium en contre-ion

La méthode de synthèse de $(\text{NH}_4)_3[\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}]$ et $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]$ généralement utilisée consiste à chauffer à ébullition un mélange d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, d'un sel de cobalt(II) comme $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 ou CoCl_2 , et d'eau oxygénée. Peu d'études ont été réalisées en utilisant directement des sels de cobalt(III), comme par exemple des complexes carbonato-ammines de type $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$ ou encore $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^-$ ^[53].

Généralement, l'oxydation du cobalt(II) en cobalt(III) en présence de molybdate et d'eau oxygénée donne un mélange de monomère $[\text{H}_6\text{Co}^{\text{III}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ bleu-vert et de dimère $[\text{H}_4\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ vert foncé ^[54]. L'équation 3 met en jeu la possible dimérisation du monomère.



Les protocoles décrits succinctement ci-dessous conduisent à un mélange du monomère et du dimère et ceux-ci ont été optimisés pour obtenir l'un des deux majoritairement :

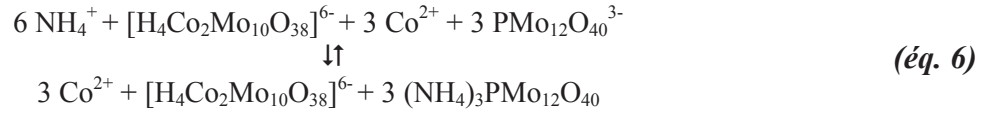
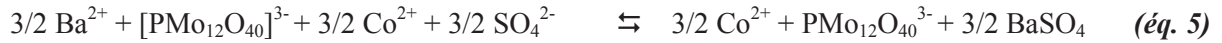
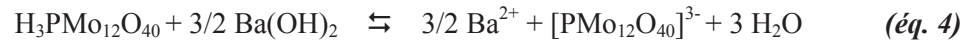
La synthèse de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}$ est réalisée en dissolvant $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau sous agitation, en y ajoutant une solution de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ goutte à goutte, puis H_2O_2 (30%). Après une heure d'ébullition, la lente évaporation de la solution à température ambiante mène à des cristaux bleu-vert de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

La synthèse de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}$ est réalisée en dissolvant $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau sous agitation, en y ajoutant une solution de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ goutte à goutte, puis du charbon actif et H_2O_2 (30%). La solution devient alors noire. Après une heure d'ébullition, le charbon actif est éliminé par filtration. La lente évaporation à température ambiante mène à des cristaux vert foncé de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[27].

HPA d'Anderson avec le cobalt en contre-ion

Toutes les synthèses des HPA décrites précédemment possèdent un contre-ion ammonium. Néanmoins, afin d'augmenter la quantité de cobalt sur le catalyseur qui peut potentiellement promouvoir la phase active, il peut être envisagé de le rajouter par le biais du contre-ion de l'hétéropolyanion. En effet, cette voie permet de rajouter par mole d'HPA, 1,5 moles de cobalt supplémentaires pour le monomère et 3 moles dans le cas du dimère. Pour réaliser cette synthèse, il existe deux voies possibles : celle de l'échange $\text{NH}_4^+ - \text{Co}^{2+}$ à partir d'un HPA d'Anderson synthétisé comme précédemment et une voie directe ^{[28],[29]} (cependant la voie directe donne un mélange monomère-dimère d'Anderson : elle fera l'objet d'une optimisation au cours de ce travail).

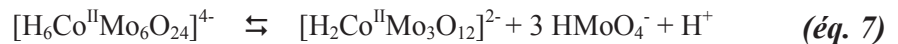
L'échange $\text{NH}_4^+ - \text{Co}^{2+}$ est réalisé par neutralisation de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ par $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (éq. 4), puis en ajoutant CoSO_4 formant un précipité de BaSO_4 qui est filtré (éq. 5). Le filtrat contenant alors $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{6-})$ constitue la solution d'échange. Une fois mélangé à une solution de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}$, le tout chauffé à 50°C pendant 2 heures, le sel $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ précipite et est éliminé par filtration (éq. 6). La croissance des cristaux $\text{Co}_3(\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38})$ est obtenue à 20°C , et l'absence d'ammonium est vérifiée par spectroscopie IR ^[27]. Cette méthode s'applique également dans le cas du monomère $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}$. Cependant, les sels de cobalt obtenus ne seront pas purs mais contiendra également un peu d'ammonium car l'échange n'est jamais complet à 100% ^[23].



1.3.1.2 Étude du dimère d'Anderson

Mécanisme de la synthèse

L'oxydation de Co^{2+} par HSO_5^- en présence de molybdate et à un pH compris entre 4,0 et 5,5 est très rapide à température ambiante (moins de 10 secondes avec des concentrations en oxydant de 0,050 à 0,010 mol.L⁻¹) et a fait l'objet d'une étude poussée^[54]. L'étude stipule qu'une espèce $[\text{H}_6\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{4-}$ est formée et soumise à des réactions d'équilibre donnant lieu à des pertes de molybdates (éq. 8). L'oxydation proprement dite se produit alors sur l'espèce pauvre en molybdène $[\text{H}_2\text{Co}^{\text{II}}\text{Mo}_3\text{O}_{12}]^{2-}$ en produisant un radical formé par liaison du cobaltomolybdate avec le ligand HSO_5^- (éq. 9). Cette réaction est immédiatement suivie d'une deuxième étape légèrement plus lente que la première. Cette étape correspond à la destruction du radical précédent pour donner le ligand SO_4^{2-} et un radical OH° (éq. 10). Cela implique l'existence d'une troisième étape, dont la durée est d'environ 3 h, et à la fin de laquelle les produits finaux sont obtenus. La réaction impliquée est la dimérisation du complexe sulfato-cobaltomolybdate (éq. 11) ainsi que la perte des ligands SO_4^{2-} et leur remplacement par du molybdate (éq. 12).

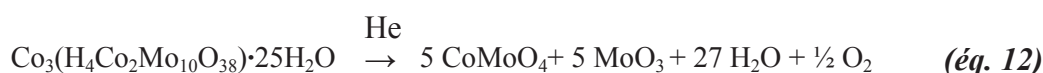


Facteurs influençant l'équilibre monomère-dimère

Pour obtenir l'un ou l'autre majoritairement, il faut contrôler le pH, la température, et choisir judicieusement un oxydant et un catalyseur (charbon actif ou nickel de Raney). En effet, Nolan et al.^[54] stipulent qu'en utilisant des oxydants comme l'eau oxygénée seule, du brome, ou du chlore, un mélange des deux HPA est obtenu où le monomère est prédominant. Par contre, avec un oxydant comme le peroxymonosulfate, c'est le dimère qui est majoritaire (cependant le contre-ion du peroxymonosulfate est toujours un alcalin non désirable).

Stabilité thermique^[27]

Un traitement thermique du composé $\text{Co}_3(\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}) \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ sur hélium à 500°C entraîne sa décomposition en CoMoO_4 et MoO_3 (éq. 7). Le suivi de cette décomposition par ATG-SM montre trois zones distinctes. La première représente la déshydratation du composé (environ 10%) jusqu'à 100°C, la deuxième représente la perte de l'eau de coordination autour de Co(II) entre 100°C et 180°C, et la troisième représente la perte de l'eau de constitution induisant la destruction du composé entre 200 et 260°C pour donner CoMoO_4 et MoO_3 dont la présence est décelée par Raman et DRX. Par conséquent, Co(III) est réduit en Co(II), même s'il se peut que la décomposition ne soit pas complète à ces températures. De plus, H_2O est oxydée en O_2 (d'après la courbe SM à $m/z = 32$).

1.3.1.3 Synthèse de l'HPA d'Anderson $[\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$

En ce qui concerne $[\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$, sa synthèse est beaucoup plus simple puisqu'il suffit de dissoudre du nitrate d'aluminium et de l'heptamolybdate de sodium dans une solution aqueuse. Le sel d'ammonium correspondant précipitera ensuite^[40]. On comprend ainsi aisément que sa formation à la surface de l'alumine par dissolution de l'aluminium puisse avoir lieu lors des imprégnations (cf chapitre I § 2.2.4).

1.3.2 Caractérisation des HPA

Spectroscopie Raman – Etat solide

La spectroscopie Raman est très utilisée pour étudier les composés à base de molybdène car cet élément répond très bien. Si les différentes entités polymolybdéniques sont plus ou moins différenciables à partir des positions de leurs bandes principales (**Tableau 6**), il est cependant plus difficile de distinguer, à partir de ces positions, la nature du contre-ion associé (**Tableau 7**) ou de l'hétéroatome (**Tableau 8**).

Tableau 6 – Bandes Raman principales de quelques isopolymolybdates à l'état solide obtenus par précipitation après ajout du contre-ion correspondant dans une solution de molybdate de sodium à différents pH (0,01 M en Mo) [55].

Mo ₃₆ O ₁₁₂ ⁸⁻	Bandes Raman (cm ⁻¹) du solide					Sels correspondants pH
	α- Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	β- Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	γ- Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mo ₆ O ₁₉ ²⁻	Mo ₃ O ₁₀ ²⁻	
≤ 1,0	2,0-6,0	2,0-5,0	6,0	≤ 1,0	4,0-4,5	
983		971	963	985		(NH ₄) ₈ Mo ₃₆ O ₁₁₂ ·48H ₂ O
957	959	943	943	958	950	β- [(CH ₃) ₄ N] _{3,75} Na _{0,25} Mo ₈ O ₂₆ ·H ₂ O
	918	915	912		918	α- [n-(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ Mo ₈ O ₂₆
899		904			901	NaNH ₄ Mo ₃ O ₁₀ ·H ₂ O
			840		874	γ- [(CH ₃) ₃ N(CH ₂) ₆ N(CH ₃) ₃] ₂ Mo ₈ O ₂₆ ·2 H ₂ O

Tableau 7. Valeurs théoriques (calculs DFT, B3LYP), expérimentales des fréquences de vibration des spectres Raman et leur attributions [23],[25].

Mode de vibration	Bandes Raman (cm ⁻¹)			Attribution [4]
	B3LYP Base B	(NH ₄) ₃ [H ₆ CoMo ₆ O ₂₄] expérimentales	Co _{3/2} [H ₆ CoMo ₆ O ₂₄] expérimentales	
e _g v ₁₉	947	949 (vs)	952 (vs)	v _s (Mo-O _{t2})
e _g v ₂₀	938	920 (sh)	903 (sh)	v _{as} (Mo-O _{t2})
a _{1g} v ₁₉	921	898 (sh)	920 (sh)	
e _g v ₂₄	524	569 (m)	575 (m)	δ(Mo-O _b -Mo) + δ(Mo-O _a -Mo)+δ(O _a -H)
a _{1g} v ₄	517	546 (m)	560 (m)	v _s (Mo-O _a -Co) +δ(O _a -H)
a _{1g} v ₇	363	359 (w)	355 (w)	δ(Mo-O _a -Mo) + δ(Mo-O _a -Mo)
e _g v ₃₀	214	220 (w)	220 (w)	δ(Mo-O _{t2})

Ainsi, concernant les HPA d'Anderson, un léger décalage vers les hautes fréquences peut être observé dans le cas des bandes correspondant aux liaisons terminales Mo-O_t quand la taille de X(III) augmente, donc quand la force des liaisons terminales augmente également. Pour les autres bandes, on observe une évolution contraire (**Tableau 8**).

Tableau 8 – Bandes Raman expérimentales de quelques HPA d'Anderson Mo en fonction de l'hétéroatome X(III) et de sa taille dans la structure^[56].

X r_X (Å)	Bandes Raman (cm ⁻¹) de (NH ₄) ₃ [H ₆ XMo ₆ O ₂₄]·7H ₂ O				
	Al ^{III}	Co ^{III}	Cr ^{III}	Ga	Fe
	0,535	0,610	0,615	0,620	0,645
	944 (vs)	946 (vs)	947 (vs)	948 (vs)	957 (vs)
	926 (sh)	927 (sh)	928 (sh)	928 (sh)	935 (sh)
	902 (s)	900 (m)	900 (s)	900 (m)	900 (m)
	731 (vw)	570 (w)	730 (vw)	730 (vw)	728 (vw)
	578 (w)	560 (w)	569 (w)	578 (w)	564 (w)
	482 (vw)	481 (vw)	480 (vw)	480 (vw)	476 (vw)
	383 (w)	383 (vw)	380 (sh)	378 (sh)	373 (sh)
	364 (w)	363 (vw)	363 (vw)	363 (vw)	362 (w)
	318 (vw)	318 (vw)	318 (vw)	318 (vw)	316 (vw)
	219 (s)	218 (s)	218 (m)	218 (m)	217 (m)

Les spectres Raman de Co_{3/2}[H₆AlMo₆O₂₄] et Co_{3/2}[H₆CoMo₆O₂₄] sont très proches, notamment au niveau des bandes vers 900-920 et 950 cm⁻¹. Pour arriver à différencier l'atome central Al de Co, il faut se placer aux nombres d'onde du mode de vibration caractéristique des liaisons entre le molybdène et l'atome central. A savoir, pour l'aluminium une bande d'intensité assez faible est observée vers 580 cm⁻¹ et pour le cobalt un doublet à 560-575 cm⁻¹ [23]. En ce qui concerne Co₃[H₄Co₂Mo₁₀O₃₈], c'est surtout le décalage de la bande la plus intense qui permet de le différencier de Co_{3/2}[H₆CoMo₆O₂₄]. Pour ce dernier, elle se trouve aux environs de 946 cm⁻¹, alors qu'elle est observée vers 957 cm⁻¹ pour le dimère. Il y a également l'apparition d'une bande peu intense vers 602 cm⁻¹. Enfin, on observe une bande vers 565 cm⁻¹ pour le dimère au lieu du doublet à 560-575 cm⁻¹ (**Tableau 7** et **Tableau 9**).

Tableau 9 – Bandes Raman du dimère d'Anderson CoMo^[27].

DFT (B3LYP)	Bandes Raman (cm ⁻¹)		Attribution
	(NH ₄) ₆ [H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] expérimentales	Co ₃ [H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈] expérimentales	
947	954 (vs)	957 (vs)	v _s (Mo-O ₁₂)
938	915 (sh)	917 (sh)	v _{as} (Mo-O ₁₂)
921	602 (w)	602 (w)	v _s (Mo-O-Mo)
524	570 (w)	565 (w)	v _s (Mo-O _a -Co)
517	521 (m)		v _s (Mo-O _a -Co)
363	360 (w)	355 (w)	δ(Mo-O ₁₂)

Le **Tableau 10** regroupe des données Raman complémentaires pouvant être utiles lors de l'étude de catalyseurs supportés à base d'oxyde de molybdène et de cobalt :

Tableau 10 – Bandes Raman de différents composés à base de molybdène à l'état solide [23],[57].

MoO ₃	Bandes Raman du solide (cm ⁻¹)			Bandes Raman du solide (cm ⁻¹)	
	(NH ₄) ₃ H ₆ AlMo ₆ O ₂₄	(Co) _{3/2} H ₆ AlMo ₆ O ₂₄		α-CoMoO ₄	β-CoMoO ₄
995	948	947		938	943
819	900	905		915	935
666	577	581		880	896
470	382	360		815	882
379	363	214		740	854
365	219			715	818
337				700	430
290				476	363
283				440	350
245				429	330
216				390	272
				362	
				330	
				286	

Spectroscopie Raman - État liquide

Concernant l'étude de solutions contenant des espèces isopolymolybdéniques et hétéropolymolybdéniques, la spectroscopie Raman est très souvent mise en avant. La différence par rapport à l'état solide cristallin réside dans un élargissement des bandes dû à l'interaction soluté-solvant avec un décalage éventuel de la position des bandes en conséquence d'une modification de longueur des liaisons interatomiques. Bergwerff et al. ont notamment montré l'efficacité de la caractérisation Raman en solution en réalisant la spéciation d'une solution d'HMA en fonction du pH [58] (**Tableau 11**).

Tableau 11 – Bandes Raman principales des espèces dans une solution de HMA (0,1 M en Mo) en fonction du pH [58].

pH de prédominance	Bandes Raman (cm ⁻¹)				
	H _x Mo ₈ O ₂₆ ^{y-}	H ₂ Mo ₇ O ₂₄ ⁴⁻	HMo ₇ O ₂₄ ⁵⁻	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	MoO ₄ ²⁻
< 3,0					
3,0 - 4,5					
	968				
	952	958	946	939	
	912	912	904	896	896
	849				842
				358	318

Si la plupart des travaux s'accordent sur l'identification des espèces molybdates MoO_4^{2-} et heptamolybdates $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, à plus bas pH l'attribution des bandes Raman devient moins évident. Certains travaux^[59] relatent seulement l'existence de l'espèce $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$, d'autres^[60] indiquent la formation de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$, $\text{H}_3\text{Mo}_8\text{O}_{26}^-$, et enfin nous pouvons également trouver un mélange des espèces précédentes^[58], voire l'apparition d'un ultime isopolyanion^[61]: $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$. La plupart des travaux cités précédemment s'appuient sur des mesures potentiométriques afin de déterminer le degré de protonation des composés étudiés. De plus, des précipités peuvent être obtenus par ajout de certains contre-ions dans les solutions de molybdène. Dans ce cas, l'analyse élémentaire permet de déduire la formule brute des composés qui ont précipité à un pH donné (**Tableau 6**) et d'acquérir leur spectre Raman à l'état solide, ce qui constitue une information complémentaire. Concernant les spectres Raman en solution, nous pouvons suivre la protonation de l'heptamolybdate notamment par le décalage de sa bande principale située à 939 cm^{-1} (pour le non-protoné), décalée à 946 cm^{-1} (pour le mono-protoné) et jusqu'à 958 cm^{-1} (pour le di-protoné). Ensuite, si l'allure spectrale est modifiée, par exemple lorsqu'une nouvelle bande apparaît, nous pouvons conclure à la formation d'une nouvelle espèce. C'est le cas avec l'apparition de la bande à environ 849 cm^{-1} qui est attribuée à l'espèce $\text{H}_x\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{y-}$ dont le degré de protonation est incertain. Toutefois, au regard de la largeur accrue des bandes, il est possible que le spectre Raman obtenu à un pH inférieur à 3 représente un mélange de $\text{H}_x\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{y-}$ à plusieurs degrés de protonation et de $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$.

Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

En ce qui concerne le molybdène, sa sensibilité en RMN est très faible et l'abondance de ^{95}Mo n'est que de 15,7%^[62]. Par contre l'aluminium 27 dont l'abondance naturelle est de 100 % , est intéressant à caractériser par RMN. Les ions Co(II) paramagnétiques ne peuvent pas être étudiés par RMN. De plus, s'ils sont présents en trop grande quantité dans des systèmes multiéléments, ils affaiblissent les signaux voire les masquent complètement.

RMN ^{27}Al

Dans l'alumine, l'aluminium octaédrique présente un pic large à 8,5 ppm et l'aluminium tétraédrique à 70 ppm dans les spectres de RMN ^{27}Al du solide. Cependant, l'espèce aluminomolybdate d'Anderson $(\text{NH}_4)_3[\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]$ par exemple, qui peut se former durant l'imprégnation de solutions de molybdène sur alumine, est identifiable par un pic fin à 14 ppm^[62] (ou 15,5 ppm en solution^[63]). Ce signal peut toutefois être masqué par le pic

large de l'alumine octaédrique à 8,5 ppm Une méthode adaptée pour caractériser le composé d'Anderson sur alumine est donc la CP MAS où seuls les atomes d'aluminium en contact dipolaire avec des atomes d'hydrogène seront observés. Ainsi $[H_6AlMo_6O_{24}]^{3-}$ contenant un atome d'aluminium central coordonné par six hydroxyles est alors observé contrairement à la grande majorité de l'aluminium du support ^[63].

Spectroscopie par absorption UV-Visible ^[65]

L'état d'oxydation ainsi que le nombre de coordination des cations de cobalt peuvent être déterminés à partir de leurs spectres UV-visible. Les cations Co^{2+} en environnement octaédrique ont des transitions ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ et ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ qui sont détectés à 485 et 515 nm environ. Lorsque Co^{2+} est en coordination tétraédrique, la transition multiple est observée vers 550 et 670 nm. Les cations Co^{3+} sont généralement en état bas spin et ont le terme basique ${}^1A_{1g}$ en coordination octaédrique. Le **Tableau 12** présente quelques données sur les énergies de transition d-d des cations de cobalt.

Tableau 12 – Données de référence sur les transitions énergétiques d-d des cations de cobalt dans des solides divers ^[65].

Cation (coordination)	Absorption / nm	Transition
Co^{2+} (O_6)	507	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	485	
Co ($O_4(OH)_2$) distordu	526	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	Co^{2+} ($((OH)_5(NO_3))^-$)	
Co^{2+} (O_4)	505	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$
	444	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	649 à 658 613 à 616 565	${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$
Co^{3+} ($(NH_3)_6$) ³⁺	472	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
	338	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$
Co^{3+} ($(NO_3)_6$) ³⁻	658	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
	444	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$
Co^{3+} ($(OH)_6$)	667	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
	425	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$
Co^{3+} ($O_4(OH)_2$) distordu	667	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
	417	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$

En ce qui concerne les HPA d'Anderson, une bande est observée à 605-615 nm pour les composés $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}$ et $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}$. Elle est attribuée au cobalt(III) en coordination octaédrique présent au sein de leur structure (transition ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$) [27]. Lorsque le cobalt(II) est en contre-ion à la place des cations ammoniums, une bande vers 510 nm apparaît, traduisant son environnement octaédrique (transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$) [27].

1.4 Conclusion

Après avoir présenté l'hydrotraitement du pétrole et son rôle dans la fabrication des carburants et autres produits pétroliers, nous avons pu introduire les catalyseurs d'hydrotraitement, leur préparation et les différentes méthodes permettant de les caractériser. Nous avons également cerné l'intérêt d'utiliser des hétéropolyanions comme précurseurs oxydes lors de la préparation de ces catalyseurs. Ces HPA peuvent être différenciés, aussi bien en solution aqueuse qu'à l'état solide, à l'aide de la spectroscopie Raman qui sera donc la technique principale dans ce travail. Les spectroscopies UV-vis et RMN pourront également apporter des informations complémentaires.

Les HPA peuvent se révéler sensibles au pH, notamment dans le cas des HPA à base de phosphore ou les isopolymolybdates [55],[66],[67]. Il est donc important d'étudier la stabilité des solutions d'imprégnation en fonction de paramètres tels que le pH, ainsi que les interactions entre une solution et un support pour présager de l'impact de la préparation sur le devenir des espèces. Pour cela, nous devons nous intéresser à la nature de la surface d'un oxyde et son comportement en solution, en l'absence et en présence d'ions.

2. Processus physico-chimiques lors de la préparation d'un catalyseur supporté

Rappelons que les étapes de préparation d'un catalyseur d'HDT sont généralement l'imprégnation d'une solution sur un support, le séchage, voire la calcination, toujours suivie d'un traitement sous mélange sulfurant afin d'activer le précurseur oxyde (*in-situ* ou *ex-situ*). Parmi ces étapes, l'imprégnation est primordiale puisqu'elle peut largement déterminer les propriétés qui vont dicter les performances catalytiques^[68], telles que la dispersion de la phase active, la nature et les concentrations relatives des diverses espèces supportées formées. En effet, l'activité finale du catalyseur est fortement corrélée avec la nature de la phase obtenue après imprégnation, et par conséquent avec les propriétés de la solution d'imprégnation^[66].

Comme précisé précédemment, la compréhension des interactions entre un ion métallique et un support est nécessaire pour une préparation contrôlée de catalyseurs supportés. En effet, ces interactions influencent la nature et la dispersion des phases actives et peuvent donc avoir un effet déterminant sur l'activité finale du catalyseur. Par conséquent, il est de première importance de disposer de la spéciation de ces espèces ioniques dans les solutions d'imprégnation^[58].

2.1 Stabilité des espèces dans la solution d'imprégnation en fonction du pH

La toute première étape de la préparation d'un catalyseur supporté consiste à synthétiser la solution d'imprégnation. Pour cela, des sels et/ou des oxydes métalliques sont idéalement totalement dissous dans un volume donné de solvant, aqueux ou organique, afin d'atteindre des concentrations préalablement calculées pour obtenir une certaine teneur en précurseurs sur le support après imprégnation de la solution. Dans tous les cas, la solubilité des espèces en solution fixera évidemment leur concentration maximum, et par là même la teneur maximum envisageable sur le support. Il faut également prendre en compte un autre phénomène : la stabilité (et donc la structure) des espèces est principalement liée à leur concentration ainsi qu'au pH de la solution, comme l'illustre la représentation de la proportion de différentes espèces molybdéniques en fonction du pH, à concentration constante en molybdène (**Figure 7**).

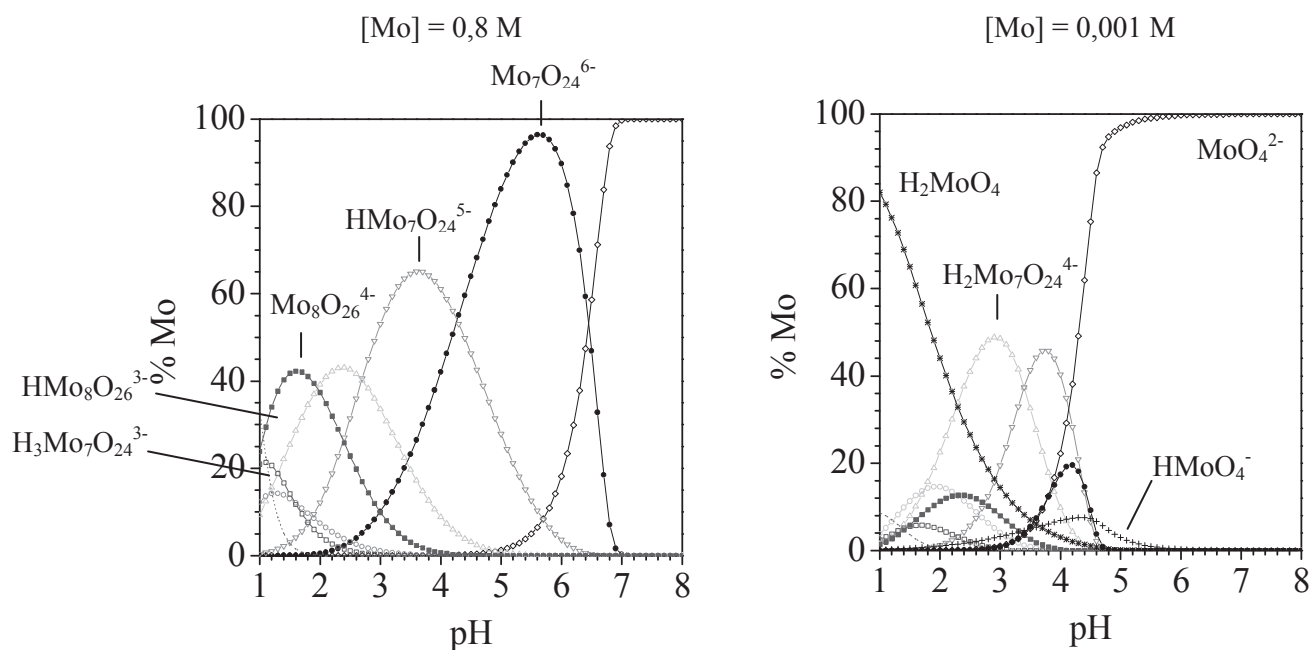


Figure 7 – Diagrammes théoriques de spéciation du molybdène en fonction du pH à deux concentrations de molybdène différentes, établi à partir des constantes d'équilibre de la littérature (annexe 3).

C'est ainsi que nous pouvons présager, par exemple, que l'imprégnation d'une solution acide sur un support dont le point isoélectrique est neutre peut induire la formation d'espèces différentes de celles initialement présentes en solution, car le pH de la solution pourra évoluer au contact du support. Il est donc nécessaire de disposer de données de spéciation en solution en fonction du pH pour pouvoir établir un modèle prédictif. Par ailleurs, les précurseurs peuvent également réagir entre eux pour former de nouveaux produits.

2.2 Interactions solution/support lors de l'imprégnation

Différentes interactions en fonction de la méthode d'imprégnation

La seconde étape de la préparation d'un catalyseur supporté est l'imprégnation de la solution préalablement synthétisée sur un support donné. Pour cela, plusieurs techniques existent et nous nous intéresserons à deux d'entre elles, à savoir l'imprégnation en excès et l'imprégnation à sec. Il a été reporté que le mode de dépôt des espèces métalliques sur un support affecte les caractéristiques physico-chimiques, et donc les propriétés catalytiques, des catalyseurs finaux ^{[1],[2]}.

L'imprégnation à l'équilibre

L'imprégnation en excès, ou à l'équilibre, consiste à immerger le support dans un large volume de solution d'imprégnation très diluée, puis la suspension est agitée pendant plusieurs heures afin d'atteindre un état d'équilibre. Enfin, l'excès de solution est éliminé par filtration ou centrifugation. Ce type d'imprégnation est censé mener à un dépôt interfacial des espèces sur le support. Cette méthode d'imprégnation conduit à une très haute dispersion de la phase active mais elle montre ses faiblesses lorsqu'il s'agit de viser une teneur élevée en élément à déposer (> 15%) [2].

L'imprégnation à sec

L'imprégnation à sec consiste, quant à elle, à introduire un volume de solution d'imprégnation égal (en fait légèrement supérieur) au volume poreux du support. Cela permet de "forcer" la teneur en élément à déposer et d'éviter l'étape de filtration, tout en économisant une quantité non négligeable de solvant. Cependant, ce type d'imprégnation peut entraîner un dépôt grossier menant à des catalyseurs dont les particules métalliques sont moins bien dispersées sur le support. En effet, le dépôt des espèces a principalement lieu dans la solution se trouvant dans les pores du support lors du séchage, pendant l'évaporation du solvant [2]. De plus, si les limites de solubilité des espèces sont dépassées, des phénomènes de précipitation auront lieu, entraînant une mauvaise dispersion.

Forme, granulométrie du support, et interactions

Dans la plupart des cas, les supports industriels ne peuvent pas être utilisés sous forme de poudres dans de nombreux procédés à cause des pertes de charge qui seraient engendrées lors de la mise en œuvre de ces procédés. C'est pourquoi les supports peuvent être sous forme de billes, de cylindres, de cylindres trilobés, etc., dont la granulométrie avoisine quelques millimètres généralement (**Figure 8**).



Figure 8 – Catalyseurs supportés divers – source : <http://www.sud-chemie-india.com/prod.htm>.

Il est admis qu'après l'imprégnation, le support s'imbibe presque instantanément de la solution aqueuse dans les pores du matériau par capillarité. Cependant, l'existence d'interactions électrostatiques et/ou chimiques des espèces en solution influe sur la cinétique de diffusion de la solution dans le support et le transport des précurseurs peut être ainsi beaucoup plus lent ^[66]. Par ailleurs, une concentration élevée tend à favoriser la diffusion des solutés. Cependant, une concentration élevée augmente également la viscosité de la solution, ce qui défavorise la diffusion ^[1]. Un compromis concentration-viscosité doit donc être trouvé.

Réactivité du support

En plus de la modification de la diffusion des espèces, le support peut également réagir avec la solution d'imprégnation (dissolution partielle du support) en conduisant à des espèces pouvant fortement diminuer l'activité catalytique. En effet, il peut par exemple se produire des précipitations incontrôlées dues à la présence d'ions favorisant la formation de phases cristallines à la surface des catalyseurs. Cela implique une hétérogénéité et une mauvaise dispersion des précurseurs de phase active sur le support. Ceux-ci ne pourront donc pas être activés convenablement et l'efficacité du catalyseur en sera diminuée.

Il faut également prendre en compte les réactions acido-basiques des espèces en solution avec les sites acides, basiques, et neutres à la surface du support ^[69], comme par exemple ^[70] :



Ainsi, après imprégnation, les espèces supportées ont modifié le point isoélectrique du support. La nouvelle valeur dépend de la nature ainsi que de la teneur des éléments supportés [71]. De plus, les structures formées par les éléments supportés semblent correspondre aux structures formées par ces mêmes éléments dans une solution dont le pH serait égal à celui du nouveau point isoélectrique [71]. Autrement dit, cela signifie que la spéciation d'une solution à un pH donné serait la spéciation obtenue sur un support imprégné dont le point isoélectrique est égal à ce pH donné. Ceci constitue une raison de plus d'avoir à disposition la spéciation des composés étudiés en solution.

Nous allons maintenant voir plus en détail les différents phénomènes que nous venons d'introduire.

2.2.1 Les interactions solution/surface d'un oxyde

Par contact avec la solution d'imprégnation, la surface (S) du support est chargée de groupes $(S)OH_2^+$ et $(S)O^-$, en plus des $(S)OH$ neutres. Ces groupes de surface constituent les sites récepteurs pour l'adsorption des espèces ioniques de la solution d'imprégnation. Par conséquent, il existe une charge de surface qui dépend du pH de la solution d'imprégnation. Cette charge de surface implique le développement d'un potentiel de surface sous l'influence duquel des ions provenant de la solution vont s'accumuler à la surface et constituer la région interfaciale [1]. La force des interactions entre les espèces ioniques et la surface du support dépend également du pH et de la nature des ions de la solution d'imprégnation. Des composés en interaction faible avec le support resteront plutôt dans la solution contenue dans les pores du support. Au contraire, des composés en interaction forte avec le support s'adsorberont à sa surface, d'abord à la périphérie, puis plus à coeur après un temps de maturation (**Figure 9**) [72].

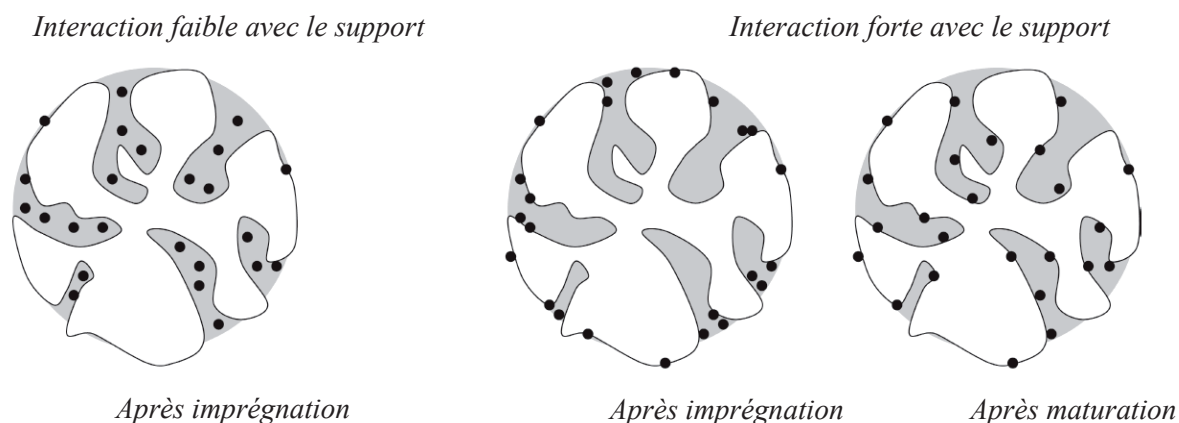


Figure 9 – Représentation schématique de la distribution des ions (points noirs) dans des grains poreux après imprégnation [72].

Pendant l'imprégnation et selon certains paramètres (pH, force ionique, température, concentration en précurseur), des espèces ioniques seront déposées sur la surface du support. Ces espèces seront en interaction avec différents types de récepteurs du support par adsorption électrostatique (paires d'ions, liaisons Van Der Waals, liaisons hydrogène) et/ou par adsorption chimique (réactions acido-basiques, de complexation) ^[68]. La structure de ces espèces et leur abondance relative permettront de déterminer la nature, la concentration surfacique, et la dispersion des diverses espèces supportées sur le catalyseur final. Ces connaissances reliées aux paramètres d'imprégnation donneront de précieuses informations sur le mécanisme de dépôt des espèces sur le support. Effectivement, l'évaluation des interactions solution/surface va permettre de prédire les espèces réellement présentes à la surface du catalyseur via des modèles, que nous allons voir par la suite. Au final, la préparation pourra être optimisée en ajustant les paramètres d'imprégnation pour obtenir un composé aux caractéristiques voulues.

2.2.2 Modèles théoriques surface/interface

Les études sont réalisées à l'aide de support sous forme de poudre (et non d'extrudés) car les interactions à l'interface solide-liquide sont alors facilitées en minimisant l'influence de phénomènes cinétiques, comme la diffusion du liquide dans les pores d'un extrudé qui empêche l'établissement rapide de l'équilibre ^[2].

2.2.2.1 Modèles d'ionisation de surface

La surface d'un oxyde métallique en contact avec une solution aqueuse est électriquement chargée, ce qui crée le développement de l'interface solide-liquide. Les modèles décrivant ces phénomènes sont appelés modèles d'ionisation de surface. Ils sont basés sur l'hypothèse que seuls les oxygènes, hydroxyles, et hydroxyles protonés sont exposés sur la surface d'un oxyde métallique en contact avec une solution.

Modèles d'ionisation de surface mono-sites

Le premier modèle d'ionisation a été proposé par Parks et al. en 1965 ^[73] : c'est le modèle un site/deux pK. Comme son nom l'indique, un seul type de site métal-oxygène (MO) est pris en compte dans ce modèle où la charge du groupe de surface prend arbitrairement les valeurs -1, 0, et +1 selon le pH (*éq. 14 et 15*).



Le modèle un site/un pK, légèrement différent, est également proposé :



Le choix du modèle dépendra du degré d'affinement souhaité. La nature de l'oxyde est également à prendre en compte. Sachant cela, les modèles précédents décrivent plutôt bien la surface d'un support donné, mais des modèles encore plus réalistes ont vu le jour : les modèles multisites.

Modèles d'ionisation de surface multi-sites

En 1989, Hiemstra et al. ont proposé le modèle MUSIC (MUlti Site surface Complexation model) ^{[74],[75]} qui a été redéfini sept ans plus tard ^[76]. Ce modèle est plus réaliste, mais il est aussi plus complexe. En effet, ici différents types de sites de surface sont pris en compte et des équilibres de protonation/déprotonation sont définis par rapport à des suspensions aqueuses d'oxydes métalliques donnés. De plus, les atomes d'oxygène du support peuvent être liés à un ou plusieurs atomes métalliques. Le modèle MUSIC prend donc en compte l'hétérogénéité de la surface des oxydes puisque ces derniers sont caractérisés par la présence de différents groupes de surface. Ces derniers sont identifiés par un nombre différent d'ions métalliques (de structure donnée), coordinant des groupes hydroxyl ou oxo.

Prenons l'exemple du support qui va nous servir de référence dans ce travail : l'alumine gamma. Elle possède des ions aluminium en symétrie octaédrique, et d'autres en symétrie tétraédrique (*éq. 19 à 23* : *Oh* pour octaédrique, *Td* pour tétraédrique). La charge des groupes de surface prend alors différentes valeurs (*Figure 10*). Elle peut être déterminée en appliquant le concept de valence de liaison de Pauling, où la charge de l'ion métallique

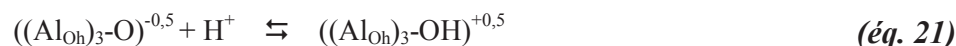
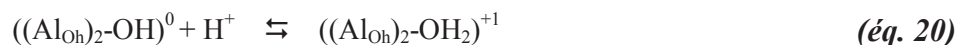
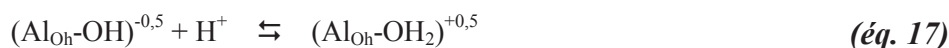
central est distribuée sur les oxygènes adjacents ^[77]. Ainsi, la formule suivante permet d'estimer (car la formation de liaisons hydrogène n'est pas prise en compte) la charge de surface des groupes de surface ^[1] :

$$\text{Charge de surface du groupe} = -2 + 1x(\text{nombre de protons}) + \Sigma(\text{charge formelle du cation/nombre de coordination du cation dans le support})$$

Ceci permet d'obtenir le système suivant dans le cas de l'alumine gamma :

Type d'OH	Ib	Ia	IIb	IIa	IIIb	IIIa
Structure						
Charge sur le groupe	-0.5	-0.25	0	+0.25	+0.5	+0.75

Figure 10 – Structure des groupes hydroxyles sur la surface de l'alumine gamma ^[78].



Ces équations nous montrent que les (hétéro)polyanions peuvent interagir avec les espèces de droite dans les équilibres ci-dessus (charge de surface positive), et inversement pour les cations.

Quel que soit le modèle adopté, il est clair que la surface du support est chargée négativement quand le pH est relativement élevé ; les équilibres des équations précédentes étant déplacés vers la gauche. L'inverse se produit lorsque le pH est relativement faible, ce qui est le cas lors de l'imprégnation de solutions d'HPA sur un support d'alumine. Dans tous les cas, il y a une valeur de pH pour laquelle il y a autant de charges négatives de surface que de charges positives : c'est le point de charge nulle d'un support (PCN) qui est caractéristique de chaque support. Pour une alumine gamma classique, le pH_{PCN} se situe autour de 8 (variation selon le degré d'hydroxylation).

2.2.2.2 Structure de l'interface support / solution ^[79]

Il semble difficile de modéliser entièrement l'adsorption d'espèces à la surface d'un support d'une manière générale car la nature de ces espèces est un facteur important. Le premier modèle d'interface support/solution mis au point est celui de la double couche électrique qui a été développé pour expliciter les réactions électrochimiques à la surface d'une électrode. Dans ce modèle proposé par Helmholtz (1853), on suppose que les ions d'une charge donnée se rangent sur la surface de l'électrode de charge opposée. Le tout est considéré comme un condensateur. Il présente néanmoins le défaut de négliger l'effet perturbateur de l'agitation thermique qui tend à rompre et à disperser les charges par rapport au plan externe rigide.

C'est pourquoi Gouy et Chapman (1910) ont proposé une amélioration de ce modèle qui a donné lieu au modèle de double couche diffuse. Ainsi, il est considéré que la charge de la surface entraîne le développement d'un potentiel dont la valeur absolue est maximale à la surface et qui diminue exponentiellement dans la solution jusqu'à atteindre une valeur nulle. Ceci cause l'accumulation des ions de charge opposée à la surface, créant la couche interfaciale. Le reste de la solution constituée des ions et contre-ions étant la couche diffuse. Ce modèle conserve le défaut de ne pas prendre en compte la solvation des ions, ni le fait qu'une couche d'eau semble être en interaction directe avec la surface ^[80].

Ainsi l'évolution de ce modèle donne lieu au modèle de Stern (1924). Dans ce modèle, les charges ioniques en solution sont localisées dans un plan, appelé plan interne de Helmholtz (IHP pour Inner Helmholtz Plane), qui passe par les ions solvatés ^[81]. Ces derniers sont tenus à distance de la surface par leurs sphères de solvation ainsi que par une couche de molécules d'eau en interaction avec la surface. De plus, ce modèle considère l'adsorption électrostatique par la formation de paires d'ions à l'IHP entre les groupes (hydr)oxydes de surface et les ions solvatés. Enfin un second plan, le plan d'Helmholtz externe ou OHP (Outer Helmholtz Plane), constitue la limite au-delà de laquelle aucune interaction ne peut plus se produire entre la surface et des espèces ioniques. La couche de diffusion est située après l'OHP. Dans ces cas d'adsorption électrostatique, la force ionique ne doit pas être négligée, car une concentration élevée d'ions provoquera leur accumulation à la surface du support, créant ainsi un écran vis-à-vis d'autres ions ^[80].

Il reste à prendre en compte un facteur important. En effet, tous ces modèles ne considèrent que des interactions électrostatiques. Or il peut exister des interactions chimiques entre une surface et une solution. C'est pourquoi dans une version plus élaborée du modèle de Stern, les ions peuvent échanger une partie de leur sphère de solvatation avec la surface et ainsi se fixer à celle-ci par des liaisons chimiques en formant l'IHP. Ce modèle plus complet donne lieu au modèle de la triple couche ^{[79],[80],[81]} (**Figure 11**).

Si l'on se recentre maintenant sur le cas de l'adsorption d'une solution d'imprégnation sur une alumine, l'IHP est situé sur le plan des atomes d'oxygènes de la première ou deuxième couche de molécules d'eau, et l'OHP est situé au centre de la deuxième ou troisième couche de molécules d'eau. Ces dernières sont retenues à la surface en formant des liaisons H avec les groupes hydroxyles ou oxo de surface, et entre elles également. Nous pouvons en déduire que la distance entre ces plans est de l'ordre du dixième de nanomètres. La couche délimitée par la surface et l'OHP est appelée couche compacte de l'interface où les molécules sont immobilisées, par opposition à la couche diffuse où les ions en solution sont accumulés et mobiles. La taille de cette couche diffuse dépend de la force ionique et est de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres (force ionique élevée) jusqu'à la dizaine de nanomètres (force ionique faible).

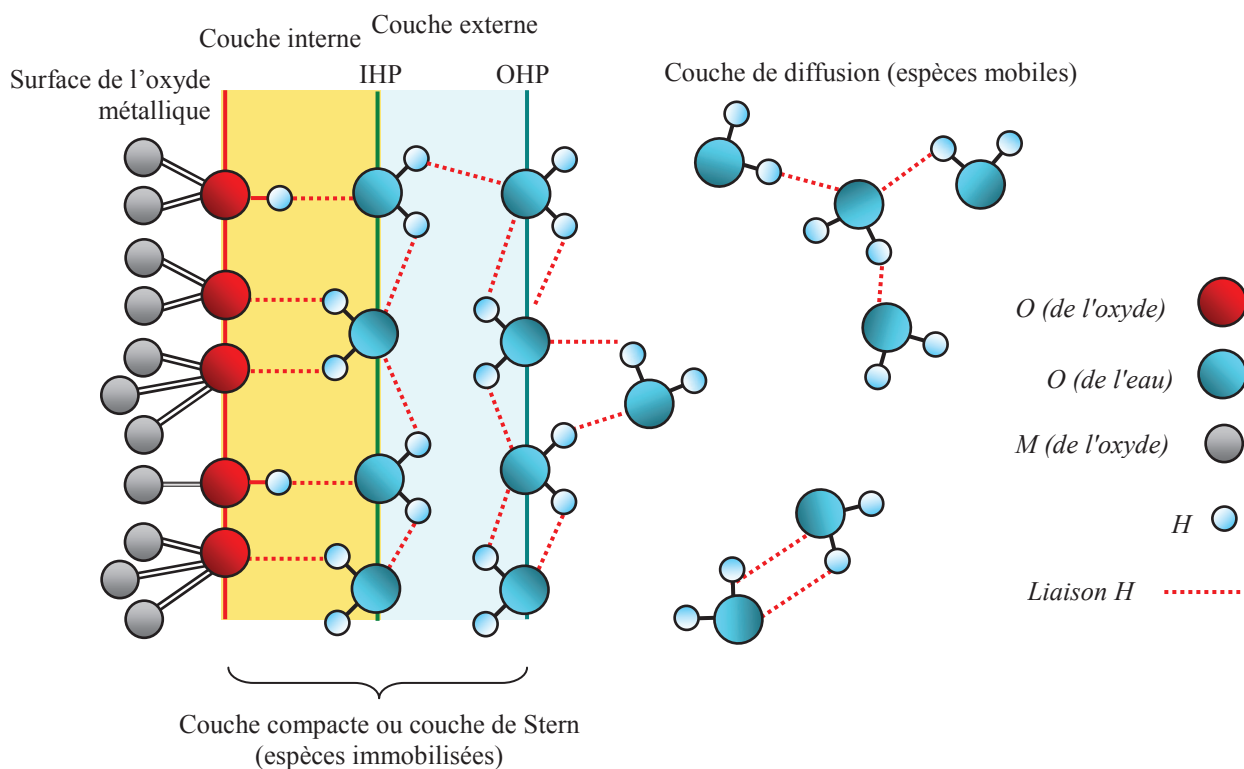



Figure 11 – Modèle de la triple couche (espèces ioniques en solution non représentées, cf. § 2.2.2.3). Divers types de sites surfaciques sont schématisés.

Les modes d'adsorption des espèces ioniques seront décrits sur la base de ce modèle. Dans les schémas suivants, pour plus de clarté, les liaisons H entre les molécules d'eau libres ne seront pas figurées, et les molécules d'eau seront schématisées par .

2.2.2.3 Modes d'adsorption

Les espèces ioniques métalliques ayant une charge opposée à celle de la surface du support à un pH donné sont retenues non spécifiquement, c'est-à-dire électrostatiquement dans le plan d'Helmholtz externe ou dans la couche de diffusion. Cependant, lorsque les espèces ioniques sont proches de la surface du support, elles peuvent être adsorbées spécifiquement dans le plan d'Helmholtz interne par liaisons hydrogène avec la surface du support, ou par formation d'un complexe par échange d'un ou plusieurs ligands aqua avec le même nombre de groupes (hydr)oxyles du support^[82]. Néanmoins, un paramètre est à prendre en compte. Il s'agit de la taille de l'espèce ionique considérée. En effet, les grandes espèces polymériques comme l'heptamolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) sont uniquement adsorbées électrostatiquement et par liaisons H entre l'IHP et les premières couches de diffusion proche de l'OHP.

Concernant le support, sa nature est importante. Par exemple, TiO_2 est beaucoup plus inerte que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui favorise la polymérisation de surface. Cela mène à la précipitation de phases mixtes de structure type hydrotalcite avec Co(II) et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou encore d'aluminomolybdates à structure d'Anderson^[2]. Les différents modes d'adsorption sont présentés dans la **Figure 12**.

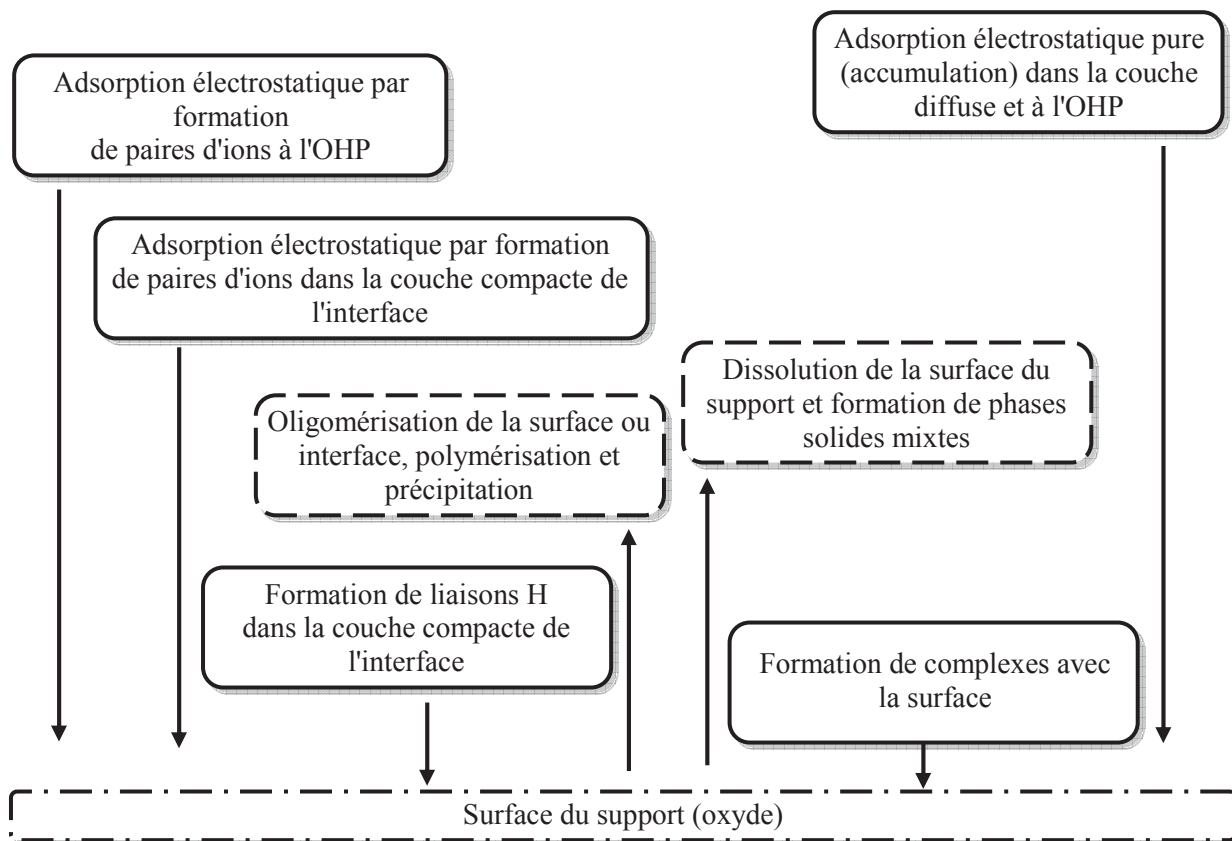


Figure 12 – Représentation schématique des différents modes d'adsorptions d'espèces ioniques sur la surface d'un oxyde.

Par exemple, pour une surface chargée négativement (pH élevé) et pour des espèces cationiques comme $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, celles qui sont spécifiquement adsorbées se situent dans l'IHP ; d'autres sont localisées dans l'OHP et la couche de diffusion. Dans l'IHP, les complexes peuvent être liés aux groupes oxygénés de la surface de l'oxyde par des liaisons hydrogène (**Figure 13**), mais surtout par formation d'un nouveau complexe surface-ion formé par échange de ligands (**Figure 14**). C'est-à-dire un échange de ligands aqua de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ par les oxygènes de surface, pour former par exemple $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{AlO})_2$. Et lorsque la charge positive accumulée dans la partie compacte de l'interface devient relativement élevée, une surcompensation des charges négatives de surface a lieu, se traduisant par l'accumulation d'anions à l'OHP et dans la couche de diffusion (**Figure 15**). Ce phénomène est appelé « renversement de charge ».

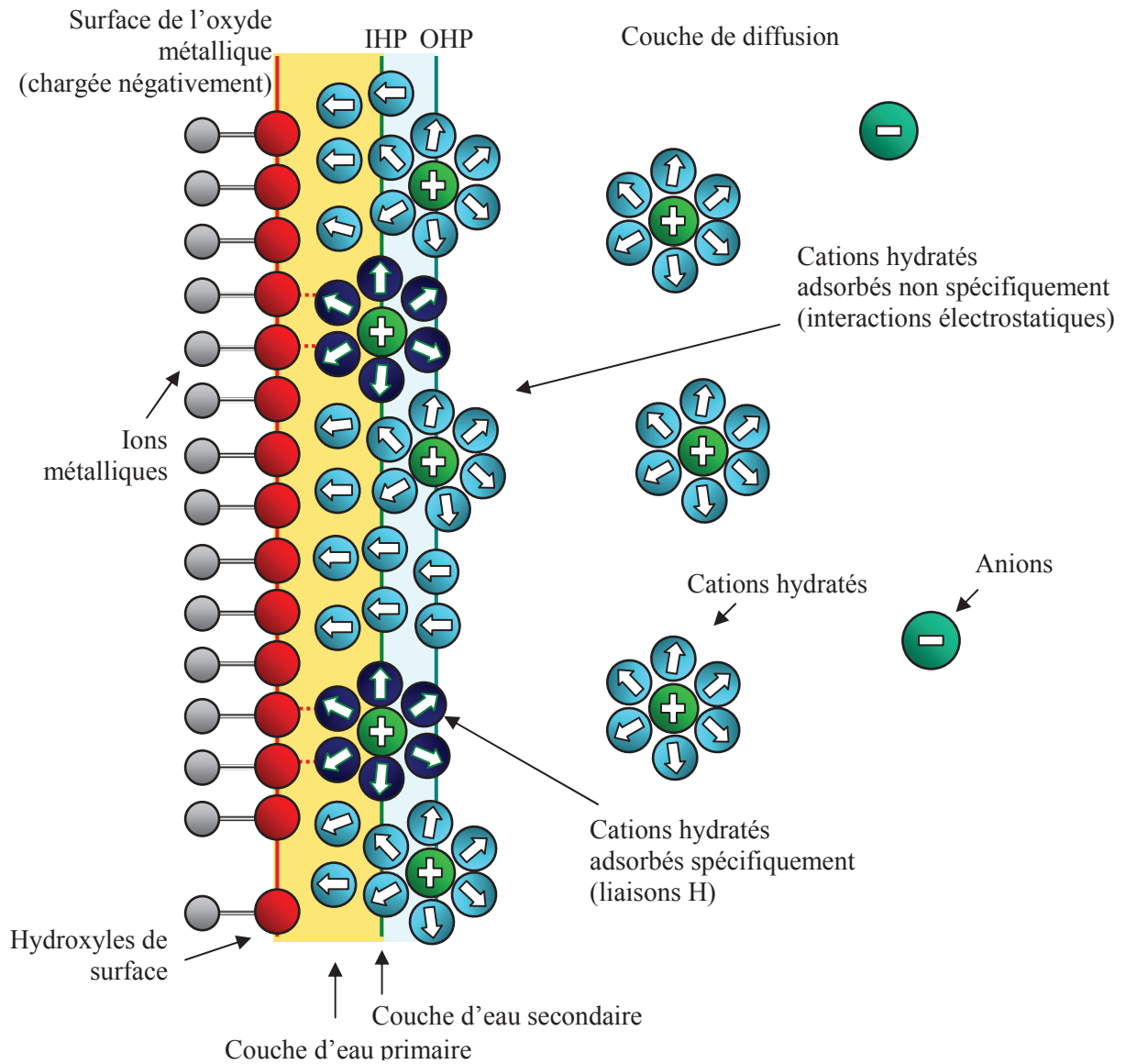


Figure 13 – Le modèle triple couche de l'interface oxyde métallique/solution aqueuse. Surface chargée négativement, cations hydratés adsorbés par liaisons hydrogène. Adapté de [79].

Pour des raisons de clarté et de simplification, le terme « hydroxyles de surface » est utilisé pour désigner les atomes d'oxygène de surface à tous les degrés de protonation possibles et seulement des atomes d'oxygènes de surface mono-coordinés sont représentés (remarques valables pour les figures 13 à 15).

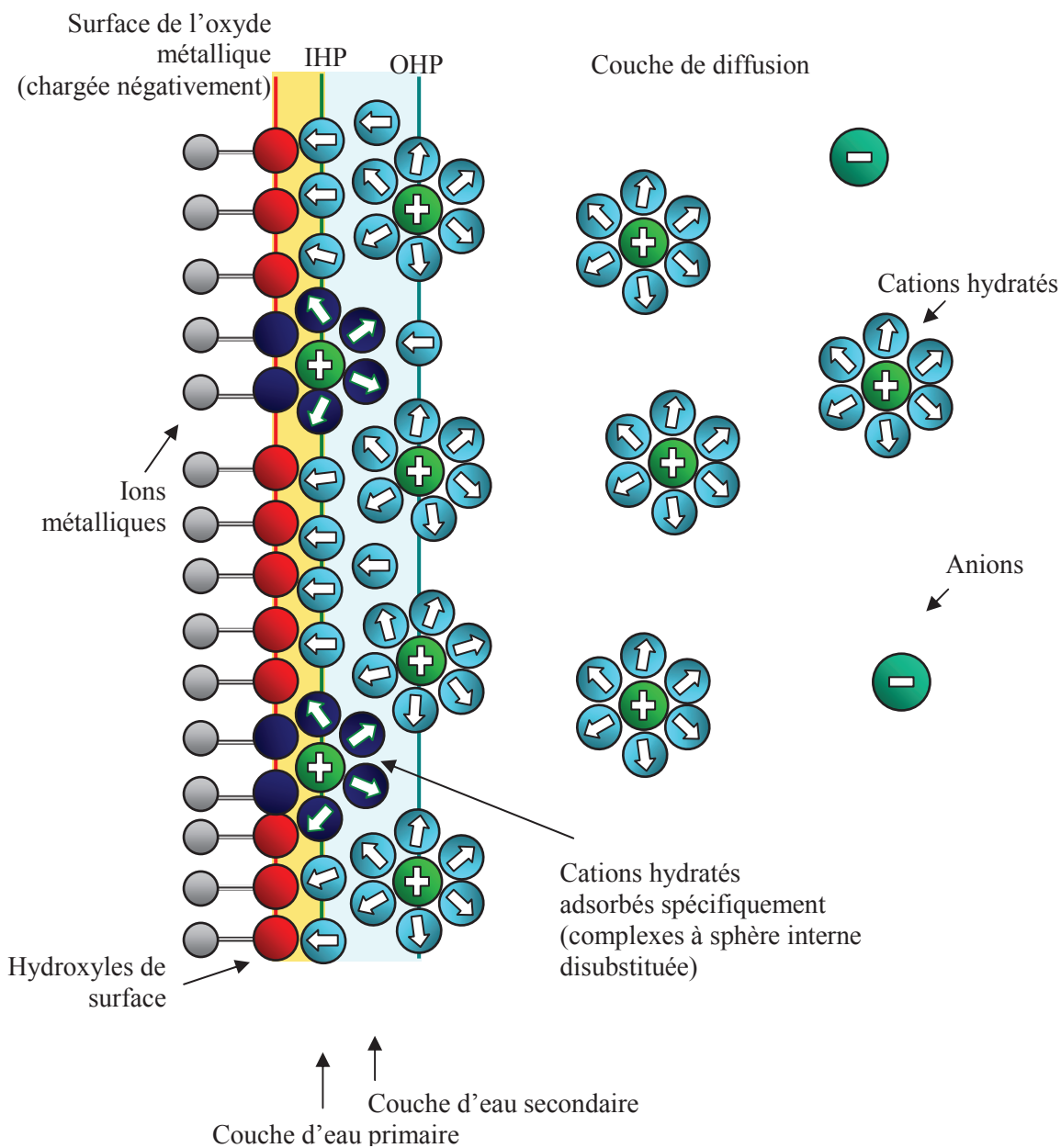


Figure 14 - Le modèle triple couche de l'interface oxyde métallique/solution aqueuse. Surface chargée négativement, formation d'un complexe surface-ion. Adapté de [79].

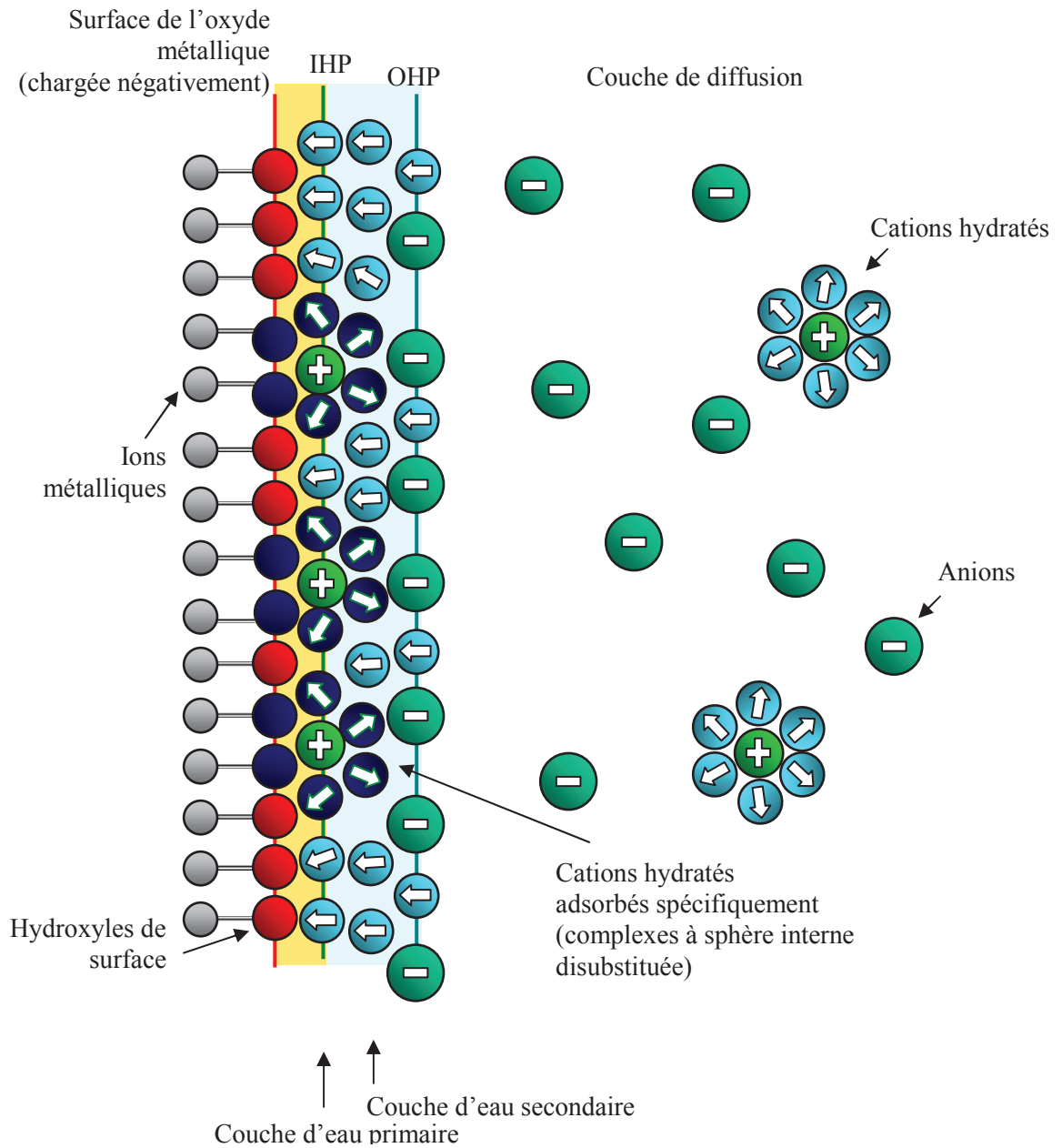


Figure 15 - Le modèle triple couche de l'interface oxyde métallique/solution aqueuse. Accumulation importante de cations sur une surface chargée négativement entraîne un renversement de charge (anions à l'OHP ici). Adapté de [79].

Tous les schémas présentés dans les figures précédentes ne sont valables que si la surface est chargée négativement (pH élevé). Dans le cas contraire, il faut inverser les charges des schémas.

2.2.2.4 Amélioration apportée à la modélisation de la structure de l'interface

Il a été apporté une amélioration au modèle de la triple couche. Hiemstra et Van Riemsdijk^[83] ont ainsi appliqué le concept de valence de Pauling^[84] aux espèces adsorbées. Il est alors considéré que les espèces sont une extension naturelle de la surface du support, ce qui amène à suggérer une distribution de la charge positive de l'atome de métal de transition vers les ligands l'entourant. Le concept de distribution de charge (CD pour Charge Distribution) change donc la modélisation de l'interface puisque les espèces ne sont plus traitées comme point de charge dans l'IHP, mais considérées comme ayant une distribution spatiale de charge dans la région interfaciale. Cette modification du modèle triple couche donne naissance au modèle Trois Plans ou TP (**Figure 16**).

La charge des complexes internes de surface est alors distribuée sur deux plans électrostatiques. La charge des groupes de surface est localisée sur le plan de surface (plan 0). Les ions adsorbés sont distingués en complexes interne et externe. Les complexes internes sont présumés avoir une distribution de charge spatiale. Une partie de leur charge est attribuée à la surface, et la partie restante est attribuée au plan 1. Quant aux complexes externes, ils restent traités en tant que charges ponctuelles. Ils forment des paires d'ions avec les groupes de surface (avec lesquels aucun ligand n'est partagé)^[77].

Selon le modèle Trois Plans, la charge positive du cation central, par exemple Mo^{6+} dans MoO_4^{2-} , est donc distribuée sur les ligands oxygène dirigés vers la surface aussi bien que sur les ligands oxygène dirigés vers la solution. Une telle distribution de charge est compatible avec trois plans électrostatiques distincts : le plan de surface (plan 0), l'IHP du modèle triple couche décalée vers la droite pour rencontrer les centres des ligands oxygène dirigés vers la solution (plan 1), et l'OHP où les contre-ions forment des paires traitées comme point de charge (plan 2). Ensuite, on trouve la partie diffuse de l'interface où les contre-ions sont accumulés.

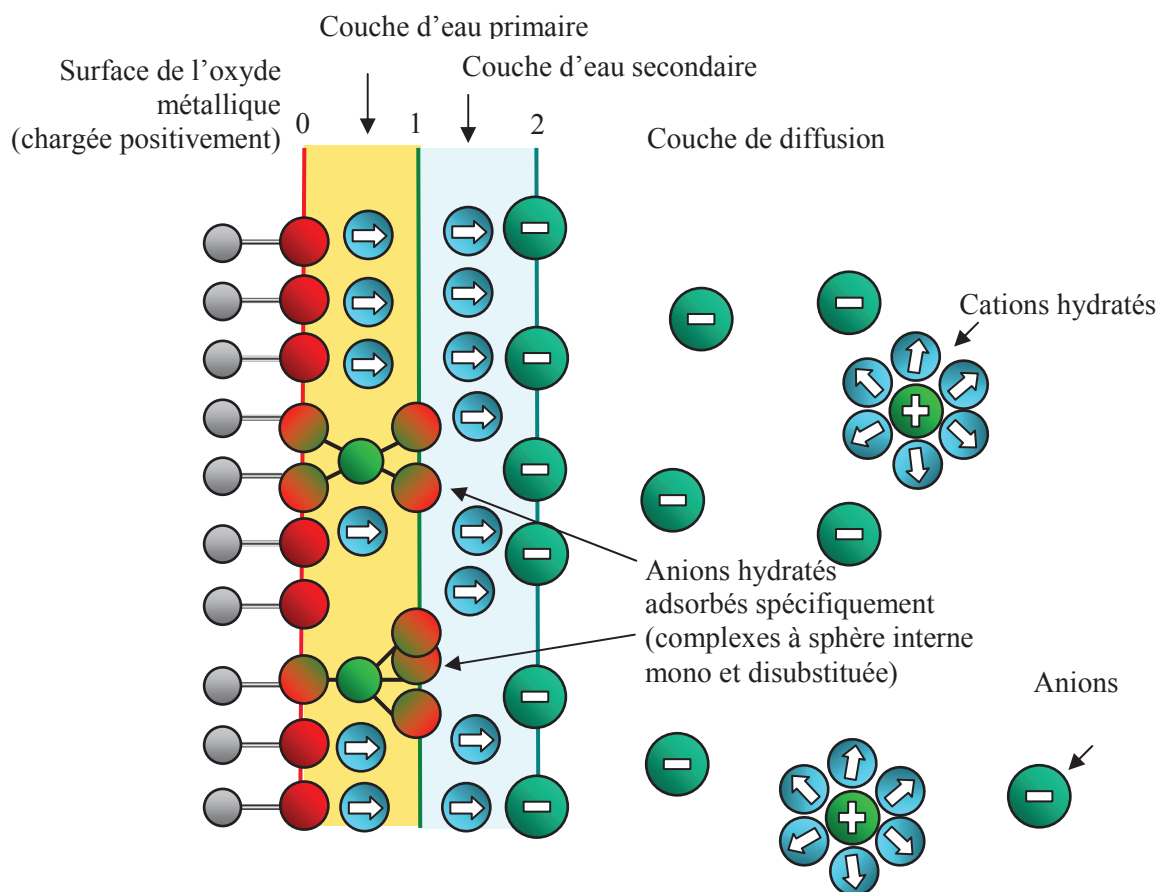


Figure 16 – Modèle Trois Plans (TP). Surface chargée positivement. Adapté de [79].

A un pH légèrement inférieur au pH_{PCN} , les espèces monomériques forment des complexes de surface mono- ou di-substitués par réaction avec les groupes neutres hydroxyles et en produisant des OH^- comme nous avons vu précédemment. De plus, des interactions entre deux complexes de surface adjacents peuvent se produire, notamment s'ils forment des liaisons H avec une molécule d'eau commune, qui peut se situer sur le plan 1 (**Figure 17**). Cela a pour effet de stabiliser les complexes de surface et de diminuer légèrement la charge négative du plan 1, ce qui est énergétiquement favorable. C'est pourquoi l'élimination de l'eau lors du séchage peut être une cause de la déstabilisation des complexes de surface, provoquant leur polymérisation.

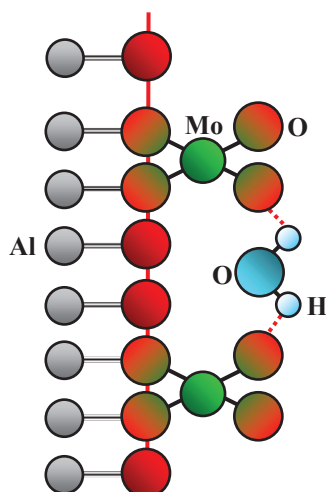


Figure 17 – Stabilisation des complexes de surfaces, ici bidentates, par H_2O (liaisons hydrogène). Adapté de [79].

Exemple : Étude de l'adsorption de Mo sur TiO_2 (modèles CD-MUSIC et trois plans)

Bourikas et al. [77] ont réalisé une étude d'adsorption de solutions de HMA à différentes concentrations en molybdène (10^{-6} à $2 \cdot 10^{-2}$ M) sur TiO_2 . Après mesure du pH final, les tubes sont centrifugés et le surnageant fait l'objet d'analyses par ICP MS pour mesurer la concentration en molybdène. A basse teneur en molybdène (concentrations inférieures à 10^{-4} M), une surface chargée très positivement à bas pH améliore la capacité d'adsorption pour les anions MoO_4^{2-} qui forment donc des complexes de surface. De plus, il semble que la charge de Mo(VI) ne soit pas distribuée symétriquement dans ces complexes de surface, d'après les calculs de distribution de charges. Ainsi, une charge légèrement plus faible est attribuée aux oxygènes des ligands communs des complexes de surface et une charge légèrement plus élevée aux autres oxygènes. Par ailleurs, la spéciation de surface est fortement dépendante du pH. A pH 6, l'espèce prédominante est le complexe de surface bidentate, alors qu'à pH 9 c'est le monodentate qui est majoritaire. En effet, le bidentate donne évidemment une charge plus négative (avec deux ligands communs) à la surface, qui dans le cas d'un pH bas est chargée très positivement. Aussi, une augmentation de la teneur en molybdène favorise la formation du complexe bidentate, car la charge négative dans la couche du plan 1 devient un facteur limitant. Or les ligands non communs du monodentate représentent une charge plus négative que dans le cas du bidentate.

Lorsque les concentrations en molybdène sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} M pour un pH inférieur à 5,5, des espèces polymériques sont formées en solution. Les calculs de modélisation de l'adsorption de Mo à pH compris entre 4 et 6 en extrapolant ceux à basse teneur de Mo et en ne prenant en compte que le monomère s'éloignent des résultats expérimentaux (sauf aux alentours de pH 6 puisque dans ce cas, le monomère est prédominant). Cela indique que les polymolybdates doivent être pris en compte et qu'il y a une forte compétition entre les adsorptions monomère-polymère. La meilleure modélisation est obtenue en considérant que les polyanions ne forment pas de complexes de surface, mais sont plutôt liés à la surface via des interactions électrostatiques avec les groupes de surface protonés. La charge des $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ adsorbés est présumée être distribuée à l'interface sur les plans 1 et 2, et symétriquement (-3 et -3 pour plans 1 et 2). La modélisation montre qu'une partie de la charge positive des groupes de surface est transférée de la surface (plan 0) au plan 1, suggérant la formation de fortes liaisons H entre les hydroxyles de surface et les oxygènes (accepteurs de protons) des polymères.

2.2.3 Détermination du mode d'adsorption prédominant ^[79]

Pour déterminer le mode d'adsorption prédominant, on peut effectuer l'adsorption de l'espèce ionique considérée à différentes valeurs de pH, avec une concentration initiale et une force ionique constantes. Une adsorption importante de l'élément à un pH égal au PCN ou à des valeurs de pH qui entraînent une charge de surface de même signe que l'espèce ionique est une indication d'adsorption par liaisons H ou par formation de complexes de surface (**Figure 18**). Au contraire, une adsorption faible dans les mêmes conditions révèle une adsorption électrostatique.

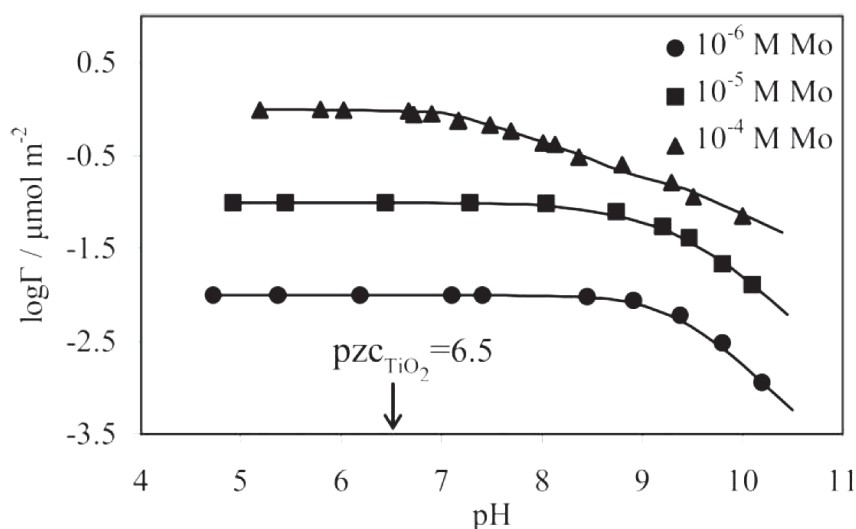


Figure 18 – Adsorption de molybdène sur une surface de TiO_2 , trois concentrations initiales différentes de Mo ^{[2],[79]}.

Une autre méthode consiste simplement à déterminer le changement du pH pendant l'adsorption. Celui-ci ne change pas ou peu lorsque l'adsorption est électrostatique ; alors qu'une adsorption par liaisons H ou ligand-métal d'une espèce de charge positive (négative) se traduira par une déprotonation (protonation) des groupes de surface récepteurs ou même voisins afin de compenser la charge positive (négative) transférée à la surface. Donc, une diminution (augmentation) considérable du pH due à l'adsorption d'une espèce positive (négative) indique la formation de liaisons H ou de complexes de surface à l'IHP (**Figure 19**).

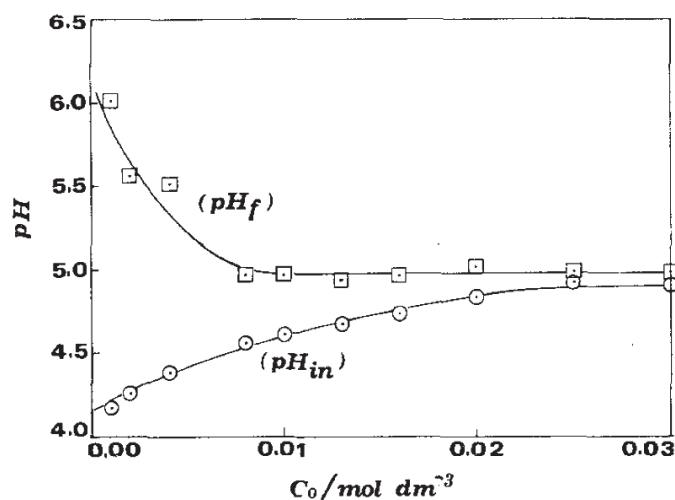


Figure 19 – Variations des pH mesurés avant (pH_{in}) et après (pH_f) adsorption de Mo à différentes concentrations C_0 sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [85].

Le mode d'adsorption peut également être estimé en comparant les PCN déterminés en l'absence et en présence des ions étudiés. L'adsorption d'un anion par formation de liaisons coordinantes induit la protonation des sites de surface récepteurs ou voisins afin de compenser la charge négative transférée à la surface (quel que soit le pH). Donc, il faudra plus d'hydroxyles en solution pour déprotoner les sites de surface et atteindre une charge zéro en surface. Nous pouvons donc nous attendre à une valeur de PCN du support plus élevée après adsorption spécifique d'un anion. La tendance inverse est attendue dans le cas de l'adsorption d'une espèce cationique (**Figure 20**).

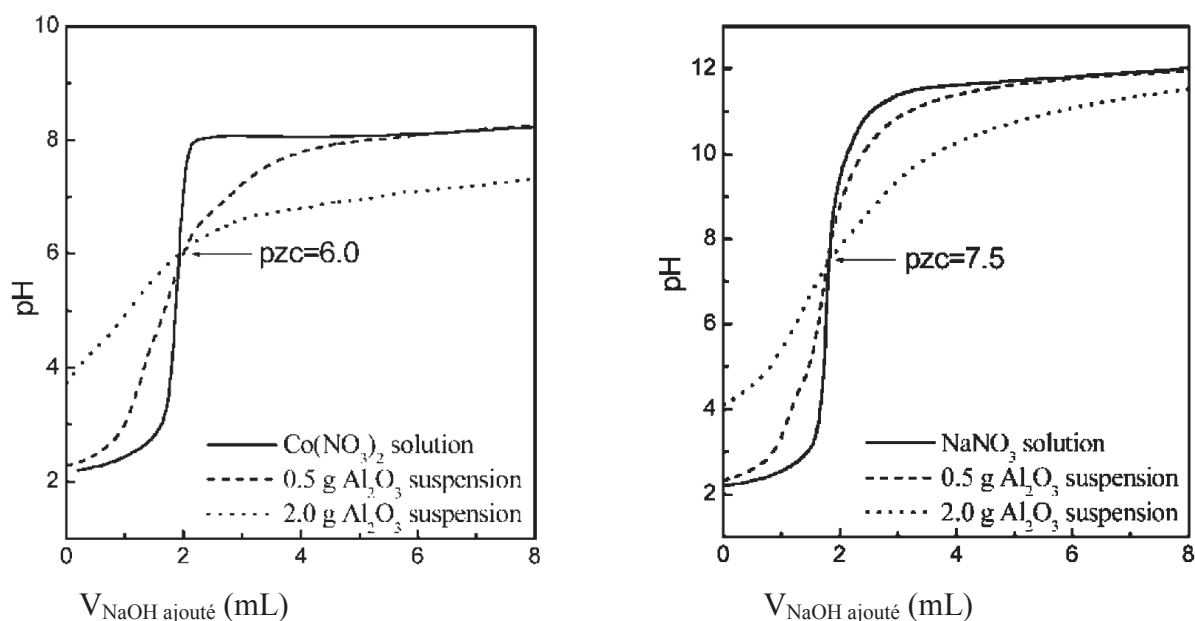


Figure 20 – Titrages massiques potentiométriques de $\text{NaNO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. Ici, une petite quantité d' HNO_3 est ajoutée à la solution/suspension, puis le système est titré par une solution de NaOH ^[79].

Cependant, ces méthodes ne sont efficaces que lorsque le milieu est aqueux et pour une imprégnation en excès. Dans le cas de ligands organiques nécessitant un solvant organique, les mesures de pH ne sont plus valables, il faut alors utiliser d'autres techniques. Les analyses spectroscopiques que sont le XANES, l'EXAFS, etc, permettent de déterminer la nature et le nombre d'atomes qui entourent un élément de transition donné déposé sur la surface d'un support et sont utilisables en milieux aqueux et organique. De plus, il est possible d'estimer les distances entre cet élément et les atomes proches l'entourant. Des études sont réalisées sur les supports oxydes sous forme de polycristaux, afin de déterminer si un complexe de surface est formé et dans ce cas d'approcher sa structure. D'autres études sont réalisées sur une face cristalline donnée d'un monocristal d'oxyde utilisé comme système modèle, permettant une analyse plus fine de la structure des espèces surfacique. Cependant, lorsque plusieurs espèces actives sont présentes dans les solutions d'imprégnation, il est beaucoup plus difficile d'obtenir des résultats concluants.

2.2.4 Dissolution partielle du support

Longtemps, les supports ont été considérés comme inertes vis-à-vis des solutions d'imprégnation, jouant simplement le rôle de contenant. Cette idée était confortée par les faibles produits de solubilité des oxydes utilisés en tant que support. Par exemple, la réaction de dissolution de l'alumine est la suivante :



Cependant, la dissolution du support peut être favorisée par la présence de certaines espèces ioniques en solution. En effet, la formation d'un complexe de surface pourrait augmenter la vitesse de dissolution du support en affaiblissant les liaisons métal-oxygène du support, facilitant le détachement du métal de la matrice du support vers la solution (origine cinétique). Par ailleurs, la formation d'un complexe entre le métal du support dissous et une espèce ionique en solution peut faciliter la dissolution du support puisque cela consomme le métal dissous, et l'équilibre de la réaction de dissolution est déplacé vers la droite (origine thermodynamique).

Le cas le plus connu est la dissolution partielle de l'alumine au contact d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium (HMA) comme mis en évidence par Carrier et al. [63]. Cette espèce favorise en effet le passage de l'aluminium du support vers la solution pour former l'hétéropolyanion d'Anderson $[\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ (**Figure 21**) :

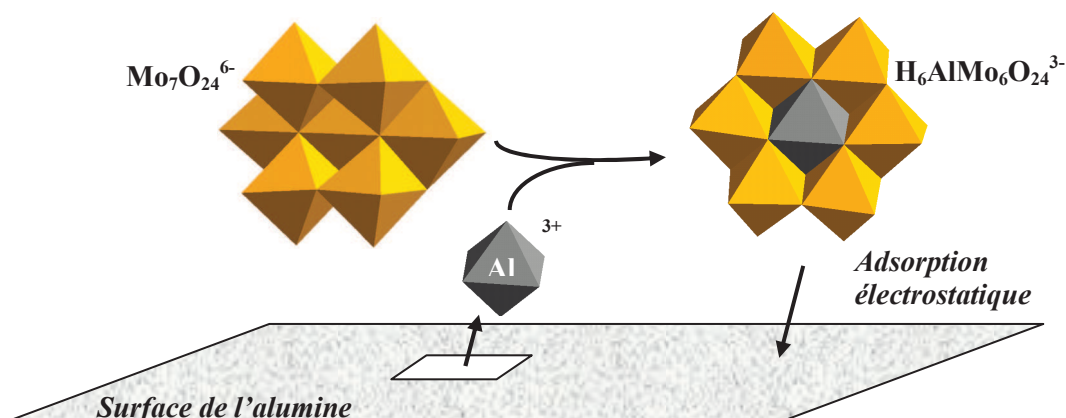


Figure 21 – Représentation schématique de la dissolution promue-par-ligands de l'alumine en présence d'heptamolybdate [63].

Ce composé s'adsorbe électrostatiquement sur le support et sa faible solubilité mène à sa précipitation et une mauvaise dispersion. Ce phénomène a donc un impact négatif sur les propriétés catalytiques.

Dans le cas d'imprégnations de solutions d'heptamolybdates sur extrudés, l'HPA $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ est observé à la périphérie des extrudés. La concentration en molybdène à l'intérieur des extrudés est donc moins élevée du fait de la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ qui obstrue les pores ^[66]. De plus, dans les préparations conventionnelles, la présence des contre-ions ammonium est à l'origine de la cristallisation de $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}$ qui entraînera une mauvaise dispersion du molybdène sur le support. Quant aux contre-ions cobalt, il semblerait qu'à des teneurs élevées (10% voire 5 %) et à un pH compris entre 6,5 et 8,5, il y ait co-précipitation du cobalt(II) avec l'aluminium(III) du support (structure hydrotalcite). Le séchage n'aurait pas d'effet particulier sur la formation du co-précipité qui se formerait plutôt directement après imprégnation ^[82].

2.3 Diffusion / interactions de la solution lors de la maturation du support imprégné

Comme nous l'avons spécifié précédemment, la diffusion de la solution d'imprégnation dans les pores du support n'est pas instantanée. C'est pourquoi une étape de maturation est nécessaire : la solution et le support sont laissés en contact (sous atmosphère saturée en solvant) jusqu'à ce que les espèces aient complètement diffusé à l'intérieur des pores du support. Ceci engendre des gradients de concentration que l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) permet d'illustrer (**Figure 22**)^[86]. Sur cette figure, chaque image représente un extrudé cylindrique d'alumine en coupe transversale, après avoir été imprégné pendant 15 h d'une solution aqueuse sans cobalt (**Figure 22a**) et avec cobalt (**Figure 22h**). Ainsi, la couleur bleu correspond à un signal RMN ^1H intense, alors que la couleur rouge correspond à un signal RMN ^1H faible, traduisant la présence du cobalt (paramagnétique, ce dernier perturbe les signaux). Lorsque l'imprégnation d'une solution de nitrate de cobalt 0,2 M est suivie par IRM 2D ^1H en fonction du temps, nous pouvons constater que la diffusion complète de la solution d'imprégnation dans les pores de l'alumine dure 4 heures, puisqu'au bout de cette durée l'analyse donne les mêmes résultats qu'au bout de 15h (**Figure 22b à h**).

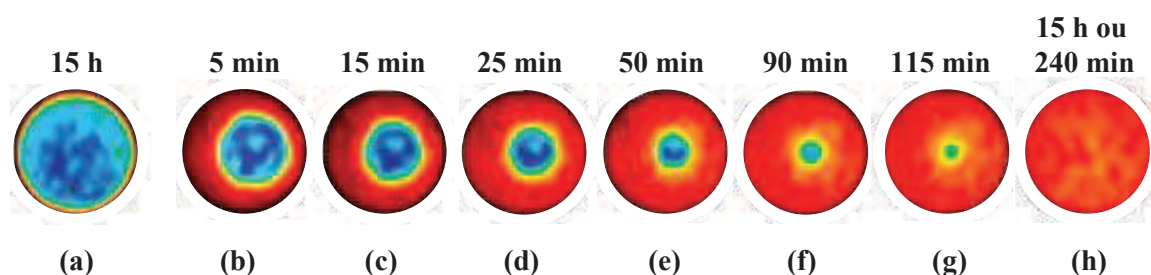


Figure 22 – IRM 2D ^1H d'un extrudé d'alumine, (a) après imprégnation d'une solution aqueuse sans cobalt, (b) à (h) après imprégnation d'une solution de nitrate de cobalt 0,2 M en fonction du temps de maturation^[86].

Par ailleurs, tous les phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors de l'imprégnation continuent d'évoluer lors de la maturation, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, ou pour le moins jusqu'à l'étape de séchage.

2.4 Diffusion / convection / interactions lors du séchage du support imprégné ^[1]

Pour éliminer le solvant du support, un séchage est réalisé. Au cours de cette étape, le support mouillé est placé à une température proche du point d'ébullition du solvant. L'évaporation de ce dernier crée donc, en plus des phénomènes décrits précédemment, un gradient de température avec tous les phénomènes thermiques que cela implique : transferts de chaleur par conduction, convection, et rayonnement. L'étude de cette étape est donc très complexe (*Figure 23*).

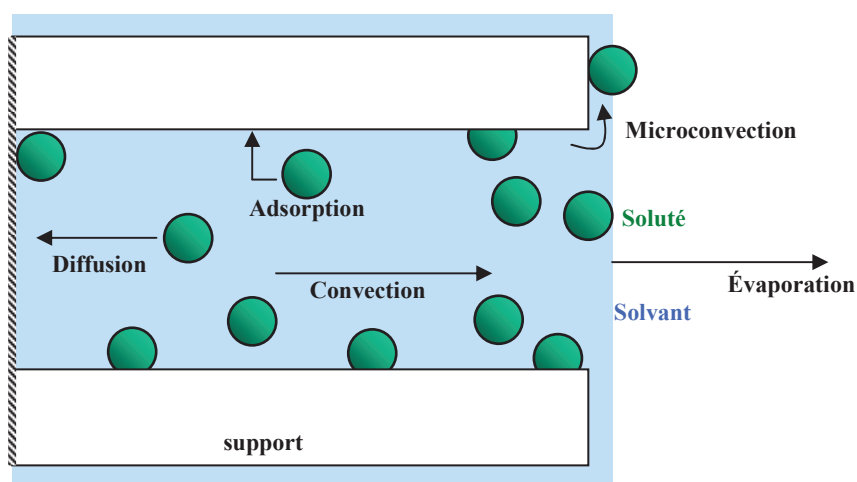


Figure 23 – Phénomènes de transport impliqués lors du séchage d'un extrudé imprégné (pore), adapté de ^[1].

2.5 Changements de phases lors de la calcination et de l'activation

Calcination ^[1]

Tout d'abord, la calcination n'est pas une étape indispensable dans tous les cas puisque certains catalyseurs peuvent être directement activés après séchage. La calcination est néanmoins nécessaire afin de décomposer des ions indésirables éventuellement présents sur le support imprégné et séché en le portant à des températures adéquates. Ainsi, les ions $(\text{NH}_4)^+$ et $(\text{NO}_3)^-$ sont éliminés en étant rejetés en tant qu'ammoniac ou oxydes d'azote lors de traitements thermiques entre 400 et 500°C. C'est également au cours de la calcination que se forme la phase oxyde dispersée qui sera ensuite transformée en sulfures au cours de l'étape d'activation. Cependant, les précurseurs peuvent interagir avec le support, comme cela est

possible dans le cas du cobalt et de l'alumine, pour former des oxydes mixtes comme CoAl_2O_4 ou alors le cobalt peut simplement s'insérer dans les défauts de structure de l'alumine. Les précurseurs peuvent aussi s'associer entre eux, comme cela est probable entre le cobalt et le molybdène qui formeraient CoMoO_4 et ce d'autant plus que la teneur en cobalt est élevée. Par ailleurs, si le catalyseur contient du phosphore, une phase AlPO_4 pourra se former et réduire la surface spécifique du catalyseur final. De même, le solide obtenu peut être hétérogène et comporter des phases cristallines (c'est-à-dire mal dispersées) de MoO_3 ou Co_3O_4 . Or, tous ces composés s'activent difficilement et ont donc un impact négatif sur l'activité catalytique. Pour éviter la formation de ces composés néfastes, on peut envisager lors de la préparation de la solution d'imprégnation l'ajout de composés organiques jouant le rôle de ligands qui isolent alors les métaux. Ceci peut empêcher la cristallisation ultérieure des métaux en formant des complexes stables, comme par exemple des citrates de molybdène [72]. Les ligands sont ensuite éliminés lors de la calcination.

Activation

Pour obtenir un catalyseur d'hydrotraitement actif à base de cobalt et de molybdène, le support imprégné, séché et calciné est activé sous un mélange sulfurant à une température comprise entre 300°C et 450°C. La source de soufre peut être apportée directement par H_2S , ou indirectement sous la forme d'un composé susceptible de se décomposer en H_2S dans les conditions réactionnelles (le diméthylsulfure (DMDS) par exemple). C'est au terme de cette étape que se forme la phase active du catalyseur supporté à base de feuillets de MoS_2 plus ou moins empilés promus par le cobalt ; mais il peut également se former des phases non désirées qui ont un impact négatif sur l'activité catalytique, comme nous l'avons vu précédemment citer le paragraphe (Co_9S_8 notamment) [11],[87]. C'est pourquoi cette étape a fait et continue de faire l'objet de nombreuses études afin de mieux comprendre l'impact des conditions de sulfuration sur la phase active des catalyseurs [14],[88]-[93].

Fort de cette vue d'ensemble de la préparation d'un catalyseur et des différents phénomènes physico-chimiques s'y produisant plus particulièrement lors de l'étape d'imprégnation, nous allons pouvoir présenter les objectifs de ce travail.

3. Objectifs de la thèse

Rappelons que les catalyseurs hétérogènes peuvent être massiques ou sont déposés sur un support de type oxyde réfractaire. Dans ce dernier cas, ce sont des clusters de taille nanométrique qui sont déposés par imprégnation d'une solution dans les pores de 10 à 100 nm d'un support constitué de granulés de taille millimétrique (pour une utilisation en lit fixe) [2]. Concernant les supports oxydes généralement utilisés en hydrotraitement, l'oxyde de titane offre souvent une meilleure dispersion des espèces catalytiques par rapport à l'oxyde de zirconium et à l'oxyde d'aluminium. Cependant, pour des mêmes teneurs en précurseurs, un effet de synergie plus important est observé lorsque l'oxyde d'aluminium est utilisé [24] c'est-à-dire que l'interaction entre les espèces cobalt-molybdène et l'alumine a un effet bénéfique sur l'activité catalytique. C'est pourquoi l'alumine est un support couramment utilisé en hydrotraitement. Notre choix s'est donc porté sur un support de type alumine γ .

Pour imprégner ce support, intéressons-nous maintenant aux solutions d'imprégnation. Si plusieurs types de métaux sont déposés, c'est l'effet bénéfique de leur interaction qui va être recherché. Dans le cas de l'hydrotraitement et des catalyseurs à base de molybdène et de cobalt, il semble déterminant que ces éléments soient en contact intime. De plus, la nature des composés cobalt-molybdène influence fortement l'activité du catalyseur final. C'est dans ce contexte que l'utilisation des hétéropolyanions (HPA) dans lesquels plusieurs éléments sont intimement liés, s'est imposée [94].

Nous nous intéressons donc dans ce travail aux catalyseurs supportés constitués d'une phase active à base de sulfures de métaux de transition, dispersée sur la surface d'une alumine gamma de grande surface spécifique. L'activité catalytique de ces matériaux est gouvernée par la nature et la teneur en espèces dispersées à la surface du catalyseur. La structure finale de surface est le résultat du mode de préparation, qui est une succession d'étapes unitaires : imprégnation, séchage, calcination, activation. L'imprégnation qui est l'étape initiale de la préparation des catalyseurs supportés, a un impact direct sur l'activité du catalyseur [24]-[95],[96]. Son contrôle est donc primordial. Néanmoins, peu de données sont disponibles pour rationaliser les nombreux et différents phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de l'imprégnation : diffusion dans les pores, adsorption, réactions acido-basiques avec le support, dissolution partielle du support, etc.

L'objectif de la thèse a donc été d'élaborer une approche plus rationnelle de l'étape d'imprégnation pour une meilleure préparation de catalyseurs hétérogènes supportés plus efficaces. Pour ce faire, l'exemple d'une solution d'imprégnation contenant des hétéropolyanions (HPA) à base de molybdène déposés sur un support alumine gamma poreux a été retenu. L'HPA choisi est le dimère d'Anderson $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ dont nous avons pu appréhender l'intérêt catalytique ^[24] en hydrotraitement du pétrole. Néanmoins un nombre restreint d'études concerne ce composé prometteur dont la synthèse directe n'était pas au point.

Dans un premier temps, le travail consistera donc à optimiser la synthèse de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ de manière à l'obtenir pur en solution. Ensuite, il s'agira de mettre en œuvre des méthodes de mesures quantitatives des espèces moléculaires en solution par spectrométrie Raman et UV-Visible. Ces méthodes serviront à étudier la stabilité des solutions CoMo à base de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ en fonction de la concentration en molybdène, du rapport Co/Mo, et du pH. L'évolution des solutions en fonction de ces paramètres physico-chimiques permettront d'établir les diagrammes de spéciations correspondants. Ces diagrammes constitueront des données de référence indispensables pour interpréter les phénomènes se produisant lors de l'imprégnation. Ces premiers résultats seront présentés dans le chapitre III.

Ensuite, l'imprégnation proprement dite sera étudiée en cherchant à décrire les interactions des espèces moléculaires en solution avec la surface de l'alumine gamma. Dans ce but, des imprégnations avec excès de solution seront réalisées pour faire le lien avec l'étude en solution et obtenir des informations supplémentaires (pH et espèces présentes dans l'excès de solution, dissolution du support). Finalement, un isotherme d'adsorption du molybdène et du cobalt sera construit et servira à révéler le comportement d'une solution de dimère d'Anderson imprégnant une alumine gamma. Puis des imprégnations à sec seront également réalisées pour comparer les résultats avec ceux des imprégnations en excès et pour se placer en conditions réelles (méthode de préparation industrielle des catalyseurs d'hydrotraitement). Les différents phénomènes physico-chimiques se déroulant lors de l'imprégnation (évolution du pH, de la nature des espèces, phénomène d'adsorption, ...) seront analysés et une explication sera donnée pour rationaliser les données expérimentales et prédire les comportements des différentes espèces lors de l'imprégnation. Ceci fournira ainsi un moyen de maîtriser les phénomènes lors de l'imprégnation en permettant de relier l'état

structural du solide (nature et concentration des espèces déposées) en fin d'imprégnation à ces différents phénomènes physico-chimiques. Les résultats seront exposés dans le chapitre IV.

Afin de confirmer l'intérêt de l'utilisation des HPA en hydrotraitement par rapport aux préparations conventionnelles, des tests catalytiques seront réalisés. De plus, les résultats des tests croisés avec la caractérisation poussée des catalyseurs sulfurés par spectroscopie de photoélectrons X et microscopie électronique en transmission et les études des chapitres précédents permettront de mettre en évidence les principaux facteurs impactant l'activité catalytique. Cette étude sera présentée dans le chapitre V.

Le chapitre II ci-après présentera plus en détail la méthodologie adoptée pour réaliser ces objectifs, ainsi que les méthodes expérimentales utilisées à cette fin.

Finalement, une conclusion générale compilera les résultats essentiels dégagés au cours de ce travail et indiquera quelques perspectives envisagées pour poursuivre ce travail.

Chapitre II - Méthodologie et moyens expérimentaux

L'imprégnation d'un support à l'aide d'une solution est une des clés de l'amélioration des performances des catalyseurs car ce phénomène régit la dispersion et la nature des précurseurs de la phase active. Ainsi, il est nécessaire d'améliorer la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors de cette étape en identifiant tout particulièrement les paramètres influant sur la stabilité de l'hétéropolyanion désiré. Cependant, tous les phénomènes d'interactions avec le support sont complexes ce qui impose de travailler sur un système modèle le plus simple possible puis d'étudier l'impact du support sur la solution d'imprégnation afin de mieux cerner les paramètres pertinents.

1. Méthodologie

La première étape de cette approche a consisté à disposer d'une solution d'imprégnation qui soit constituée d'un nombre d'espèces restreint (idéalement une). Le choix de la solution s'est porté sur une solution de dimère d'Anderson $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ car elle ne comporte que du cobalt et du molybdène et non du phosphore par exemple qui compliquerait grandement l'étude. La synthèse décrite au chapitre III a été mise au point de façon à n'obtenir que $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ en solution.

Ensuite, afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques influant sur la stabilité du dimère d'Anderson, les paramètres susceptibles d'évoluer au contact du support et d'être liées à la stabilité du dimère ont été modifiés chimiquement lors de la préparation des solutions d'imprégnation. Ces paramètres sont principalement le pH qui augmente au contact du support d'alumine à cause de son PCN élevé (autour de 8), et les variations de concentration en molybdène ou de rapport Co/Mo pouvant être dus à une diffusion préférentielle d'une espèce. Cette partie a nécessité la mise en œuvre de méthodes analytiques quantitatives afin de tracer les diagrammes de spéciation en fonction de ces paramètres et par la même de faire ressortir ceux qui influent le plus sur la stabilité du dimère d'Anderson. Ces résultats sont présentés dans le chapitre III.

L'étape suivante développée dans le chapitre IV avait pour objectif la validation de ces hypothèses en étudiant progressivement l'impact du support lors de l'imprégnation via deux approches. La première a consisté à étudier l'imprégnation en excès afin d'avoir d'une part un cas intermédiaire entre la simulation en solution et l'imprégnation à sec et d'autre part afin d'avoir un maximum de données en caractérisant le support imprégné et la solution en excès. La deuxième approche a consisté ensuite à étudier l'imprégnation à sec afin de vérifier les tendances observées par les deux protocoles précédents sur le cas industriel. Cette double approche a nécessité, de la même manière que précédemment, l'utilisation de méthodes analytiques afin de conclure sur les paramètres influant sur la stabilité du dimère d'Anderson.

Enfin, des tests catalytiques ont été effectués pour conclure sur l'influence de la méthode de préparation sur l'activité et la qualité de la phase active des catalyseurs préparés. Dans ce but, des catalyseurs à base de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ ainsi que des catalyseurs de référence ont été préparés. Différentes teneurs en métaux ont été envisagées pour différencier les espèces imprégnées. En parallèle, les catalyseurs sulfures ont été caractérisés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et microscopie électronique en transmission (MET). Ces résultats ont permis de conclure sur les facteurs d'importance de l'étape d'imprégnation vis à vis de l'activité finale des catalyseurs.

1.1 Étude des solutions d'imprégnation

1.1.1 Optimisation de la synthèse de (3Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$)

La première étape de ce travail a consisté à optimiser la synthèse de l'HPA de manière à l'obtenir seul en solution, et non en présence de $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ comme cela était le cas jusqu'à maintenant. Les caractéristiques de la solution initiale choisie sont une concentration en molybdène de $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ et un rapport molaire Co/Mo de 0,5. La concentration a été choisie de manière à être suffisamment importante pour être représentative mais pas trop élevée afin de s'affranchir des problèmes de limite de solubilité du sel le moins soluble, $\text{Co}_{3/2}\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}$ (1 M en Mo). La valeur du rapport Co/Mo se justifie quant à elle simplement par le respect de la stœchiométrie du dimère désiré. Deux voies d'optimisation de la synthèse de l'HPA ont été examinées: une méthode catalytique consistant à ajouter du charbon actif pour augmenter la sélectivité en $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$, et

une méthode thermique pour évaluer l'importance de la température sur la formation de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

1.1.2 Étude de la stabilité de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ en fonction du pH, de $[\text{Mo}]$, et de Co/Mo

La deuxième étape a consisté à simuler en solution les phénomènes physico-chimiques qui se produisent lors de l'étape d'imprégnation afin de déterminer les paramètres qui influent sur la stabilité de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Ces paramètres sont ceux qui sont susceptibles de varier naturellement lors de l'étape d'imprégnation et d'avoir un impact sur les propriétés catalytiques finales.

Le premier paramètre est le pH de la solution d'imprégnation qui peut varier au contact du support par effet tampon car le point isoélectrique de celui-ci se situe à un pH de 8 environ. Afin de l'ajuster, des solutions suffisamment concentrées d'acide chlorhydrique ou de soude ont été utilisées afin de pouvoir négliger la variation de volume.

Le deuxième paramètre susceptible de varier lors de l'imprégnation est la concentration en molybdène qui, en cas de diffusion préférentielle, peut localement diminuer et entraîner la formation de nouvelles espèces. De simples dilutions d'une solution mère de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ ont été effectuées afin de diminuer ce paramètre.

Enfin, le rapport molaire Co/Mo est le dernier paramètre qui puisse également varier localement lors d'une imprégnation pour les mêmes raisons que la concentration en Mo. Ce troisième paramètre a été modifié de deux façons différentes. La première façon a consisté à modifier ce rapport lors de la préparation de la solution, en ajustant la quantité de carbonate de cobalt en fonction du rapport Co/Mo désiré. Les données obtenues ont permis d'étudier la chimie gouvernant la formation du dimère. La seconde façon a consisté à ajouter un composé contenant uniquement du molybdène, l'heptamolybdate d'ammonium (HMA), à une solution de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ dont le rapport Co/Mo initial était de 0,5 afin de le diminuer et d'apporter des éléments de compréhension sur la stabilité du dimère une fois formé en fonction du rapport Co/Mo .

Toutes les solutions ont été caractérisées par deux techniques spectrométriques complémentaires afin d'identifier et quantifier les différentes espèces issues de la décomposition du dimère d'Anderson. La première, la spectrométrie Raman, permet de séparer avec une grande précision les espèces contenant du molybdène tandis que l'autre technique, la spectrométrie UV-visible, permet de caractériser les espèces à base de cobalt grâce à leurs transitions électroniques. Ces deux techniques seront décrites plus en détail dans la suite de ce chapitre.

1.2 Étude de l'imprégnation de l'alumine γ par (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$)

La deuxième étape du travail a consisté à confirmer les conclusions précédentes en mettant en contact le support, ici l'alumine γ , avec la solution d'imprégnation. Pour ce faire, deux méthodes d'imprégnation, en excès et à sec, ont été effectuées afin d'étudier de manière progressive l'impact exact du support sur la stabilité du dimère d'Anderson. Dans le cas de l'imprégnation à l'équilibre ou en excès les espèces s'adsorbent librement, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint entre les espèces adsorbées et celles en solution. Ce type d'imprégnation est très intéressant car il permet d'obtenir des informations essentielles quant à la compréhension de l'étape d'imprégnation grâce à la caractérisation du support et de l'excès de solution (pH, spéciation). A l'opposé, dans l'imprégnation à sec, bien que la teneur en éléments soit contrôlée, les phénomènes d'adsorption dans les pores du support sont forcés puisque par définition le volume de solution est équivalent au volume poreux du support. Ce type d'imprégnation est la méthode industrielle de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement, plus rapide et plus économe en solvant.

De la même manière que précédemment (étude en solution), le pH, la concentration en Mo et le rapport Co/Mo ont été modifiés afin d'évaluer leurs impacts respectifs en caractérisant les espèces adsorbées sur l'alumine par les spectroscopies Raman et UV-visible.

À partir des données obtenues via les imprégnations et à l'aide des données complémentaires de la littérature, nous avons pu expliquer comment se déroulaient les imprégnations étudiées en prenant en compte les spéciations des espèces dans la solution d'imprégnation, ainsi que les interactions de ces espèces avec le support, qu'elles soient électrostatiques ou acido-basiques.

1.3 Étude de l'impact de l'étape d'imprégnation sur l'activité catalytique

Afin d'évaluer l'intérêt d'utiliser des HPA $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ pour préparer des catalyseurs d'hydrotraitement, nous avons synthétisé des catalyseurs de référence à base de HMA et de nitrate de cobalt. Des tests catalytiques effectués sur molécule modèle ont permis de comparer tous les catalyseurs entre eux. L'activité hydrogénante a été évaluée pour la réaction d'hydrogénation du toluène sous pression d'hydrogène et à teneur constante en soufre. Elle est représentative des propriétés d'hydrotraitement des catalyseurs ainsi testés [97],[98],[99]. Afin de relier les propriétés catalytiques aux structures des catalyseurs et par conséquent à l'étape d'imprégnation, nous avons caractérisé les catalyseurs sulfurés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), et de façon complémentaire par microscopie électronique en transmission (MET).

2. Moyens expérimentaux

2.1 Préparation de solutions et composés de référence

Un sel du monomère d'Anderson $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été synthétisé à partir de HMA (heptamolybdate d'ammonium), H_2O_2 et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [27]. Le dimère d'Anderson $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu à partir d'une solution de HMA, H_2O_2 et $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en présence de charbon actif [27]. Les précipités obtenus ont été caractérisés par DRX (**Figure 24**) et des spectres Raman de solutions de précipités redissous ont été réalisés (**Figure 25**). Les diffractogrammes et spectres obtenus correspondent à ceux reportés dans la littérature [22]-[24],[27],[94]. Pour comparaison, nous avons également fait apparaître sur ces figures les caractérisations de poudre et solutions de HMA.

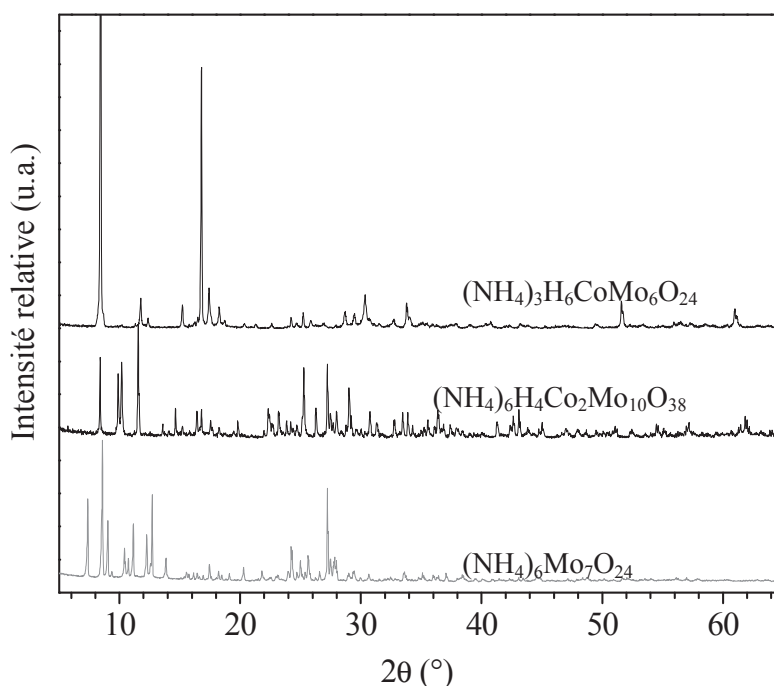


Figure 24 – Diffractogrammes des rayons X des différents solides de référence, $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Les spectres Raman de référence comportent des bandes autour de $210\text{-}220\text{ cm}^{-1}$, $350\text{-}360\text{ cm}^{-1}$, $540\text{-}610\text{ cm}^{-1}$ and $900\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ respectivement attribuées aux vibrations $\delta(\text{Mo-O}_{2t})$, $\delta(\text{Mo-O}_a\text{-Mo})$, $\nu(\text{Mo-O-Co})$ et $\nu(\text{Mo-O}_{2t})$ [22]-[24],[27].

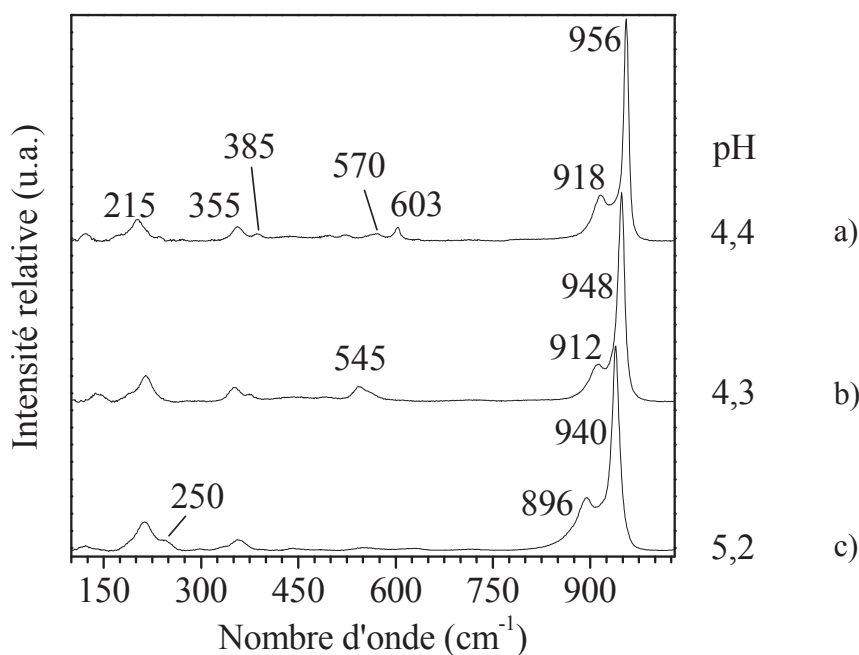


Figure 25 – Spectres Raman de solutions saturées de **a)** $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenu à partir de $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, charbon actif^[27], **b)** $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenu à partir de $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[23] et **c)** $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

2.2 Préparation des échantillons imprégnés

Au cours de ce travail, différents précurseurs de catalyseurs d'hydrotraitement ont été préparés par imprégnation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ des solutions aqueuses suivantes par dissolution des sels suivants :

- $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99 %),
- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 81-83 % MoO_3),
- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98 %),
- NaNO_3 (Sigma-Aldrich, 99 %) – utilisé comme étalon interne.

Des solutions contenant des dimères d'Anderson ont également été synthétisées. Cependant, la préparation du dimère d'Anderson faisant l'objet d'une partie des travaux de cette thèse, nous la verrons plus en détail dans le chapitre III.

Des imprégnations à sec ou à l'équilibre ont été effectuées suivant l'objet de l'étude. L'imprégnation à sec consiste à introduire un volume de solution proche du volume poreux du support. La quantité d'éléments déposés est ainsi totalement maîtrisée et la quantité de solvant à éliminer par séchage est minimisée. Pour les échantillons préparés sur poudre, 1 g

d'alumine gamma (Axens , $285 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) a été imprégnée avec 1 mL de solution d'imprégnation. Sur extrudés, 2 g d'alumine ont été imprégnés avec 1,6 mL de solution d'imprégnation. L'influence du temps de maturation en atmosphère humide de l'alumine imprégnée a été étudié dans le chapitre IV. Les conditions mises en œuvre pour préparer les catalyseurs selon la méthode d'imprégnation à l'équilibre seront exposées dans le chapitre IV car elles ont fait l'objet d'une réflexion particulière.

Afin d'étudier l'effet mémoire de la composition structurale des précurseurs oxydes sur celle des catalyseurs sulfurés, des solides imprégnés ont été séchés à 120°C pendant 10h, sous air à pression atmosphérique. Certains d'entre eux ont par ailleurs été calcinés à 450°C pendant 2h (chauffage $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) sous un flux d'air de $2 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ avant d'être sulfurés.

2.3 Techniques de caractérisation

La spectrométrie Raman étant une technique bien appropriée pour caractériser les espèces à base de molybdène, nous allons la décrire en détail ainsi que la méthodologie utilisée pour quantifier les différentes espèces présentes en solution et sur le support.

La spectroscopie d'absorption UV/Vis a également été utilisée pour suivre la valence et l'environnement du cobalt en solution et après imprégnation. L'alumine imprégnée a été caractérisée par RMN ^{27}Al afin de déterminer la présence ou l'absence de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$.

Dans le cas des imprégnations à l'équilibre, l'excès de solution (filtrat) a été analysé par ICP afin d'en déterminer les quantités élémentaires, et en déduire celles présentes sur l'alumine imprégnée et son pH a été mesuré.

Enfin, les catalyseurs sulfurés ont été caractérisés par XPS et MET.

2.3.1 Spectroscopie Raman

Cette technique vibrationnelle est particulièrement adaptée pour étudier des composés molybdéniques déposés sur le solide et en solution (concentrées). En particulier, les vibrations d'élongation des liaisons terminales Mo=O, qui permettent de discriminer facilement les différents composés molybdéniques entre eux (tout particulièrement en solution), donnent des signaux intenses. Ceux-ci se situent entre environ 800 cm^{-1} et un peu plus de 1000 cm^{-1} . De plus, pour ce qui concerne l'étude des solutions, le solvant utilisé ne constitue pas une gêne car les vibrations des molécules d'eau produisent un signal très faible en spectroscopie Raman (contrairement à la spectrométrie infrarouge). De même, concernant l'étude des catalyseurs, l'alumine gamma, qui est le support utilisé ici, donne également de faibles signaux qui ne devraient pas affecter les mesures. Néanmoins, lorsqu'ils sont supportés, les composés répondent beaucoup moins bien et leurs interactions avec le support entraînent souvent un élargissement et un décalage des bandes, voire l'apparition de nouvelles espèces ^[72]. La spectroscopie Raman étant la principale technique analytique utilisée au cours de ces travaux, nous allons la présenter plus en détail.

2.3.1.1 Théorie ^{[100],[101]}

Un rayonnement électromagnétique de fréquence ν_0 , comportant un champ magnétique sinusoïdal et un champ électrique de même fréquence peut interagir avec un milieu. Il induit alors une variation de l'état de polarisation électrique de ce milieu. La polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit sous l'effet du champ électrique.

Différents phénomènes sont alors observables. Lorsque la fréquence ν_0 de l'onde électromagnétique est beaucoup plus élevée que celles des modes de vibration, c'est la diffusion qui est le processus prépondérant. La diffusion Rayleigh correspond à la diffusion élastique alors que la diffusion Raman est quant à elle basée sur la diffusion inélastique des photons, qui perdent ou gagnent de l'énergie en respectivement excitant ou désexcitant des vibrations dans l'échantillon (**Schéma 2**).

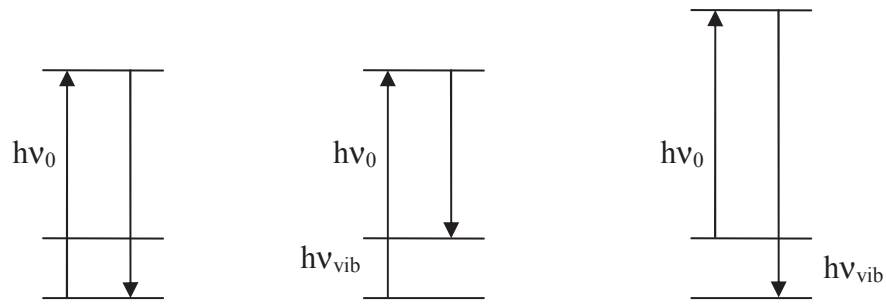


Schéma 2 – Processus de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et anti-Stokes.

Lors d'un processus de diffusion Rayleigh, le système est excité dans un état instable au-dessus de l'état fondamental avec l'énergie $h\nu_0$, puis il revient dans son état fondamental en diffusant des photons de même énergie, sans qu'il y ait eu un échange d'énergie. Cependant, si le système excité retourne dans un état correspondant à un premier niveau vibrationnel de fréquence ν_{vib} , il a gagné une quantité d'énergie égale à $h\nu_{vib}$ (diffusion Raman Stokes). La lumière diffusée possède alors une fréquence $\nu_0 - \nu_{vib}$ qui donnera lieu à l'observation d'une bande dont l'intensité est environ un millionième de celle correspondant à la diffusion Rayleigh.

Le processus inverse peut également avoir lieu. Si un photon interagit avec un système dans un état correspondant au premier niveau vibrationnel, il peut l'exciter jusqu'à un niveau d'énergie $h\nu_0 + h\nu_{vib}$ avant qu'il retombe dans l'état fondamental en transférant une quantité d'énergie au photon, qui quittera alors l'échantillon avec une fréquence plus élevée égale à $\nu_0 + \nu_{vib}$ (diffusion anti-Stokes).

Les intensités Raman Stokes I_s et anti-Stokes I_{AS} sont données par les relations suivantes :

$$I_s = K \times N \times I \times \frac{(\nu_0 - \nu_{vib})^4}{\nu_{vib} \left(1 - e^{-\frac{hc\nu_{vib}}{kT}}\right)} \times \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_{vib}} \right)_{Q_{vib}=0}^2 \quad (\text{éq. 24})$$

$$I_{AS} = K \times N \times I \times \frac{(\nu_0 + \nu_{vib})^4}{\nu_{vib} \left(e^{\frac{hc\nu_{vib}}{kT}} - 1\right)} \times \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_{vib}} \right)_{Q_{vib}=0}^2 \quad (\text{éq. 25})$$

avec

K : constante,

N : nombre de molécules (ou de mailles cristallines) contribuant au rayonnement diffusé,

I : irradiance du rayonnement incident (W.m^{-2}).

ν_0, ν_{vib} : nombre d'onde du rayonnement incident et du mode de vibration (cm^{-1})

α : polarisabilité

Q_{vib} : coordonnée normale du mode de vibration.

k constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

h constante de Planck ($6,63.10^{-34} \text{ J.s}$)

T température (K),

$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_{\text{vib}}} \right)_{Q_{\text{vib}}=0}^2$ est appelée la section efficace de diffusion Raman.

Ainsi, il est nécessaire que la dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale Q_v soit non nulle pour que l'intensité soit non nulle. Un mode de vibration sera donc actif en spectroscopie Raman s'il induit un changement de polarisabilité du milieu au cours de la vibration.

Les relations précédentes permettent de déduire le rapport des intensités des raies Stokes I_S et anti-Stokes I_{AS} :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_{\text{vib}}}{\nu_0 - \nu_{\text{vib}}} \right)^4 e^{\left(\frac{h \nu_{\text{vib}}}{kT} \right)} \quad (\text{éq. 26})$$

avec

k constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

h constante de Planck ($6,63.10^{-34} \text{ J.s}$)

T température (K),

ν_0 fréquence de l'onde excitatrice

ν_{vib} fréquence de la vibration

En mesurant ce rapport, il est donc possible de déterminer la température de l'échantillon au point d'analyse moyennant des précautions expérimentales (correction de la réponse du spectromètre notamment).

2.3.1.2 La quantification

Pour une géométrie de collection à 180° (comme c'est le cas pour tous les spectromètres actuels), l'intensité Raman I_x émanant de la partie supérieure d'un échantillon absorbant est donnée par ^{[102],[103]} :

$$I_x = \frac{I_0 J_x C_x}{2,303C(\varepsilon_e + \varepsilon_x)} (1 - \exp(-2,303(\varepsilon_e + \varepsilon_x)Cb)) \quad (\text{éq. 27})$$

avec

I_0 : l'intensité du rayonnement incident,

J_x : la section efficace Raman pour la raie x,

C et C_x : les concentrations de l'absorbeur et de l'espèce responsable de la raie x respectivement,

b : la distance entre la surface de l'échantillon et le point focal,

ε_e et ε_x : le coefficient d'extinction molaire (base 10) à la longueur d'onde du laser et des photons Raman diffusés respectivement.

Pour un échantillon faiblement absorbant :

$$I_x \approx I_0 J_x C_x b = k_1 C_x \quad (\text{éq. 28})$$

L'intensité Raman est alors proportionnelle à la concentration et un étalonnage permet de déduire la concentration pour une intensité donnée.

Pour un échantillon fortement absorbant :

$$I_x = \frac{I_0 J_x C_x}{2,303C(\varepsilon_e + \varepsilon_x)} \quad (\text{éq. 29})$$

La modification de l'intensité Raman suite à l'absorption dépend de la raie laser utilisée et de la position de la raie Raman. Si l'espèce étudiée est elle-même l'espèce absorbante ($C=C_x$), l'intensité est alors constante :

$$I_x = \frac{I_0 J_x}{2,303(\varepsilon_e + \varepsilon_x)} = k_2 \quad (\text{éq. 30})$$

Lorsque la concentration de l'échantillon est dans les limites d'utilisation de la loi de Beer-Lambert, un étalon interne peut être utilisé pour faire la quantification. Le rapport r entre l'intensité de l'échantillon I_x et celui de l'étalon interne I_i s'écrit :

$$r = \frac{I_x}{I_i} = \frac{J_x C_x (\varepsilon_e + \varepsilon_i) (1 - \exp(-2,303(\varepsilon_e + \varepsilon_x)Cb))}{J_i C_i (\varepsilon_e + \varepsilon_x) (1 - \exp(-2,303(\varepsilon_e + \varepsilon_i)Cb))} \quad (\text{éq. 31})$$

avec

ε_i : le coefficient d'extinction molaire de l'étalon interne

C_i : sa concentration.

Lorsque l'absorbance de l'échantillon est la même aux longueurs d'onde des bandes de l'échantillon et de l'étalon interne, $C_x \varepsilon_x = C_i \varepsilon_i$ et $r = k_3 C_x$.

L'intensité corrigée de la bande de l'échantillon s'écrit alors :

$$I_c = I_x \frac{I_{i0}}{I_i} = r I_{i0} = k_3 I_{i0} C_x = k_4 C_x \quad (\text{éq. 32})$$

avec I_{i0} l'intensité de la bande de l'étalon interne dans un des échantillons.

2.3.1.3 Appareillage

Un spectromètre Raman est composé de plusieurs éléments (**Schéma 3**) :

- une source laser dont le faisceau est focalisé sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée (lentille ou objectif de microscope),
- une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale,
- un système d'analyse spectrale (filtre holographique ou diélectrique permettant de rejeter la raie Rayleigh et réseau de diffraction servant à disperser les photons),
- un détecteur de rayonnement,
- une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales.

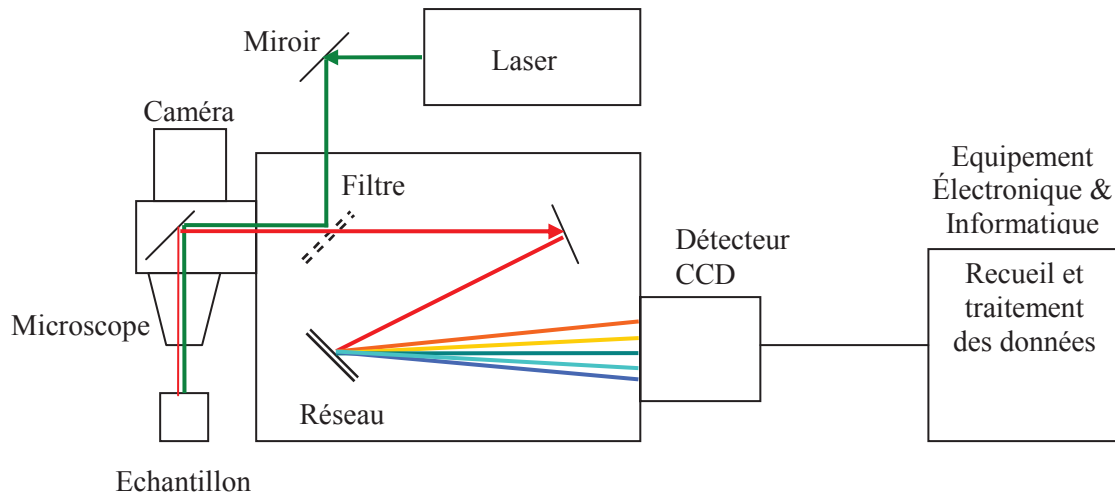


Schéma 3 – Représentation d'un spectromètre Raman.

Le spectromètre Raman utilisé ici est un LabRam ARAMIS (HORIBA Jobin-Yvon) équipé d'un détecteur CCD. Un laser de longueur d'onde 532 nm a été utilisée comme source excitatrice. Pour une acquisition classique, un objectif de grossissement x50 est utilisé et la taille du point focal sur l'échantillon est de l'ordre d'environ 2 μm . Le domaine maximum observé s'étend de 100 à 1100 cm^{-1} avec un réseau de 1800 mm^{-1} permettant d'obtenir une résolution spectrale de 1 cm^{-1} . La puissance du laser à l'échantillon dépend de son état : pour les solutions la puissance n'excédait pas 3,5 mW alors que pour les solides imprégnés cette valeur a été divisée par 10 afin d'éviter toute évaporation superficielle. Toutes les mesures ont été effectuées en conditions ambiantes (20°C, 1 bar). Les conditions d'acquisition des spectres Raman des solides imprégnés seront détaillées à la fin de ce chapitre.

2.3.1.4 Prétraitement des données

Le prétraitement des données est une étape non négligeable pour pouvoir ensuite les exploiter de manière fiable, d'autant plus lorsque SIMPLISMA (§ suivant) est utilisé car cet algorithme a besoin de variables pures. Or si un signal est trop bruité ou si la ligne de base contribue fortement au spectre observé, l'identification de variables pures deviendra difficile.

La première tâche consiste à effectuer une normalisation des spectres Raman pour corriger les fluctuations de puissance du laser ou une mauvaise focalisation. La normalisation est réalisée à l'aide d'un étalon interne introduit dans la solution de départ, en

ramenant l'intensité du signal Raman de l'étalon à une même valeur pour tous les spectres d'une série à traiter. L'étalon est choisi de manière à donner une raie proche de la gamme de nombres d'onde d'intérêt, c'est-à-dire où les espèces étudiées répondent, sans pour autant interférer avec elles. De plus, l'étalon doit être introduit en faible quantité pour que sa présence n'ait aucune conséquence sur l'étude, mais tout de même en quantité suffisante pour que la normalisation soit précise. Dans ce travail, nous avons choisi comme étalon interne NaNO_3 qui donne essentiellement une fine bande Raman à 1046 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu_1(\text{NO}_3^-)$. Un exemple de normalisation est donné pour une série de spectres Raman.

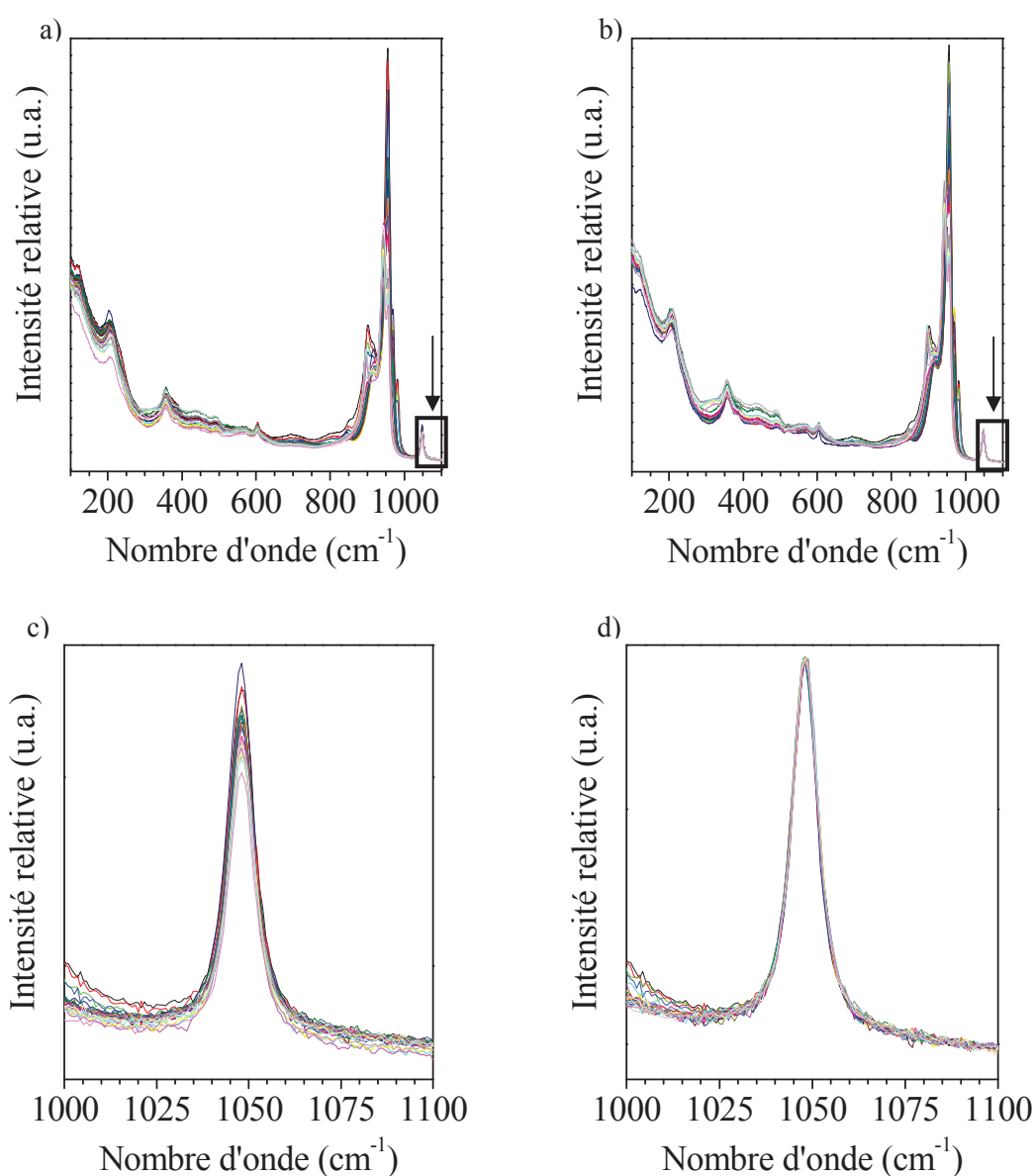


Figure 26 – Etalonnage interne d'une série de spectres Raman : a) avant normalisation, b) après normalisation ; zoom de la bande à 1046 cm^{-1} c) avant normalisation d) après normalisation.

La deuxième étape de pré-traitement est la correction de la ligne de base des spectres. En effet, les spectres Raman sont constitués d'une ligne de base pouvant varier à laquelle vient se superposer le signal fournissant l'information analytique. La raie Rayleigh qui n'est pas complètement filtrée, la contribution du solvant, et la contribution de la cellule d'analyse sont les facteurs intervenant dans la constitution de la ligne de base. Il est primordial d'avoir une bonne estimation de la ligne de base et qui soit de plus similaire pour une série de spectres. Pour ce faire, les spectres ont été traités par un programme Matlab mis au point en adaptant une méthode correctionnelle par moindres carrés asymétriques. Cette méthode ne nécessite pas d'informations préalables sur la forme de la ligne de base ou de celle des signaux d'intérêt^[104]. Elle permet de lisser la courbe expérimentale jusqu'à obtenir une ligne de base adéquate, tout en pondérant le lissage avec un facteur asymétrique pour prendre en compte la déviation des signaux autour de la ligne de base obtenue. Le signal analytique n'est ainsi pas altéré.

Voyons rapidement les bases théoriques de la méthode en traduisant les phrases précédentes en langage mathématique. Si y est notre signal, la ligne de base z doit avoir les propriétés suivantes : être à la fois lisse et fidèle à y . Cela est possible en minimisant la fonction suivante (les valeurs de i variant dans la gamme des nombres d'onde étudiés) :

$$S = \sum_i w_i (y_i - z_i)^2 + \lambda \sum_i (\Delta^2 z_i)^2 \quad (\text{éq. 33})$$

où

$$\Delta^2 z_i = (z_i - z_{i-1}) - (z_{i-1} - z_{i-2}) \quad (\text{éq. 34})$$

Le premier terme de S mesure la fidélité par rapport aux données, le second terme est une pénalité sur le comportement non lisse de z . Le paramètre λ règle l'équilibre entre les deux termes, c'est le paramètre du lissage. Un second paramètre p est introduit tel que $w_i = p$ si $y_i > z_i$ et $w_i = 1 - p$ sinon : c'est le paramètre qui ajuste l'asymétrie des résidus de la pondération. Ce sont λ et p qui sont paramétrables par l'analyste. Une fois ces deux paramètres ajustés, ils sont utilisés pour toute une série de spectres à traiter.

Ceci est valable dans la plupart des cas. Toutefois, dans ce travail, à cause d'une différence entre la partie des spectres correspondant aux faibles nombres d'ondes et celle des grands nombres d'onde, un traitement a dû être appliqué pour chacune de ces parties. En effet, les signaux des nombres d'ondes inférieurs à 750 cm^{-1} sont beaucoup moins intenses que ceux des nombres d'ondes supérieurs à 750 cm^{-1} . De plus, la ligne de base a une

contribution nettement plus élevée aux faibles nombres d'ondes. Les spectres ont donc été séparés en deux à 750 cm^{-1} , et il a fallu déterminer une paire de paramètres λ_1 et p_1 ainsi qu'une autre paire λ_2 et p_2 pour chacune des deux parties. Pour illustrer tout cela, un exemple sera plus parlant (**Figure 27**). Les échantillons se trouvant dans une cellule en quartz, l'allure de la ligne de base provient à la fois de la contribution de la cellule, de l'eau, ainsi que de la raie Rayleigh résiduelle.

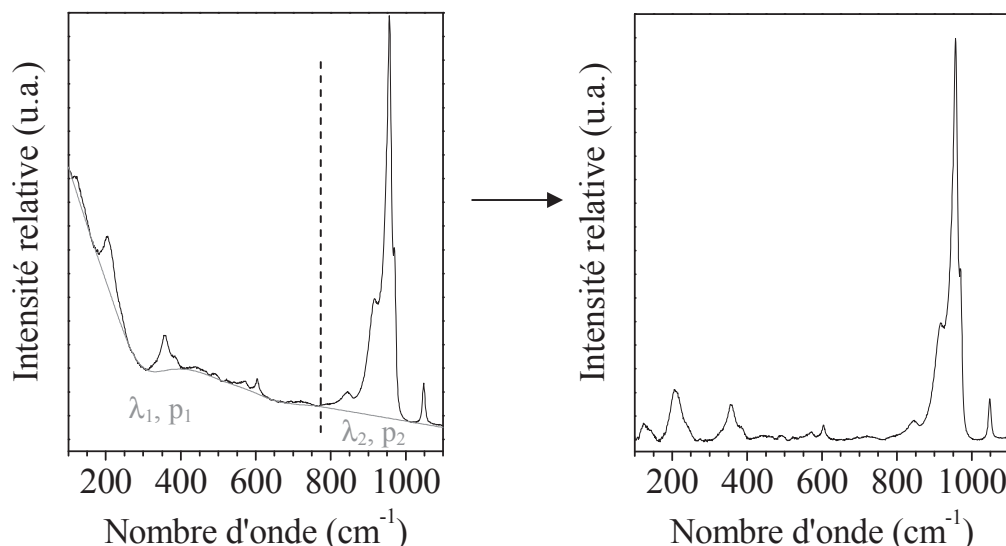


Figure 27 – Correction de la ligne de base, $\lambda_1 = 10^5$, $p_1 = 10^{-2}$, $\lambda_2 = 10^7$, $p_2 = 10^{-4}$.

2.3.1.5 La méthode SIMPLISMA ^{[105]-[121]}

Les méthodes d'analyse quantitative de type SMCR (Self Modeling Curve Resolution) ont été développées et largement utilisées depuis plusieurs dizaines d'années en spectroscopie. Leur but principal est de reconstruire les spectres de composés purs à partir de mesures réalisées sur des mélanges contenant ces composés à différentes teneurs. En théorie, elles ne requièrent pas de bases de données ou autres informations a priori. Généralement, les méthodes SMCR sont basées soit sur l'identification de variables pures, la cartographie de rang local ou les moindres carrés ^[106]. En spectroscopie, une variable pure est définie comme une variable dont l'intensité est due seulement à un des composants du mélange analysé. Ainsi, l'intensité d'une variable pure fournit une estimation de la concentration du composé correspondant. Les approches en variables pures sont utilisées par les méthodes SIMPLISMA ^[107], KSFA ^[108], et IPCA ^[109] alors que EFA ^[110], WFA ^[111], HELP ^[112] et OPR ^[113] sont basées sur la cartographie de rang local. Les techniques itératives ITFFA ^[114], MCR ^[115] et PMF ^[116] reposent sur les moindres carrés.

Les principales limitations de ces méthodes sont :

- la détection de composantes mineures ayant des signaux faibles,
- la présence de composantes ayant un recouvrement spectral important,
- les spectres de composantes ayant des signatures spectrales non-linéaires en fonction de la concentration.

Par la suite, nous présentons de manière détaillée la méthode SIMPLISMA qui a déjà prouvé son efficacité ^[58] et qui a été choisie pour ce travail.

SIMPLISMA (SIMPLe-to-use Interactive Mixture Analysis) est une méthode interactive basée sur la recherche de variables pures qui est relativement aisée d'utilisation car des données spectrales sont générées à chaque étape intermédiaire. L'algorithme a été implanté dans le logiciel ACD/SpecManager (Advances Chemistry Development) et dans MatLab.

Il existe une relation de proportionnalité entre l'intensité d'une variable pure et la concentration en composé associé : $I = kC$. Ainsi, la relation suivante peut être établie :

$$D = CP^T + E \quad (\text{éq. 35})$$

D représente la matrice des données expérimentales, de dimension "nombre de spectres" x "nombres d'ondes" par exemple, et C représente la matrice de contributions (proportionnelles aux concentrations), de dimension "nombre de spectres" x "nombres de composantes". P^T est la transposée de la matrice P. Celle-ci est la matrice des composantes principales, c'est à dire qu'elle contient les spectres des composés isolés grâce aux variables pures, sa dimension est donc "nombres d'ondes" x "nombre de composantes". Quant à la matrice E, elle représente les erreurs résiduelles, et sa dimension est "nombre de spectres" x "nombres d'ondes".

D est connue, alors que C et P ne le sont pas en général. C est obtenue grâce aux colonnes de D qui représentent des variables pures. Ensuite, les spectres résolus, appartenant à une matrice qui représente la projection des intensités des variables pures (donc de leur contribution) dans le jeu de données, peuvent être calculés d'après la relation suivante :

$$\hat{P} = D^T C (C^T C)^{-1} \quad (\text{éq. 36})$$

L'étape suivante consiste à calculer les contributions des variables pures à partir de la matrice des spectres résolus. On obtient ainsi une matrice de contribution des spectres résolus (projection de C) :

$$\hat{C} = D\hat{P}(\hat{P}^T\hat{P})^{-1} \quad (\text{éq. 37})$$

Finalement, un jeu de données D_{calc} est calculé : il doit être très proche du jeu de données expérimentales si le bon nombre de composantes pures a été déterminé :

$$D_{\text{calc}} = \hat{C}\hat{P}^T \quad (\text{éq. 38})$$

L'équation utilisée pour la différence Δ entre les données expérimentales et celles calculées est appelée racine relative des sommes du carré des différences (éq. 34). Elle est donc égale à zéro si le spectre calculé correspond exactement au spectre expérimental.

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{spec}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{var}}} (d_{i,j} - d_{i,j}^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^{n_{\text{spec}}} \sum_{j=1}^{n_{\text{var}}} d_{i,j}^2}} \quad (\text{éq. 39})$$

avec $d_{i,j}$ élément de la $i^{\text{ème}}$ ligne et $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice D,
 $d_{i,j}^{\text{calc}}$ élément de la $i^{\text{ème}}$ ligne et $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice D_{calc} ,
 n_{spec} le nombre de spectres expérimentaux,
 n_{var} le nombre d'intensités enregistrées (ou nombres d'onde).

La méthode SIMPLISMA qui utilise cet algorithme est basée sur la recherche de variables pures (nombres d'onde dans le cas des spectres Raman) c'est-à-dire de variables dont l'intensité est due à un seul des composés du mélange étudié. Les intensités des variables pures sont ensuite projetées dans le jeu de données. La recherche de variables pures s'appuie sur le calcul du $k^{\text{ème}}$ spectre de pureté donné par :

$$p_{i,k} = w_{i,k} \frac{\sigma_i}{\mu_i + \alpha} \quad (\text{éq. 40})$$

avec

$p_{i,k}$ élément correspondant à la variable i du spectre de pureté k ,
 $w_{i,k}$ élément de pondération, basé sur un calcul de déterminant, corrigeant les contributions des variables pures déjà sélectionnées,
 σ_i l'écart type de la variable i ,
 μ_i la moyenne de la variable i ,
 α un offset pour réduire la contribution du bruit et éviter de diviser par zéro.

La première variable pure est celle dont l'intensité est la plus grande dans le premier spectre de pureté. Le spectre de déviation standard est également calculé pour aider à mieux déterminer les variables pures :

$$S_{i,k} = W_{i,k} \cdot \sigma_i \quad (\text{éq. 41})$$

La variable pure suivante est celle qui est la plus indépendante de la première. Ainsi, on calcule la matrice de dispersion puis le déterminant $w_{i,2}$ qui permettra de calculer le spectre de pureté suivant. En pratique, on calcule la matrice de dispersion Q à partir de la matrice $D(\lambda)$ dont les données sont normées afin de donner une égale contribution à chaque variable (normalisation des intensités de chaque variable). Ainsi, $D(\lambda)$ est donnée par :

$$d(\lambda)_{i,j} = d_{i,j} / (\mu_i^2 + (\sigma_i + \alpha)^2)^{1/2} \quad (\text{éq. 42})$$

La matrice de dispersion est alors donnée par:

$$Q = (1/n) D(\lambda) D(\lambda)^T \quad (\text{éq. 43})$$

avec n le nombre de spectres.

Le 2^{ème} spectre de pureté est déterminé grâce au calcul des éléments $w_{i,2}$ définis par :

$$w_{i,2} = \begin{vmatrix} Q_{i,i} & Q_{i,p1} \\ Q_{p1,i} & Q_{p1,p1} \end{vmatrix} \quad (\text{éq. 44})$$

Les variables i auront une valeur $w_{i,2}$ proche de 0 si elles sont fortement corrélées à la 1^{ère} variable pure et élevée si elles ne le sont pas. De manière itérative, le $k^{\text{ème}}$ spectre de pureté est calculé à partir des déterminants $w_{i,k}$ donnés de manière générale par :

$$w_{i,k} = \begin{vmatrix} Q_{i,i} & Q_{i,p_1} & \dots & Q_{i,p_{k-1}} \\ Q_{p_1,i} & Q_{p_1,p_1} & \dots & Q_{p_1,p_{k-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ Q_{p_{k-1},i} & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (\text{éq. 45})$$

avec $w_{i,1} = \lambda_i^2 / (\mu_i^2 + (\sigma_i + \alpha)^2)$.

Par défaut, l'algorithme utilise les spectres de pureté pour choisir les variables pures et calculer les matrices mais d'autres paramètres tels que les spectres moyens, les spectres de déviation standard et les spectres de pureté corrigés de la déviation standard peuvent être utilisés pour choisir les variables pures. Un paramètre particulièrement intéressant est le spectre de dérivé secondes des données ou mieux le spectre de dérivé secondes inversées. L'utilisation de ce paramètre est très utile si par exemple les données présentent un fond

continu dont l'intensité varie de manière importante sur les n mélanges ^{[117],[118],[119]}. Enfin, l'algorithme fournit de nombreux paramètres statistiques et notamment la déviation standard résiduelle et le coefficient Δ (éq.34) compris entre 0 et 1 qui permettent d'optimiser le traitement.

L'utilisation de SIMPLISMA implique les conditions suivantes :

- la réponse spectrale doit dépendre linéairement de la concentration,
- les données ont une forme matricielle c'est-à-dire que les spectres proviennent de la même région spectrale et les intensités sont prises aux mêmes nombres d'onde (ou presque),
- les composants doivent avoir des spectres suffisamment différents pour être distingués,
- les concentrations doivent varier suffisamment d'un mélange à l'autre afin de détecter les différentes composantes,
- le nombre de composés ne doit pas excéder le nombre de spectres ou le nombre de variables.

Ces conditions ont été remplies lors de notre étude. Effectivement, les données ont été acquises dans les mêmes conditions (mêmes nombres d'onde), le nombre de spectres mesurés a été largement supérieur aux nombres de composés étudiés. Ensuite, la linéarité de la réponse spectrale est montrée sur la **Figure 28** pour les composés dont nous avons pu mesurer le spectre pur. D'après la similarité des valeurs des coefficients d'absorption déterminés, et comme nous ne pouvons pas acquérir les spectres purs des autres isopolymolybdates (mélanges), les facteurs de réponse Raman de toutes les espèces à base de molybdène étudiée dans ces travaux ont été considérés égaux. En ce qui concerne la différence entre les spectres des espèces et la variation de concentration de celles-ci, nous étions situés près de la limite de la méthode. Il a donc fallu insérer les spectres purs de MoO_4^{2-} et de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ pour aider l'algorithme.

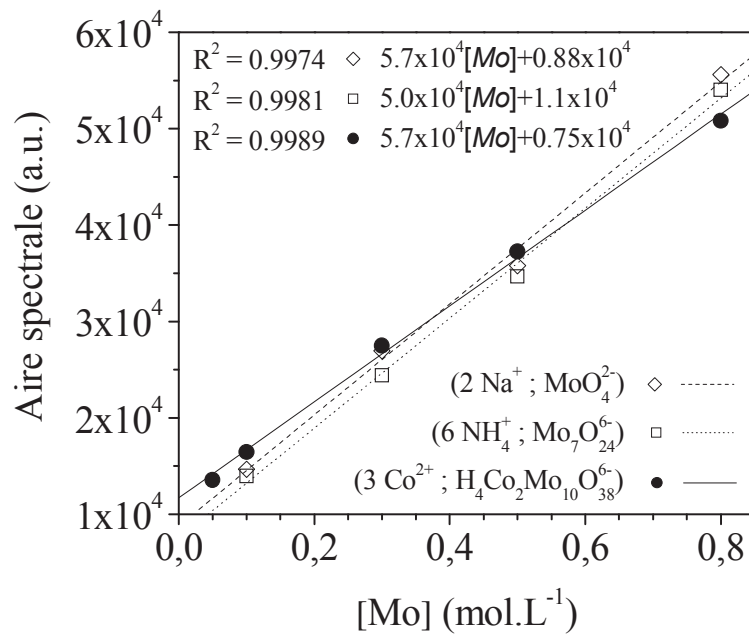


Figure 28 – Evolution linéaire des réponses spectrales de quelques composés d'intérêt à base de molybdène.

2.3.2 Autres techniques

2.3.2.1 Spectroscopie UV-visible

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique, responsable des liaisons entre les atomes, et des énergies de vibration et de rotation. Ici, c'est l'énergie électronique qui est mise à contribution. Les molécules soumises à un rayonnement électromagnétique dont les photons ont une longueur d'onde dans le domaine UV-visible (environ 200-900 nm) subissent des transitions électroniques. Celles-ci sont notamment dues à l'absorption des photons par les électrons des couches externes des molécules. Ces électrons passent donc d'un état fondamental à un état de plus haute énergie en absorbant une partie du rayonnement de la source lumineuse. Les spectres UV-visible représentent l'absorption de la lumière incidente en fonction de la longueur d'onde. Lorsque l'on travaille en transmission et lorsque le milieu étudié est suffisamment transparent pour mesurer un signal, l'absorbance A est définie par la loi de Bouguer-Beer-Lambert :

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon.l.C$$

I l'intensité de la lumière transmise,

I_0 l'intensité de la lumière incidente,

ϵ le coefficient d'extinction molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$,

l la longueur du trajet optique,

C la concentration de l'espèce chimique responsable de l'absorbance.

Dans le cas des solides analysés par réflexion diffuse, c'est la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ qui est utilisée pour tracer et quantifier les mesures UV-visible :

$$F(R) = zC/s = (1 - R_d)^2 / 2.R_d$$

avec R_d la réflectance diffuse pour une couche semi-infinie,

z le coefficient d'extinction molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$,

C la concentration de l'espèce chimique responsable de l'absorbance,

S la fraction de flux diffusé.

Les spectres UV-visible ont été réalisés avec un spectromètre Varian™ Cary 4G. Le domaine d'acquisition s'étendait de 200 à 900 nm avec un pas de 0,5 nm et une vitesse de 120 $nm.min^{-1}$. Le spectromètre a préalablement été équipé d'une sphère d'intégration "Praying Mantis" (Harrick™) lors de l'analyse des solides qui s'effectuait en mode de réflexion diffuse. Dans ce cas, plusieurs spectres ont été mesurés puis moyennés. Concernant les liquides, une cellule en quartz Suprasil® a été utilisée avec un trajet optique de 1 mm.

2.3.2.2 Spectroscopie RMN ^{27}Al

Les noyaux atomiques possédant un spin nucléaire placés dans un champ magnétique se répartissent en des populations légèrement différentes, selon l'énergie associée aux états que prend le moment magnétique. Il en résulte une aimantation de l'échantillon parallèle au champ magnétique. Il est possible d'induire des transitions entre les états de plus basses énergies et de plus hautes énergies par action d'un champ électromagnétique oscillant (radiofréquence), ce qui mène au phénomène de résonance magnétique nucléaire. Par ailleurs, tous les noyaux n'ont pas la même fréquence de résonance. Celle-ci dépend non seulement de la nature du noyau, mais également de son environnement chimique, et de l'appareil utilisé (induction magnétique). La position de chaque signal est repérée par rapport à une référence, le tétraméthylsilane généralement, et représente le déplacement chimique δ , exprimé en ppm. Ainsi, les différents déplacements chimiques permettent d'identifier différentes structures d'éléments différents et/ou identiques.

La polarisation croisée (CP), utilisée en RMN des solides, peut permettre un gain en sensibilité en mesurant le signal d'un noyau peu abondant par l'intermédiaire d'un noyau abondant voisin (typiquement 1H). Il s'agit d'exciter le noyau abondant et de faire un transfert de polarisation vers le noyau rare que l'on veut observer. Cette technique n'est

donc pas quantitative. Ce qui nous intéresse ici est que ce transfert de polarisation est d'autant plus efficace que les distances sont courtes et que la liaison est rigide entre les deux noyaux. C'est ce qui nous permet de voir si des interactions existent entre deux types de noyaux, dans notre cas ^{27}Al et ^1H , le noyau observé étant Al. Sur le spectre CP $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$, l'intensité des Al proches de H est fortement augmentée. Ainsi $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ où Al est en interaction et très proche de H, est différenciable de l'alumine Al_2O_3 .

Les échantillons d'alumine γ imprégnée ont été analysés par polarisation croisée $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$ (CP $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$), en sonde MAS 4 mm sur un spectromètre DSX400. La vitesse de rotation de l'échantillon était de l'ordre de 10 kHz. Les expériences ont été optimisées afin d'obtenir une efficacité du transfert H \rightarrow Al maximum : fréquence de 104,27 MHz, temps d'impulsions de 3,5 μs , temps de contact de 1 ms, et temps de relaxation de 1 seconde.

2.3.2.3 Spectrométrie par torche à plasma (ICP-AES)

Le principe de la technique consiste à réaliser un aérosol de l'échantillon à doser, qui est transporté dans le plasma où il est désolvaté, vaporisé, atomisé et excité et/ou ionisé par le plasma. Les atomes et les ions émettent leurs rayonnements caractéristiques qui sont dispersés en rayonnement monochromatiques par un monochromateur. Une fois la raie d'émission caractéristique isolée, le détecteur mesure l'intensité de la raie d'émission, proportionnelle à la concentration en élément analysé. La concentration de l'élément est déterminée en se reportant à la droite d'étalonnage établie à l'aide de solutions étalons préparées en tenant compte de la composition de l'échantillon.

Les dosages ont été effectués sur un spectromètre Perkin Elmer Plasma II qui utilise un plasma d'argon induit par haute fréquence comme source d'excitation. Un dosage semi-quantitatif est tout d'abord réalisé afin d'obtenir les limites de la gamme d'étalonnage de chaque élément de façon à encadrer les teneurs à déterminer. A l'issue de ce dosage, chaque élément Co, Mo et Al a été dosé séparément en adaptant les conditions de dilution à chaque échantillon. Le dosage a été effectué à partir de la raie à 238,89 nm pour Co, à 394,40 nm pour Al et 202,03 nm pour Mo. En effet, il a été vérifié que sur la raie du Mo à 202,03 nm, il n'y avait pas d'interférence de l'Al, et qu'en revanche, le dosage n'était effectivement possible sur la raie à 281,61 nm que pour un rapport atomique Al/Mo < 50 .

2.3.2.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X utilisés en radiocristallographie ont des longueurs d'onde voisines de 1 Å, ordre de grandeur des distances interatomiques dans les cristaux métalliques. Quand un faisceau de rayons X interagit sur un matériau, une partie de ce faisceau pénètre, une autre est transmise (si l'échantillon est suffisamment mince), une autre est absorbée, et la dernière partie est diffusée. L'autre partie du faisceau est diffusée, c'est-à-dire réémise sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident, dans des directions différentes de celles du faisceau incident. Ce dernier phénomène est à la base de la diffraction des rayons X de longueur d'onde λ par les cristaux. Pour que l'intensité du rayonnement X réémis soit observable, il faut que les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal soient en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Cette condition de diffraction est connue sous le nom de loi de Bragg qui s'exprime sous la forme

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

avec

d la distance entre deux plans réticulaires consécutifs,

θ l'angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n un nombre entier appelé ordre de la réflexion.

Cette loi montre que, pour un matériau donné et un faisceau de rayons X monochromatiques, il n'y aura diffraction des rayons X que pour des angles d'incidence θ bien déterminés, permettant d'identifier la structure cristalline des matériaux. Ces angles sont en relation avec les distances entre les plans réticulaires produisant les réflexions.

Les diffractogrammes ont été effectués à l'aide d'un spectromètre PANanalytical X'pert Pro équipé d'un goniomètre theta-theta utilisant un tube de cuivre ($\lambda = 0,154$ nm). Le domaine d'analyse correspond à 2θ compris entre 2 à 72° avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps de comptage de 12 secondes par pas.

2.3.3 Techniques de caractérisation des phases sulfures

Afin de caractériser les phases sulfures, les précurseurs séchés ont été activés à pression atmosphérique par une sulfuration *ex-situ*. Pour cela, 1 g d'extrudés a été introduit dans une cellule en verre, puis placé dans un four. Un flux gazeux de 15% H₂S/H₂ régulé à 2 L.h⁻¹ par gramme de catalyseur traverse la cellule qui est chauffée à 5°C.min⁻¹ jusqu'à atteindre 400°C. Un palier est réalisé pendant 2h à cette température qui a été choisie d'après les travaux de thèse d'Anne Gandubert^[122]. C'est en effet un bon compromis pour maximiser la proportion en phase active MoS₂ tout en minimisant les proportions en phase Mo(V) et Mo(VI). En fin de sulfuration, le flux H₂S/H₂ a été coupé et remplacé par un flux d'argon le temps que le réacteur refroidisse. Finalement, le vide a été effectué pour éviter l'oxydation de l'échantillon avant l'analyse par XPS ou MET.

2.3.3.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse de surface des solides et est donc bien adaptée à l'étude des catalyseurs. Elle est réalisée sous ultra-vide (pression inférieure à 10⁻⁸ Torr) et permet d'obtenir la composition chimique de la surface d'un matériau jusqu'à une profondeur de 10 nm environ.

La technique XPS consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis sous l'effet de l'irradiation par des photons monochromatiques. Un échantillon soumis à un faisceau de rayons X, ici de faible énergie (de l'ordre de 1500 eV maximum), libère par photoémission des électrons de cœur autour de chaque atome. Le faisceau de rayons X pénètre dans l'échantillon sur une profondeur de quelques microns. Mais du fait de la faiblesse des énergies mises en œuvre et de leur forte interaction avec la matière, les électrons émis, appelés photoélectrons, sont facilement arrêtés par la matière : ils ont un libre parcours moyen faible (de 10 Å à 40 Å). Seuls les électrons proches de la surface de l'échantillon ont une bonne probabilité de sortir de la matière sans choc inélastique. Cette caractéristique fait de la spectroscopie XPS une technique d'analyse de surface.

Chaque photoélectron émis a une énergie cinétique déterminée qui dépend de l'énergie du flux incident de rayons X et de l'énergie de liaison de l'électron dans l'orbitale considérée. L'énergie de l'électron éjecté est liée à la nature de l'atome et au niveau énergétique de l'orbitale atomique correspondante. Chaque énergie de liaison correspond ainsi à un type d'atome et à une orbitale atomique précise. Cela permet d'identifier tous les

éléments présents à la surface de l'échantillon (sauf l'hydrogène et l'hélium). L'énergie de liaison varie selon l'environnement chimique de l'atome et son degré d'oxydation.

Chaque photoélectron qui quitte le solide possède une énergie cinétique E_C déterminée qui dépend de l'énergie du flux incident de rayons X et de l'énergie de liaison E_B de l'électron dans l'orbitale atomique considérée. La relation entre les différentes énergies est régie par la loi de conservation de l'énergie donnée par la relation suivante:

$$E_c = h\nu - E_L - \Phi_{SP}$$

avec E_C l'énergie cinétique du photoélectron mesurée par le détecteur

$h\nu$ l'énergie des photons incidents

E_L l'énergie de liaison de l'électron dans le solide par rapport au niveau de Fermi

Φ_{SP} le travail de sortie du spectromètre, propre à chaque appareil (de l'ordre de 4eV)

Appareillage

Les éléments principaux d'un instrument XPS sont une source de photons X et un analyseur en énergie des électrons. Ces éléments sont placés dans une enceinte à vide pour que les électrons rencontrent le moins de molécules de gaz possible lors de leur déplacement entre la surface de l'échantillon et l'analyseur ce qui réduit au maximum le phénomène de dispersion et donc la perte de signal.

Un spectromètre ESCA Kratos™ Axis Ultra équipé d'une monochromateur aluminium (rayons X K_{α} , 1,486 eV) et d'un analyseur hémisphérique a permis l'acquisition des spectres en soumettant les échantillons à une énergie constante de 40 eV et en mesurant l'énergie des électrons émis avec un pas de 0,05 eV. Les analyses ont été réalisées à température ambiante sous ultra vide (pression inférieure à 10^{-9} torr).

Traitement et décomposition des spectres XPS

La détection des électrons donne naissance à des pics sur un spectre dont l'abscisse est l'énergie de liaison en électronvolts et l'ordonnée représente l'intensité du signal en coups par secondes (CPS). Les spectres XPS sont calibrés en prenant comme référence la position du carbone de contamination à 284,6 eV.

L'intensité du signal en XPS est donnée par la relation suivante :

$$I = I_0 \times \sigma \times T \times \int_0^{\infty} N(Z) \exp\left(\frac{-Z}{\lambda \cos \theta}\right) \quad (\text{éq. 46})$$

I_0 représente l'intensité du flux incident de la source de rayons X,
 σ représente la section efficace d'ionisation de l'élément pour l'orbitale considérée,
 T représente la fonction de transmission de l'analyseur pour le photoélectron issu de l'orbitale de l'élément considéré,
 N représente la concentration atomique de l'élément à la profondeur Z ,
 λ représente le libre parcours moyen du photoélectron,
 θ représente l'angle de détection.

Pour des matériaux considérés comme homogènes d'un point de vue structural, l'équation est simplifiée et le rapport d'intensité de deux bandes pour deux éléments 1 et 2 est donné par la relation suivante :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 \sigma_1 \lambda_1 T_1}{n_2 \sigma_2 \lambda_2 T_2} \quad (\text{éq. 47})$$

n_1 et n_2 représentent les concentrations atomiques des éléments 1 et 2, le produit ($\sigma_i \lambda_i T_i$) est appelé facteur de sensibilité.

Pour pouvoir effectuer l'analyse qualitative et quantitative, les spectres sont décomposés en utilisant le logiciel Kratos Vision 2. Les principaux paramètres de décomposition utilisés pour le cobalt, le molybdène, et le soufre sont rassemblés dans le **Tableau 13**. Ces paramètres ont été déterminés lors des travaux de thèse d'Anne Gandubert. Effectivement, ceux-ci se basaient notamment sur l'analyse de différents échantillons à base de cobalt et de molybdène. Ainsi, un catalyseur monométallique Mo/Al₂O₃ a été préparé à partir de MoO₃ pour identifier le signal XPS de la phase Mo(VI). Le spectre XPS de MoS₂ pur a également été mesuré pour isoler son signal XPS. Ensuite, après avoir introduit les paramètres précédemment déterminées, pour compléter la décomposition des catalyseurs sulfurés, il est nécessaire d'ajouter les contributions d'une espèce molybdénique dans un état d'oxydation V qui peuvent être attribuées à la présence d'une espèce oxysulfure de type MoS_xO_y souvent proposée dans la littérature ^{[123],[124],[125]}. En ce qui concerne le cobalt, un catalyseur monométallique Co/Al₂O₃ a été préparé à partir de Co(OH)₂ pour identifier la phase Co(II), puis il a été sulfuré pour identifier Co₉S₈. Enfin, sur les catalyseurs CoMo sulfurés, il apparaît une troisième contribution identifiée en tant que phase mixte CoMoS ^{[123],[126],[127]}.

Les paramètres issus de cette étude sont donnés dans le tableau suivant et seront utilisés par la suite pour traiter les spectres XPS et quantifier les différentes phases.

Tableau 13 – Paramètres XPS utilisés pour décrire les contributions des phases des catalyseurs étudiés ^[122].

Attribution	Energie de liaison (± 0,1 eV)	Aire du pic	Largeur à mi-hauteur
MoS ₂ 3d _{5/2}	229,4	A ₁	L ₁
MoS ₂ 3d _{3/2}	229,4 + 3,1	A ₁ x 0,70	L ₁ x 1,20
Mo ⁶⁺ 3d _{5/2}	230,6	A ₂	L ₂
Mo ⁶⁺ 3d _{3/2}	230,6 + 3,1	A ₂ x 0,60	L ₂ x 1,10
Mo ⁵⁺ 3d _{5/2}	233,2	A ₃	L ₃
Mo ⁵⁺ 3d _{3/2}	233,2 + 3,1	A ₃ x 0,65	L ₃ x 1,10
Co ²⁺ 2p _{3/2}	781,5	A ₄	L ₄
Co ²⁺ 2p _{1/2}	781,5 + 15,9	A ₄ x 0,42	L ₄ x 1,02
Co ₉ S ₈ 2p _{3/2}	778,1	A ₅	L ₅
Co ₉ S ₈ 2p _{1/2}	778,1 + 15,1	A ₅ x 0,53	L ₅ x 1,30
CoMoS 2p _{3/2}	778,6	A ₆	L ₅
CoMoS 2p _{1/2}	778,6 + 14,9	A ₆ x 0,50	L ₅ x 1,45
S 2s sulfure	226,6	A ₇	L ₇

Plusieurs grandeurs utiles à la comparaison des différents catalyseurs peuvent alors être déterminées (avec les concentrations en pourcentage atomique).

Calcul des taux de sulfuration

$$\text{Taux de sulfuration du molybdène TSMo(\%)} = \frac{[MoS_2]}{[Mo]_{totale}} * 100$$

$$\text{Taux de sulfuration global TS(\%)} = \frac{[S]_{totale}}{\frac{[Co]_{totale} \times 8}{9} + 2 \times [Mo]_{totale}} * 100$$

Le taux de sulfuration global est calculé d'après l'hypothèse selon laquelle tout le molybdène est transformé en MoS₂ et tout le cobalt en Co₉S₈. La phase active des

catalyseurs étant une phase sulfurée de type MoS_2 promue par le cobalt, on comprendra l'intérêt de connaître la valeur de ces taux.

Calcul du taux de promotion

Le taux de promotion correspond au pourcentage de l'élément promoteur, en l'occurrence le cobalt qui se retrouve en décoration du molybdène. Un bon taux de promotion moyen des feuillets MoS_2 correspond à une valeur de 50%.

$$\text{Taux de promotion TP(\%)} = \frac{[\text{CoMoS}]_{\text{totale}}}{[\text{Co}]_{\text{totale}}} * 100$$

Calcul du rapport S/Mo

Le rapport stœchiométrique soufre sur molybdène devrait être proche de 2 si effectivement des feuillets de MoS_2 sont formés. Si la valeur obtenue est inférieure à 1,8, on peut supposer la présence de la phase MoO_2 qui ne peut être distingué de la phase MoS_2 dans le spectre du molybdène ^{[128],[129]}. Au niveau du soufre il est impossible de distinguer celui rattaché au Mo de celui rattaché au Co. C'est pourquoi il est nécessaire de soustraire la contribution Co_9S_8 du sulfure, définie sur le spectre du cobalt.

$$\text{Rapport S/Mo} = \frac{[\text{S sulfure}] - \frac{[\text{Co}_9\text{S}_8] * 8}{9}}{[\text{MoS}_2]}$$

Calcul du rapport Co/Mo des feuillets

Le rapport stœchiométrique des feuillets MoS_2 promus par Co peut être calculé de la manière suivante :

$$\text{Rapport Co/Mo} = \frac{[\text{CoMoS}]}{[\text{MoS}_2]}$$

2.3.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique d'observation basée sur le principe de diffraction des électrons. Elle permet de visualiser l'état de dispersion et la morphologie des phases sulfures des catalyseurs d'hydrotraitement activés, lorsqu'elles sont sous forme de feuillets.

En microscopie électronique à transmission, la formation de l'image est due à la diffusion des électrons à mesure que le faisceau traverse l'échantillon. Lorsque le faisceau traverse une zone de l'échantillon pauvre en atomes lourds, les électrons sont directement transmis et la zone apparaît claire sur l'écran. En revanche, lorsque la zone est riche en atomes lourds, les électrons sont diffusés hors de l'axe du faisceau incident et la zone apparaît plus sombre à l'écran. Cet effet de contraste d'amplitude doit nous obliger à prendre des précautions lors de l'interprétation des images de microscopie électronique à transmission. Typiquement, les images de microscopie électronique de nos systèmes montrent facilement les feuillets lorsque le faisceau traverse ces derniers dans leur grande longueur. Plus rarement, on parvient à distinguer les feuillets dont les plans sont inclinés par rapport au faisceau. Lorsque le faisceau incident est perpendiculaire aux plus grandes dimensions d'un agrégat de feuillets, les atomes de ces derniers peuvent produire un contraste insuffisant (diffusion insuffisante) pour que l'image soit exploitable. Cet effet est d'autant plus marqué que les feuillets sont exfoliés : un feuillet unique sera invisible si sa normale est parallèle au faisceau incident.

Pour l'analyse, les extrudés de catalyseurs sulfurés sont broyés en fine poudre. Une petite quantité de poudre est ensuite diluée dans l'éthanol en bain à ultrasons et deux gouttes de cette solution sont déposées sur une grille de cuivre recouverte de carbone. Le solvant est évaporé en plaçant la grille sous lampe infrarouge. Les clichés ont été obtenus en utilisant un microscope Jeol 2010-200 kV. Les histogrammes de répartition en longueur moyenne et en empiement de feuillets ont été effectués sur 220 objets.

2.4 Tests catalytiques

L'activité hydrogénante a été évaluée pour la réaction d'hydrogénation du toluène sous pression d'hydrogène et à teneur constante en soufre (HSC). Elle est représentative des propriétés d'hydrotraitement des catalyseurs ainsi testés ^{[97],[98],[99]}. Les tests catalytiques ont été réalisés sur une unité parallélisée possédant des réacteurs filaires de 2 mm de diamètre, à iso-volume du catalyseur (0,45 cm³ de lit catalytique). Ainsi, les performances des catalyseurs en hydrogénation du toluène (HYD) et en isomérisation du cyclohexane sont évaluées en présence d'H₂S créé par la présence de diméthylsulfure (DMDS) dans la charge. La sulfuration a été préalablement réalisée *in-situ*. La charge utilisée pour la sulfuration et le test en lui-même est identique et se compose d'un mélange de 5,9 % de diméthylsulfure (DMDS), 20 % de toluène, 74,1 % de cyclohexane, dont la masse volumique finale est égale à 0,795 g.cm⁻³. Le test a été réalisé à une pression totale de 60 bar. La sulfuration a été effectuée dès la température ambiante jusqu'à 350°C, avec une vitesse de montée en température de 2°C.min⁻¹, une vitesse volumique horaire (VVH) de 4h⁻¹ et un rapport H₂/HC constant de 450 NL d'H₂ par litre de charge. En effet, le DMDS se décompose en méthane et H₂S en présence d'hydrogène dès 200°C. Puis le test catalytique proprement dit a été effectué à 350°C pendant environ 250 minutes, en diminuant la VVH à 2h⁻¹. Pendant le test, au moins 4 prélèvements d'effluents ont été effectués à une heure d'intervalle pour des analyses par chromatographie en phase gazeuse.

Pendant le test, les réactions d'hydrogénation du toluène et d'isomérisation du cyclohexane sont donc évaluées. Les produits principaux de ces réactions sont présentés

Figure 29 :

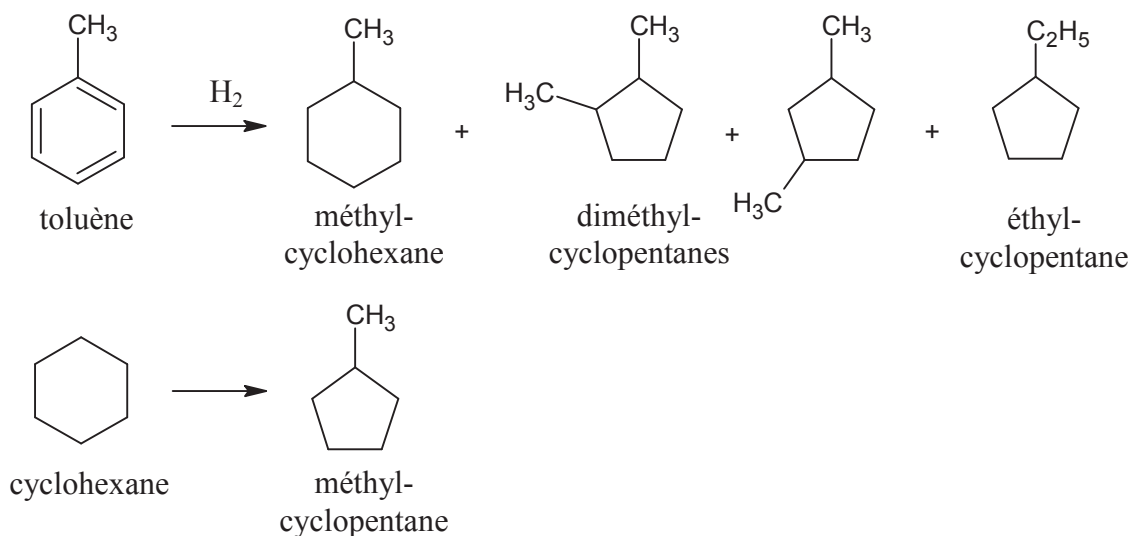


Figure 29 – Produits principaux des réactions du test HSC.

Les résultats des tests sont exprimés en terme d'activité hydrogénante (A_{HYD}), calculée à partir de la conversion du toluène ($X_{\text{toluène}}$) en considérant une réaction d'ordre 1 pour le toluène (éq. 48) ; et en terme d'isomérisation du cyclohexane (CC6) (éq. 49), qui est utilisée pour évaluer l'acidité du catalyseur.

$$A_{HYD} = \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{toluène}}}\right) \quad (\text{éq. 48})$$

$$\%isom_{CC6} = \left(\frac{\sum \%mol \text{ produits issus de l'isomérisation du CC6}}{\sum \%mol \text{ prdts issus de l'isomCC6} + \%mol \text{ CC6 non converti}}\right) \cdot 100 \quad (\text{éq. 49})$$

L'activité hydrogénante est représentative de l'activité des catalyseurs en hydrotraitement. En effet, si l'on prend comme exemple la désulfuration des gazoles, le mécanisme de cette réaction est scindé en deux. Une voie de désulfuration directe, mais aussi une voie de désulfuration favorisée par une hydrogénation préalable.

À partir de A_{HYD} (sans unités) nous pouvons calculer la constante de vitesse “massique” K_{act-1} en moles de toluène converties par gramme de catalyseur et par heure pour comparer l'activité hydrogénante des catalyseurs (éq. 50). Nous pouvons aussi calculer la constante de vitesse intrinsèque K_{act-2} en moles de toluène par moles de Mo et par heure qui permet de comparer l'activité hydrogénante globale des différents catalyseurs, quelle que soit la teneur en Mo (éq. 51).

$$K_{act-1} = A_{HYD} \cdot VVH \cdot \left(\frac{[Tol] \cdot d}{M_{Tol}}\right) \cdot \frac{1}{DRT} \quad \text{en mol/g/h} \quad (\text{éq. 50})$$

$$K_{act-2} = \left(\frac{K_{act-1} \cdot M_{Mo}}{[Mo]}\right) \quad \text{en mol/mol Mo/h} \quad (\text{éq. 51})$$

VVH : rapport entre le volume de catalyseur et le volume de charge par heure, en h^{-1}

[Tol] représente la fraction massique initiale de toluène dans la charge, en % poids

D représente la densité de la charge, en $g \cdot cm^{-3}$

M_{Tol} est la masse molaire du toluène, en $g \cdot mol^{-1}$

M_{Mo} est la masse molaire du molybdène, en $g \cdot mol^{-1}$

[Mo] représente la fraction massique du molybdène sur le catalyseur, en % poids

Pour terminer ce chapitre et avant de le conclure, nous allons nous attarder sur la mise au point des conditions expérimentales pour caractériser les solides imprégnés.

3. Mise au point des conditions expérimentales (Raman)

Si les caractérisations des solutions d'imprégnation n'ont posé aucune difficulté, un verrou important a consisté à déterminer la manière de caractériser les catalyseurs afin qu'ils restent dans un état mouillé. Il a donc été nécessaire de s'assurer que des modifications de l'échantillon ne s'opéraient pas lors des caractérisations et notamment de s'affranchir de toute évaporation sous faisceau laser lors de l'acquisition des spectres Raman. Une cellule étanche adaptée aux analyses Raman a été réalisée à cette fin et la puissance laser maximale pouvant être utilisée a été déterminée. Concernant les analyses d'absorption UV-visible, les spectres se sont révélés être beaucoup moins impactés par le taux d'humidité et il n'a pas été nécessaire de mettre en place l'utilisation d'une cellule étanche.

Ensuite, il a également fallu choisir la mise en forme de l'échantillon, déterminer le temps de mise en contact support/solution minimum avant qu'un échantillon ne soit caractérisé par spectroscopie Raman (et UV-Vis). Autrement dit, comment s'assurer que le catalyseur imprégné ait atteint un équilibre thermodynamique apparent ?

Pour cela, nous nous sommes appuyés sur un système étudié par J.A. Bergwerff au cours de sa thèse ^[60] et tout particulièrement sur une de ses expérimentations jugée pertinente : le suivi en fonction du temps de l'imprégnation d'une solution de HMA 1 M (pH = 5,5) en Mo sur extrudés d'alumine gamma.

En respectant son mode opératoire, le support a été imprégné à sec par la solution puis placé en verrerie étanche. Ensuite, à intervalles de temps réguliers, un extrudé était prélevé puis coupé transversalement et le faisceau laser était positionné au centre de cet échantillon laissé à l'air ambiant. Les spectres Raman sont représentés *Figure 30a*.

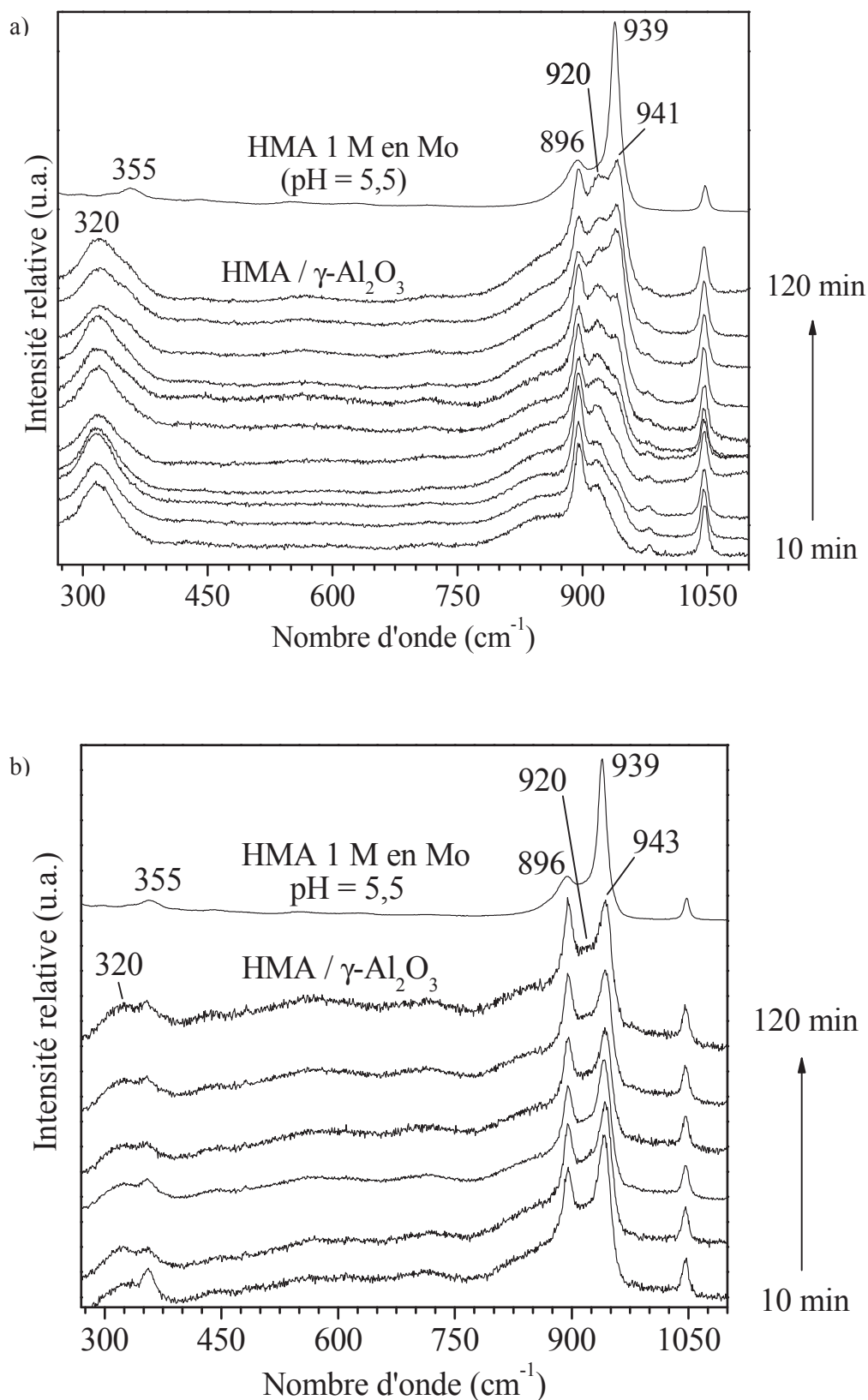


Figure 30 – Suivi de l'impregnation d'une solution de HMA 1M en Mo (pH=5,5) sur extrudés de γ -Al₂O₃ en fonction du temps a) méthode sans cellule et b) méthode avec cellule étanche.

Après 10 minutes, le spectre Raman de l'alumine imprégnée contient les raies à 896 et 920 cm^{-1} caractéristiques de MoO_4^{2-} respectivement en interaction coulombienne et covalente avec le support ^[66] (cf chapitre I pour les attributions des bandes Raman). Cette observation traduit l'effet tampon de l'alumine, dont le point isoélectrique est supérieur au pH de la solution d'imprégnation. Progressivement, l'effet tampon diminue car la quantité de sites OH basiques diminue, et l'heptamolybdate présent dans la solution (bandes à 355, 896, 939 cm^{-1}) diffuse au centre de l'extrudé ^[72]: l'intensité des bandes de l'heptamolybdate augmente et la bande principale se décale de 939 à 941 cm^{-1} ce qui traduit une interaction coulombienne avec le support. Parallèlement, nous n'observons pas la dissolution partielle de l'alumine par le HMA en $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ (bandes à 570 cm^{-1} et 949 cm^{-1}) car ce composé est formé en surface des extrudés (alors que nous avons réalisé les analyses à coeur) ^[72]. Finalement, un équilibre est atteint entre tous ces composés au bout de deux heures : les phénomènes décrits par J.A. Bergwerff sont bien reproduits.

Par la suite, l'expérience a été réitérée en utilisant cette fois une cellule étanche adaptée au spectromètre Raman afin de pouvoir caractériser le même extrudé en fonction du temps tout en le gardant dans son état hydraté. La **Figure 30b** présente l'évolution des spectres Raman au cours du temps des échantillons imprégnés sur alumine dans une cellule étanche.

En cellule étanche, le spectre réalisé après seulement 10 min correspond à un mélange de molybdate et d'heptamolybdate : ce dernier étant présent en forte proportion. La bande à 920 cm^{-1} est de faible intensité ce qui suggère que des interactions coulombiennes interviennent principalement à l'état hydraté. Ensuite, le spectre Raman de l'extrudé imprégné évolue peu au cours du temps. Ceci prouve que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dépend fortement de l'état d'hydratation de l'échantillon.

D'autre part, afin de nous affranchir de phénomènes diffusionnels de certaines espèces susceptibles de ralentir l'atteinte de l'équilibre, nous avons reproduit les mêmes manipulations avec la cellule, mais en broyant préalablement le support. De nouveau, nous avons suivi l'évolution des spectres Raman au cours du temps (**Figure 31**).

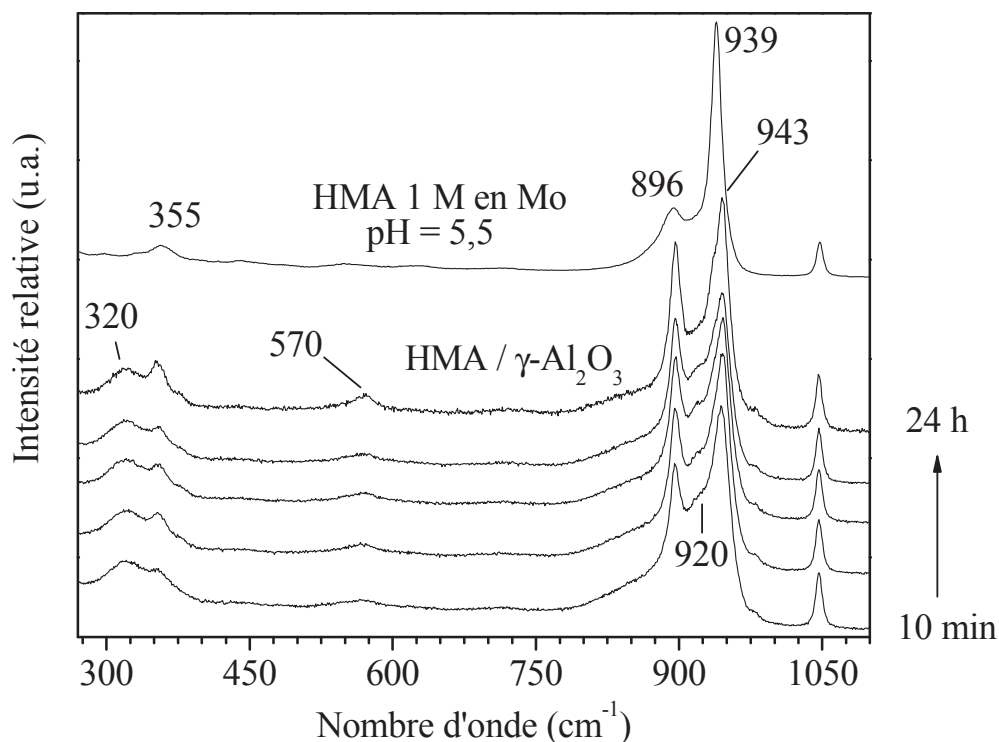


Figure 31 – Suivi de l'imprégnation d'une solution de HMA 1M en Mo (pH = 5,5) sur poudre de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction du temps, méthode avec cellule étanche.

Dès le début les espèces supportées MoO_4^{2-} (318, 896 cm^{-1}), $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (358, 943 cm^{-1}), ainsi que $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ (570 cm^{-1}) en interaction faible avec le support et MoO_4 en interaction forte (920 cm^{-1}) ont été observées. L'apparition très rapide de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ est due au broyage : cette espèce se forme en effet par réaction de cations Al^{3+} provenant de la dissolution partielle de l'alumine et d'anions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Ainsi, dans le cas des extrudés, elle se forme initialement à la périphérie des extrudés où sont localisés les anions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Dans le cas des poudres, nous caractérisons par spectroscopie Raman la surface des grains d'alumine qui ont tous été en contact avec la solution de HMA induisant la présence de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$. La proportion de MoO_4^{2-} en interaction forte a diminué au cours du temps. La dissolution partielle de l'alumine à l'origine de la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ pourrait également induire la disparition des espèces MoO_4^{2-} en interaction forte. Après une heure environ, les spectres Raman n'évoluaient sensiblement plus (**Figure 31**).

En conclusion, la méthodologie utilisée par Bergwerff a été validée sur un système modèle (l'imprégnation d'une solution d'HMA) où nous avons pu constater que l'état d'hydratation a un impact important sur l'état d'équilibre atteint tandis que l'utilisation d'un composé sous forme de poudre permet de caractériser la surface de l'alumine imprégnée et

ainsi de s'affranchir d'éventuelles limitations diffusionnelles comme c'est le cas pour des extrudés.

Nous avons ainsi utilisé cette méthodologie (extrudés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ broyés sous forme de poudre, caractérisations en cellule étanche) pour les appliquer au dimère d'Anderson imprégné. La **Figure 32** présente les résultats obtenus. Le spectre Raman du haut est celui de la solution d'imprégnation (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) à 1,6 M en Mo, les suivants sont ceux de l'alumine imprégnée en fonction du temps de maturation.

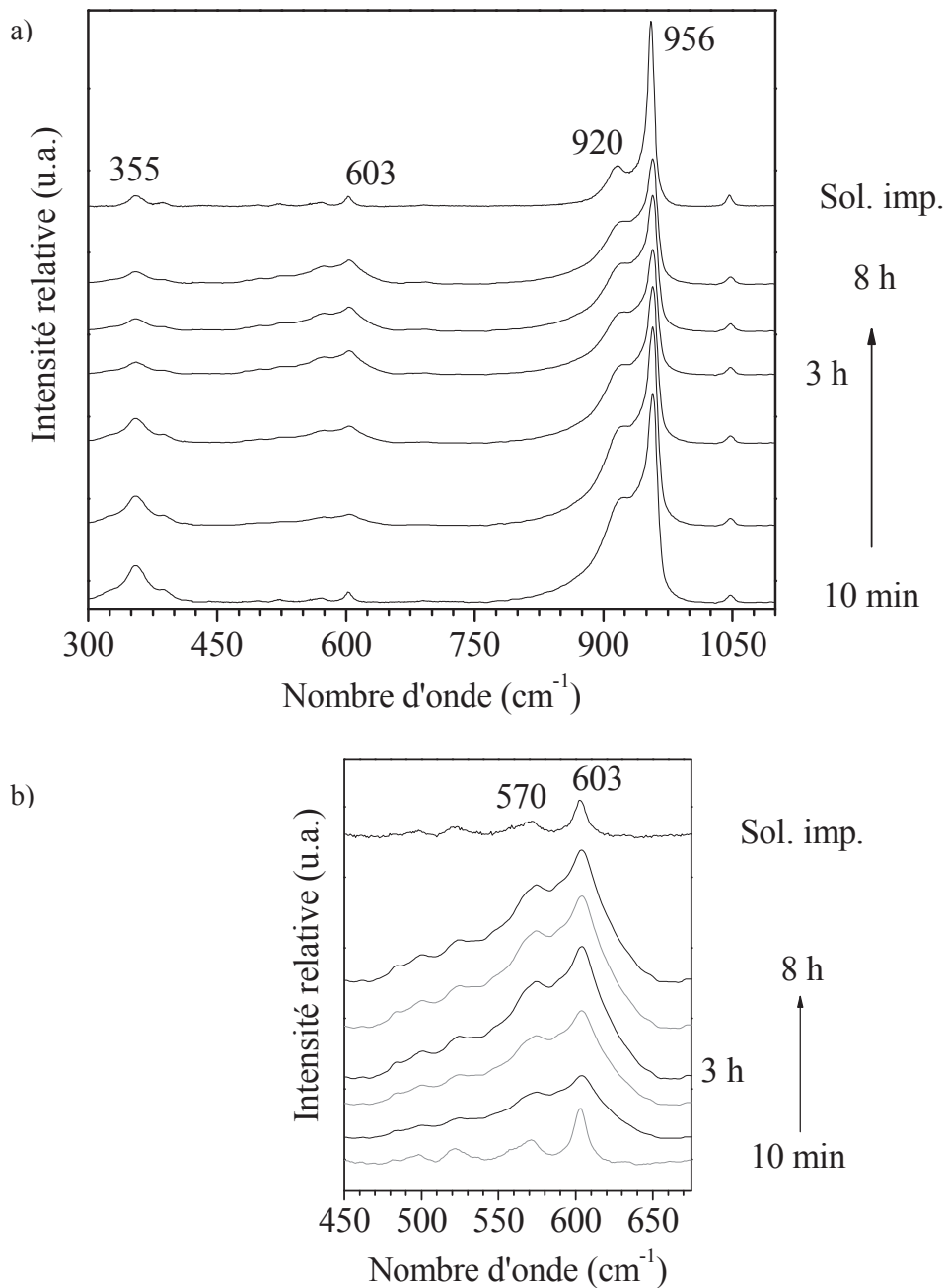


Figure 32 – Spectres Raman en fonction du temps d'alumine γ en poudre après imprégnation par une solution (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) à $[\text{Mo}] = 1,0 \text{ M}$ a), et b) zoom de la zone $450\text{-}670 \text{ cm}^{-1}$.

Le spectre réalisé après 10 min présente essentiellement les bandes du dimère. Toutefois, on remarque que l'intensité relative à 920 cm^{-1} est nettement élevée et on distingue un épaulement vers 320 cm^{-1} ce qui suggère la présence de MoO_4 en interaction forte. Au cours des premières heures, l'amplitude de la bande principale du dimère (956 cm^{-1}) diminue par rapport à celle à 920 cm^{-1} avant d'atteindre un palier. Cela dénote que les interactions entre l'alumine et la solution d'imprégnation sont toujours en cours, et donc l'équilibre n'est pas atteint. La constance du rapport d'amplitudes après un temps de maturation de trois heures indique alors un état d'équilibre sur le support (**Figure 33**). La même tendance est observée pour l'amplitude des signaux vers $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ dont nous reparlerons plus tard.

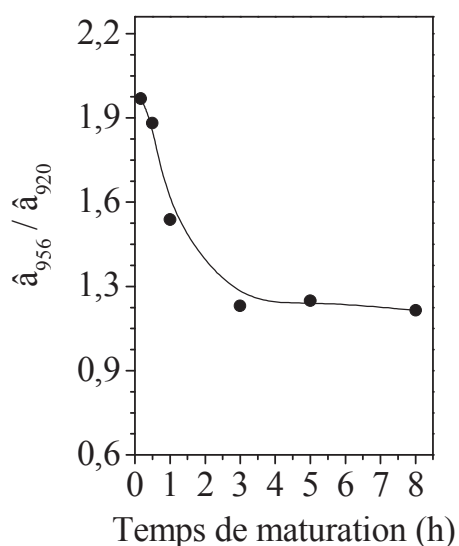


Figure 33 – Evolution de l'amplitude de la bande du dimère (956 cm^{-1}) et de celle d'interaction Mo-Al (920 cm^{-1}) sur alumine γ en poudre en fonction du temps après imprégnation à sec par une solution dont $[\text{Mo}] = 1,6\text{ M}$ – $\text{Co/Mo} = 0,5$.

L'influence de la puissance laser sur les spectres Raman a été étudiée sur catalyseur séché, plus sensible que les imprégnés mouillés (**Figure 34**). Il apparaît clairement que le spectre du catalyseur est différent lorsque la puissance est supérieure à 350 μW , témoignant de son évolution sous l'effet du laser.

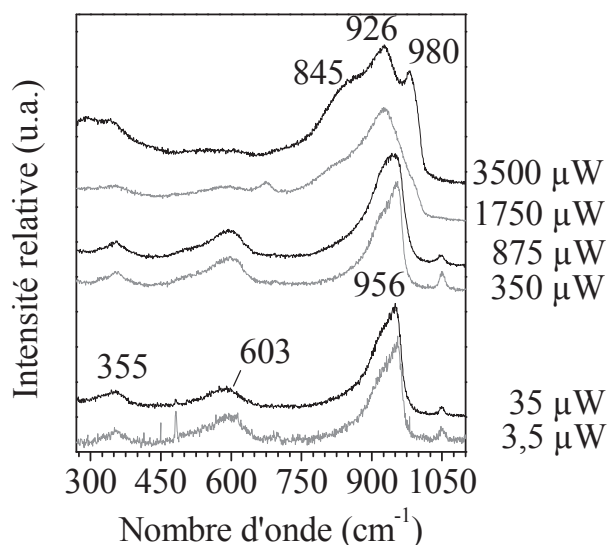


Figure 34 – Spectres Raman d'un échantillon séché d'alumine imprégnée par une solution (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) à $[\text{Mo}] = 1,6 \text{ M}$ et $\text{Co}/\text{Mo} = 0,5$ en fonction de la puissance laser en sortie de l'objectif utilisé.

Finalement, les conditions d'une imprégnation à sec qui permettent d'atteindre rapidement un état d'équilibre et d'étudier de manière contrôlée notre système dimère d'Anderson/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont les suivantes :

- extrudés d'alumine gamma broyés en poudre,
- caractérisation en cellule étanche avec un objectif 50x de grande focale
- temps de maturation de 3 heures minimum, à ajuster selon le cas
- puissance à l'échantillon du laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) : 350 μW .

4. Conclusion

La première étape de l'étude a consisté à bien étudier la formation et la stabilité des espèces étudiées. Le chapitre III y est consacré. Un premier objectif a consisté à obtenir directement des solutions pures de (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}$), ce qui a été envisagé de deux manières : une méthode catalytique et une méthode thermique. Puis le pH, la concentration en molybdène, ainsi que le rapport Co/Mo sont les paramètres pertinents dont la variation a été examinée pour comprendre leurs impacts sur la spéciation des solutions d'imprégnation. Le deuxième verrou concernant la quantification des différentes espèces en solution a été levé en combinant les spectroscopies Raman et UV-visible ainsi qu'un traitement des données via un algorithme d'analyse par composantes principales (SIMPLISMA).

Après avoir mieux compris la chimie des solutions d'imprégnation, nous abordons aborder l'étude de l'étape d'imprégnation dans le chapitre IV, via des caractérisations par spectroscopies Raman, UV-visible, et RMN ^{27}Al . Dans le but d'obtenir le plus d'informations possibles pour pouvoir rationaliser par la suite l'imprégnation, deux techniques de préparation ont été mises en œuvre et comparées : l'imprégnation à l'équilibre, riche en données à exploiter, et l'imprégnation à sec qui est la méthode industrielle de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement. Pour ces études, le verrou technique consistait à caractériser les catalyseurs dans un état imprégné (non séché). Pour cela, une cellule analytique étanche a été mise au point. Grâce aux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que ceux qui sont présents dans la littérature, un modèle schématique de l'imprégnation de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ sur l'alumine gamma est proposé.

Finalement, dans le but d'étudier les effets de la méthode de préparation des catalyseurs sur leur activité, des tests catalytiques ont été effectués. Ainsi, des catalyseurs classiques ont été préparés à partir d'heptamolybdate d'ammonium et de nitrate de cobalt pour les comparer avec différents catalyseurs à base de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Les phases sulfurées des catalyseurs ont été caractérisées XPS et MET.

Après avoir abordé en détail la stratégie adoptée ainsi que les techniques expérimentales utilisées tout au long de ce travail, nous présentons les résultats obtenus et les discutons. Pour résumer la méthodologie et en avoir une vision globale, nous pouvons nous aider du *Schéma 4*.

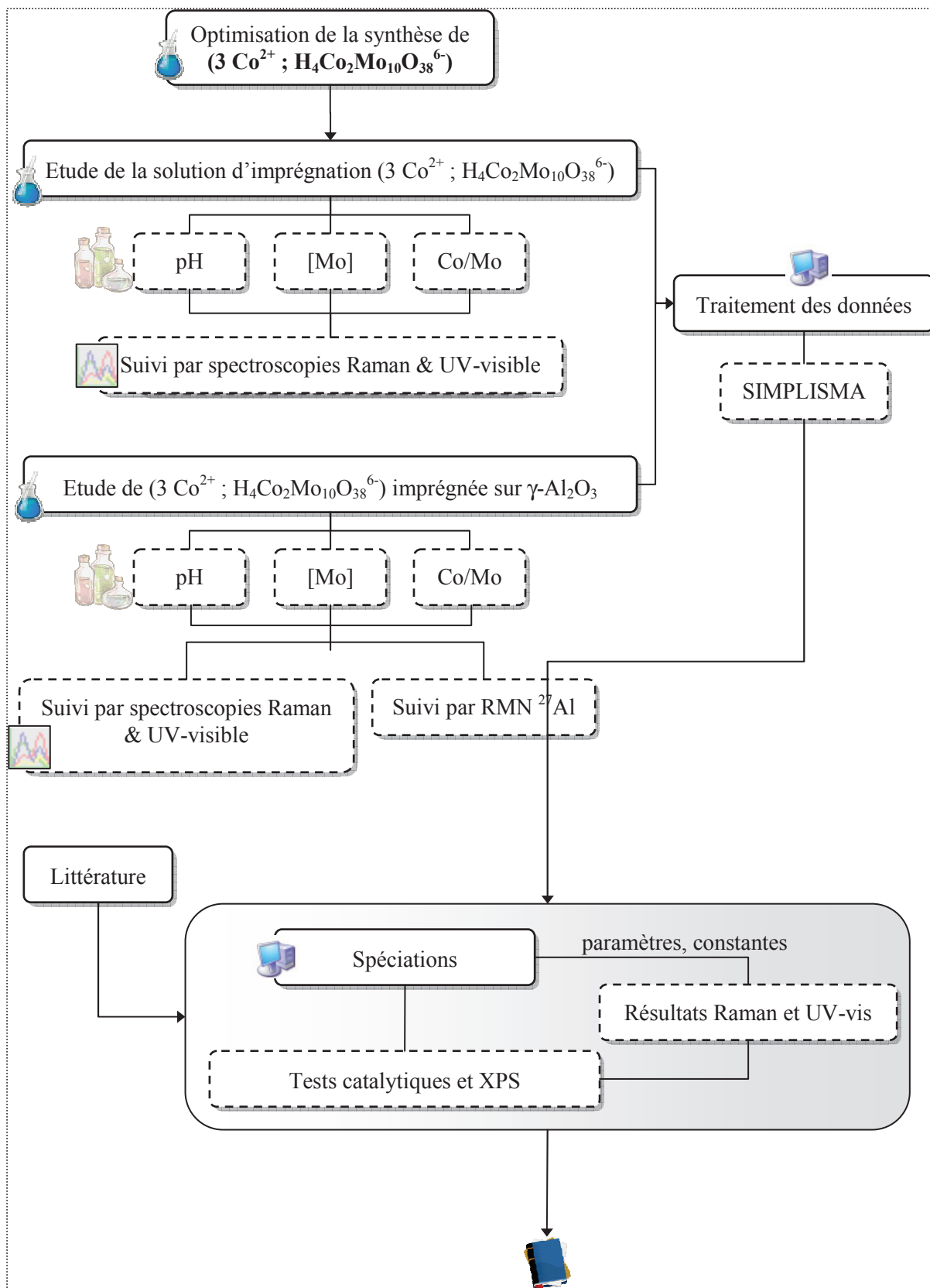


Schéma 4 – Vue d'ensemble de la méthodologie adoptée.

Chapitre III – Etude des solutions d'imprégnation

Ce chapitre expose l'ensemble des résultats obtenus lors de l'étude des solutions à base de cobalt et de molybdène. Dans un premier temps, nous avons optimisé la synthèse de notre composé cible, le dimère d'Anderson $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Cet HPA a été synthétisé par la voie dite "peroxo" qui met seulement en jeu les réactifs MoO_3 , CoCO_3 , H_2O_2 , et évite l'introduction de contre-ions indésirables. Cependant, la méthode décrite dans la littérature menait à un mélange de monomère $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et dimère $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Cette méthode a donc été modifiée pour obtenir le dimère seul.

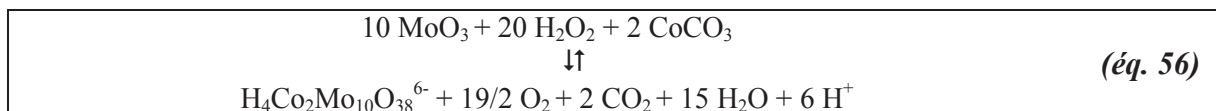
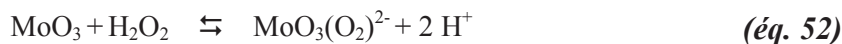
A partir de là, nous avons fait varier le pH, la concentration en molybdène et le rapport Co/Mo de la solution d'imprégnation en vue de simuler les variations que ces paramètres peuvent subir lors de l'étape d'imprégnation sur l'alumine (cf chapitre II - méthodologie). Etant donné que la stœchiométrie de la solution de dimère d'Anderson (3Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) correspond au rapport $\text{Co/Mo} = 0,5$, nous étudierons dans un premier temps sa formation et sa stabilité en fonction du pH puis de la concentration en molybdène. Dans un second temps, la spéciation de solutions CoMo de rapport $\text{Co/Mo} < 0,5$ sera étudiée en fonction des variations du rapport Co/Mo, du pH, et de la concentration en molybdène. Les solutions seront référencées CoMo-x avec x correspondant au rapport Co/Mo.

Les données recueillies permettront de mieux appréhender la chimie gouvernant la formation de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ afin de déterminer sa stabilité et de rationaliser les résultats obtenus lors de l'étape d'imprégnation.

1. Formation et stabilité de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$

1.1 Optimisation du protocole de synthèse

Pour éviter la présence d'ions ammonium et nitrates, la synthèse de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ par la voie peroxy utilise MoO_3 comme précurseur de molybdène et CoCO_3 pour le cobalt^{0,[95]}. Dans un premier temps, MoO_3 est dissout à température ambiante dans une solution de H_2O_2 à 30 % avec un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo}=6$. La solution est laissée pendant 7 heures sous agitation : le dimère peroxomolybdate $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ se forme alors (*éq. 50,51 et Figure 35*)^{[50],[51],[52],[60]}. Le carbonate de cobalt CoCO_3 est ensuite ajouté à la solution, toujours à température ambiante, afin d'obtenir un rapport $\text{Co}/\text{Mo} = 0,5$. Les ions carbonates réagissent avec les protons obtenus lors de la formation du peroxomolybdate pour former CO_2 et H_2O (*éq. 52*). Une quantité définie de cations Co^{2+} (2 pour 10 Mo) seront oxydés en Co^{3+} pour former les espèces d'Anderson (*éq. 53*). Les cations Co^{2+} restants (3 pour 10 Mo) constitueront les contre-ions des HPA $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. L'équation 54 correspond à l'équation globale de formation du dimère d'Anderson à partir de MoO_3 et de carbonate de cobalt. Des équations similaires peuvent être écrites dans le cas du monomère $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$.



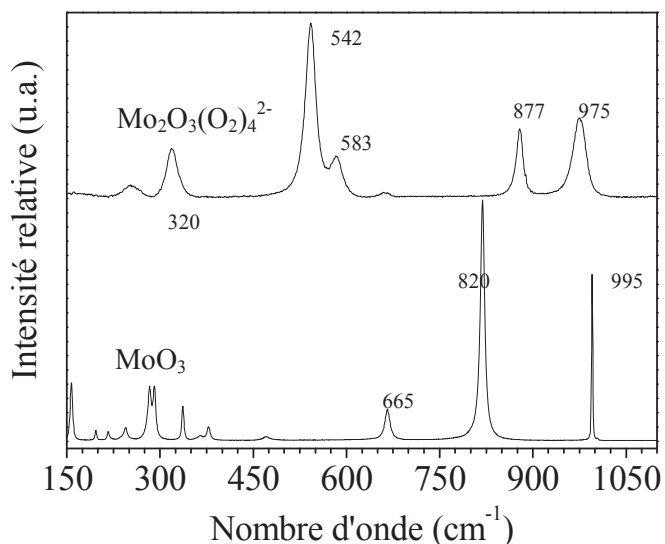


Figure 35 – Spectres Raman de la poudre de MoO_3 utilisée comme précurseur et d'une solution de peroxomolybdate obtenue après dissolution de MoO_3 dans l'eau oxygénée. La bande supplémentaire à 877 cm^{-1} est la bande principale de H_2O_2 – $[\text{Mo}] = 0,8\text{ M}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Mo} = 6$.

La **Figure 36** présente le spectre Raman d'une solution CoMo-0,5 obtenue en utilisant la méthode standard décrite plus haut, à température ambiante (20°C). La limite de solubilité du monomère d'Anderson étant environ $1,0\text{ mol Mo / L}$ (celle du dimère étant $1,8\text{ mol Mo / L}$)^[140], la concentration en molybdène a été limitée à $0,8\text{ M}$ pour éviter des phénomènes de précipitation.

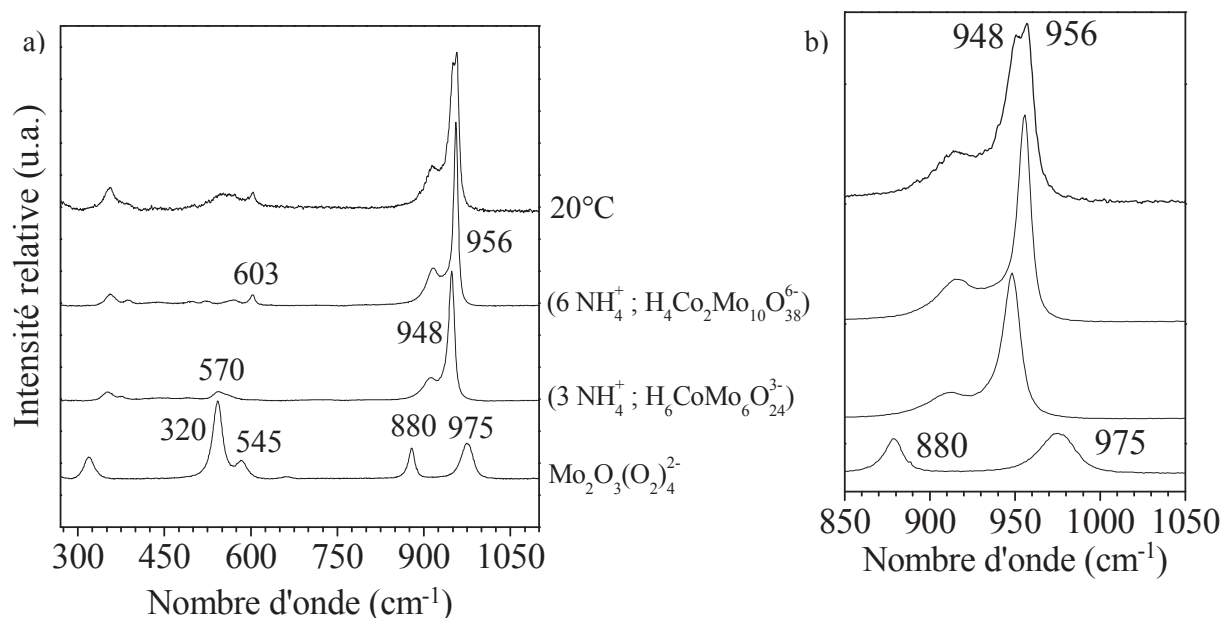


Figure 36 – Spectre Raman de la solution CoMo-0,5 avec $[\text{Mo}] = 0,8\text{ M}$ obtenue d'après la méthode de la littérature^{0,[95]}, et des solutions pures de $(6\text{NH}_4^+; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$, $(3\text{NH}_4^+; \text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-})$, et $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$; b) zoom de la zone $850\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$.

On remarque que les bandes de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4^{2-}$ (et H_2O_2) ont totalement disparu après ajout de CoCO_3 . En revanche, la solution (20°C) contient un mélange de monomères $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et de dimères d'Anderson $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ car le spectre est une combinaison des spectres de ces deux composés. Ceux-ci doivent être présents en quantités équivalentes si l'on se réfère à l'intensité de leurs bandes Raman principales situées respectivement à 949 et 956 cm^{-1} . Or, pour notre étude, nous souhaitons étudier un système a priori simple et donc ne contenant qu'une seule espèce d'intérêt catalytique à savoir $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Pour cela, nous avons mis au point deux méthodes de synthèse, la première catalytique et la deuxième hydrothermale, décrites ci-après.

1.1.1 Méthode catalytique

Afin de maximiser la quantité de dimère $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ produite dans la solution CoMo-0,5, nous nous sommes inspirés de la technique utilisée lors de la synthèse de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ [27] qui consiste à ajouter du charbon actif en tant que catalyseur (*Schéma 5*). Ainsi, cette méthode catalytique consiste à dissoudre MoO_3 dans l'eau oxygénée à température ambiante pendant environ 7 heures. Ensuite, le carbonate de cobalt et le charbon actif sont ajoutés successivement et le mélange réactionnel est porté à reflux à 90°C pendant 2 heures. Puis le charbon actif est éliminé par filtration sous vide et on récupère une solution vert foncé de pH 3,5 environ.

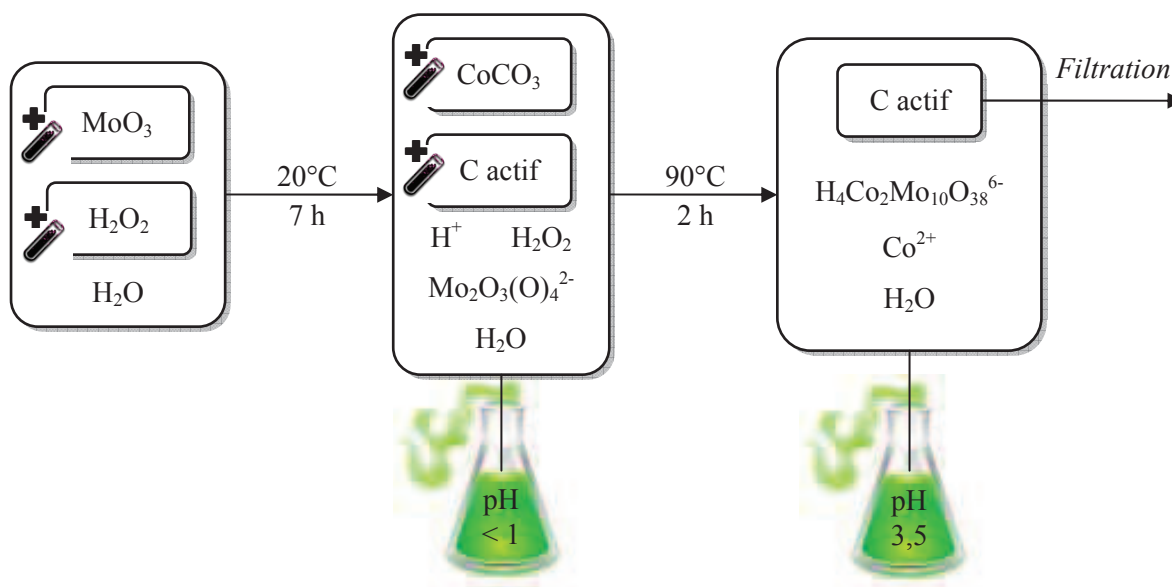


Schéma 5 – Synthèse de $(3\text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ selon la méthode catalytique.

Les premiers essais ont été effectués en utilisant du charbon actif sous forme de poudre de fine granulométrie. Après la réaction, le charbon actif est récupéré sous forme agglomérée en une pâte visqueuse qui reste difficile à filtrer complètement ou à centrifuger. Des granulés de charbon actif ont alors été utilisés afin de faciliter la séparation solide/liquide. Cependant, même si ces derniers mesurent quelques millimètres, ils se transforment aussi en pâte visqueuse au cours de la réaction, ce qui revient au cas précédent. Par ailleurs, malgré une mise en forme favorable, nous avons constaté qu'une masse supérieure de poudre était nécessaire pour obtenir le même résultat qu'avec les granulés. Cela pourrait s'expliquer par la finesse de la poudre qui favoriserait une oxydation partielle du charbon actif par l'excès d'eau oxygénée et entraînerait une diminution du nombre de sites actifs du catalyseur.

La **Figure 37** présente les spectres Raman obtenus après ajout de différentes quantités de charbon actif sous forme de granulés.

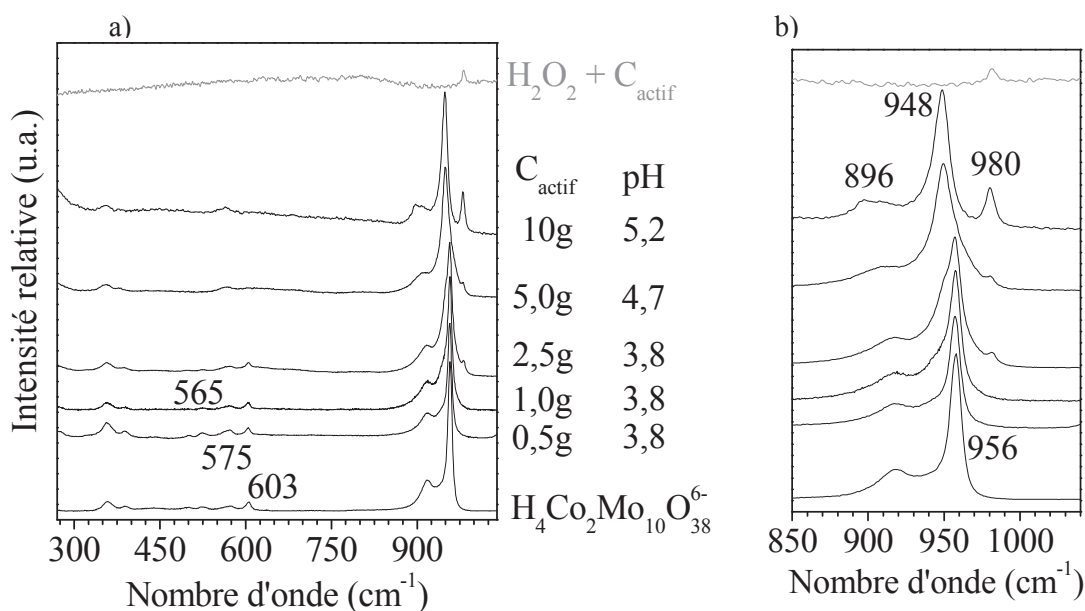


Figure 37 – a) spectres Raman de solutions $CoMo-0,5$ (25mL, $[Mo] = 0,8 M$) en fonction de la masse de granulés de charbon actif ajouté, ainsi que le spectre de référence de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ et celui du filtrat $H_2O_2 + C_{\text{actif}}$, b) zoom de la zone $850-1040\text{ cm}^{-1}$.

L'ajout de 0,5 g de charbon actif à 25mL de solution est suffisant pour obtenir le dimère seul comme le montre le spectre correspondant. Une quantité trop élevée induit une augmentation de pH et l'apparition d'une bande Raman à 980 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec la quantité de charbon actif introduit. Ce signal est certainement dû à des vibrations $\nu(C-O)$ de fonctions oxygénées du charbon actif oxydé, comme le suggère le spectre obtenu

lorsque l'on traite le charbon actif par H_2O_2 (spectre en haut sur la **Figure 37**). Par ailleurs, au-delà de 2,5 g de charbon actif, une autre raie est observée à 896 cm^{-1} ainsi qu'un signal autour de 942 cm^{-1} . Ce doublet traduit la présence d'ions heptamolybdates, alors que la présence des bandes à 565 et 948 cm^{-1} traduit la présence du monomère d'Anderson $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$.

Le problème technique de séparation pouvant gêner les caractérisations des solutions, nous avons cherché une méthode alternative : la synthèse hydrothermale.

1.1.2 Méthode hydrothermale

Nous avons déjà remarqué au cours des précédentes synthèses, que l'augmentation de la température du milieu réactionnel, après ajout du carbonate de cobalt (réaction exothermique), avait tendance à favoriser la formation de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ par rapport au monomère $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$. En vue de s'affranchir de la présence du charbon actif, l'étude de l'influence de la température a donc été approfondie.

La **Figure 38** montre l'influence d'un traitement thermique effectué après l'ajout de CoCO_3 sur la stabilité de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

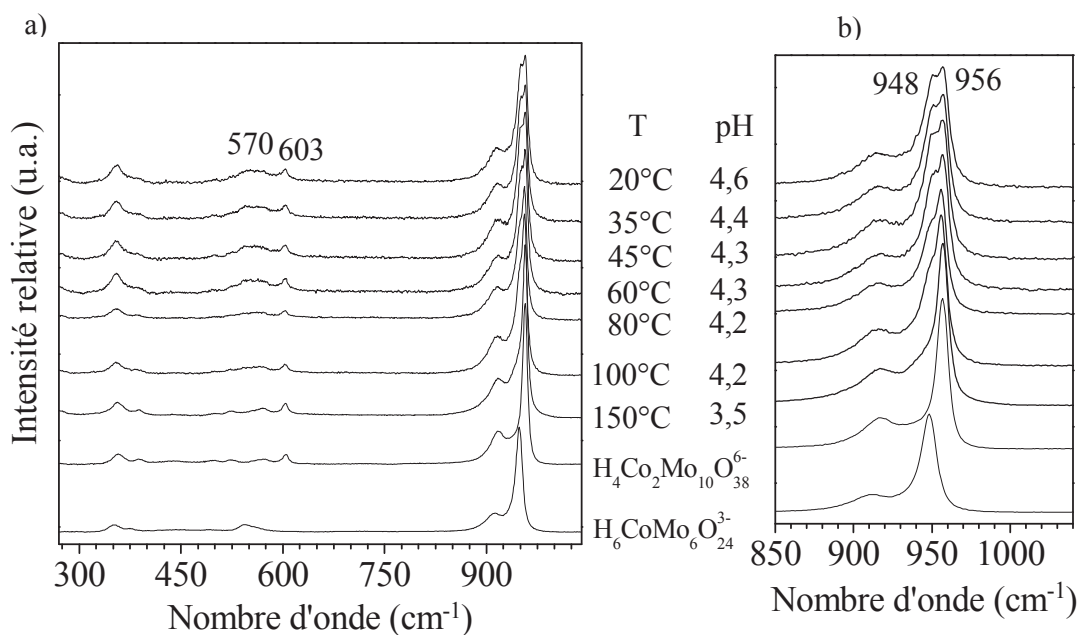


Figure 38 - a) Spectres Raman de solutions CoMo-0,5 réalisés après un traitement thermique à différentes températures et spectres de référence de $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$, b) zoom.

Les spectres réalisés montrent tout d'abord la diminution d'intensité des bandes Raman à 949 et 565-570 cm^{-1} de $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ lorsque la température augmente. Cependant, la réaction menée à 100°C ne conduit toujours pas à la formation exclusive de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ à la vue des épaulements à 565 et 949 cm^{-1} caractéristiques du monomère d'Anderson. Afin d'augmenter la température du milieu réactionnel au-delà de la température d'ébullition du solvant ($T_{\text{éb.H}_2\text{O}} = 100^\circ\text{C}$), nous avons utilisé un réacteur autoclave. Ainsi, une température optimale de 150°C a permis de former exclusivement $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ comme le montre la disparition des épaulements à 565 et 949 cm^{-1} (**Figure 38**). En effet, des températures inférieures à 150°C conduisent systématiquement à un mélange monomère-dimère. Au-delà de 150°C, des précipités apparaissent et le spectre Raman du filtrat ne correspond plus à $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

La température se révèle donc être un paramètre clef dans la synthèse du dimère d'Anderson. Son contrôle tout au long de sa préparation est essentiel pour aboutir à une solution pure. Finalement, la méthode hydrothermale (**Schéma 6**) consiste à dissoudre MoO_3 dans l'eau oxygénée à température ambiante pendant environ 7 heures. Après ajout du carbonate de cobalt, le mélange réactionnel est chauffé à 90°C pendant 2 heures afin d'éliminer l'excès d'eau oxygénée introduit (pour des raisons de sécurité). Ensuite la solution est portée à 150°C en autoclave sous pression auto-générée (inférieure à 5 bar) pendant 2 heures. Une solution pure de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ vert foncé de pH 3,5 est alors obtenue.

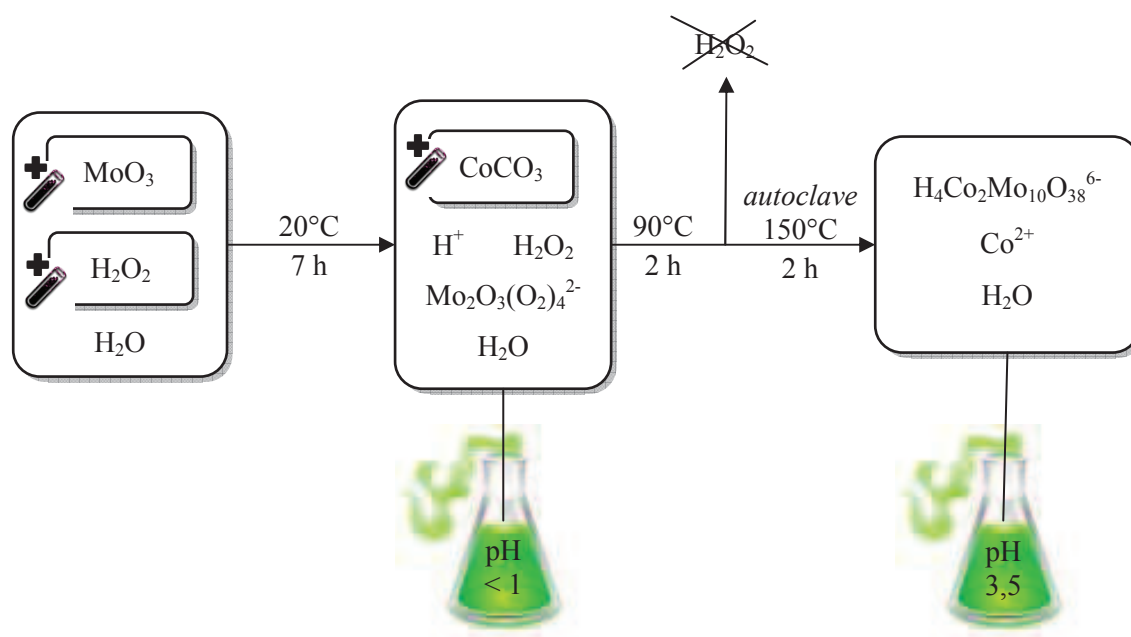


Schéma 6 – Synthèse de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ selon la méthode hydrothermale.

Ainsi, dans la suite, les solutions ont donc été préparées selon la méthode hydrothermale. La synthèse de la solution ayant été optimisée, nous avons fait varier différents paramètres que sont le pH, la concentration en molybdène, ainsi que le rapport Co/Mo afin d'appréhender les phénomènes physico-chimiques qui pourraient se passer lors de l'imprégnation. Afin de pouvoir réaliser les quantifications, rappelons que nous avons introduit un étalon interne, le nitrate de sodium, qui donne une unique bande Raman vers 1050 cm^{-1} .

2. Spéciation de Mo et Co dans les solutions CoMo

2.1 Influence du rapport Co/Mo

Étant donné que cette étude préliminaire s'est déroulée dans les conditions de stœchiométrie idéale ($\text{Co/Mo} = 0,5$) qui privilégie la formation du dimère d'Anderson, nous nous sommes volontairement éloignés de cette stœchiométrie en préparant des solutions aqueuses avec des rapports Co/Mo variant de 0,3 à 0,5. Notons que la préparation de solutions avec un rapport Co/Mo inférieur à 0,3 donne lieu à des phénomènes de précipitation, et lorsque Co/Mo est supérieur à 0,55 des problèmes de dissolution du carbonate de cobalt apparaissent. La quantité d'anions $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ formés a été déterminée à la fois par spectroscopie Raman et UV-visible pour chaque rapport Co/Mo. L'évolution des spectres Raman en fonction du rapport Co/Mo est reportée sur la **Figure 39**.

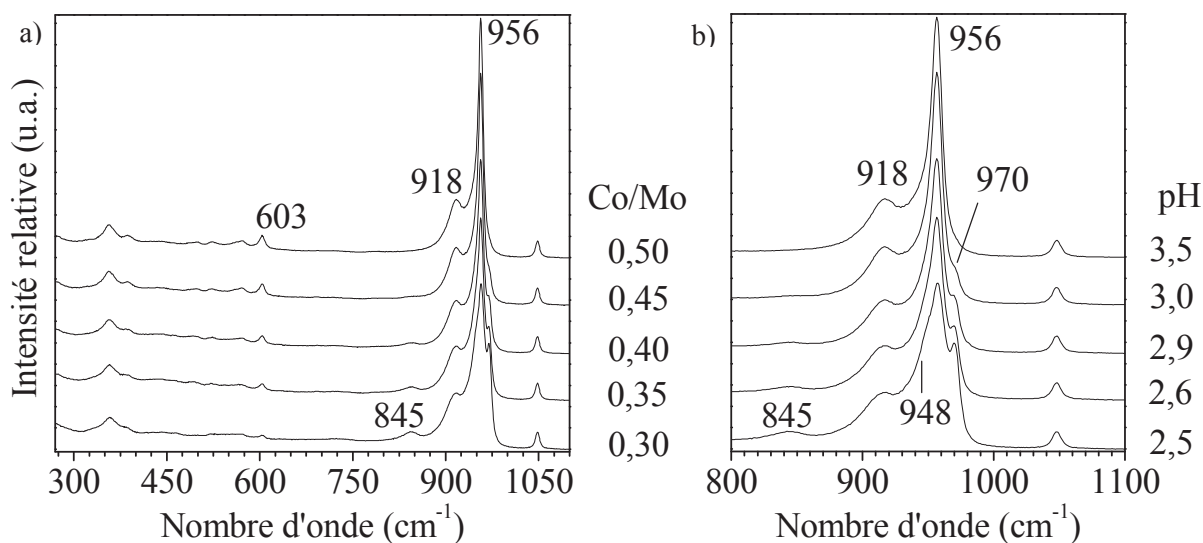


Figure 39 – a) Spectres Raman des solutions CoMo ($[\text{Mo}] = 0,8\text{M}$) préparées avec différents rapports Co/Mo après traitement hydrothermal à 150°C , b) zoom de la zone spectrale $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

L'intensité relative de la bande principale à 956 cm^{-1} des anions $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ formés diminue pendant que deux bandes apparaissent à 970 et 845 cm^{-1} attribuées à un mélange d'octamolybdates β et γ -lorsque le rapport Co/Mo est baissé de $0,5$ à $0,3$. En plus du spectre de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$, le traitement SIMPLISMA (cf chapitre II – la méthode SIMPLISMA) révèle que les spectres contiennent une composante individuelle avec des bandes à 970 , 960 (épaulement 948), 908 , et 845 cm^{-1} attribuées à un mélange d'octamolybdates β - et γ - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ (**Figure 40**) ^{[55],[58],[61]}. La présence de α - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ne peut être exclue car ses bandes principales sont situées à 959 et 918 cm^{-1} ^[55].

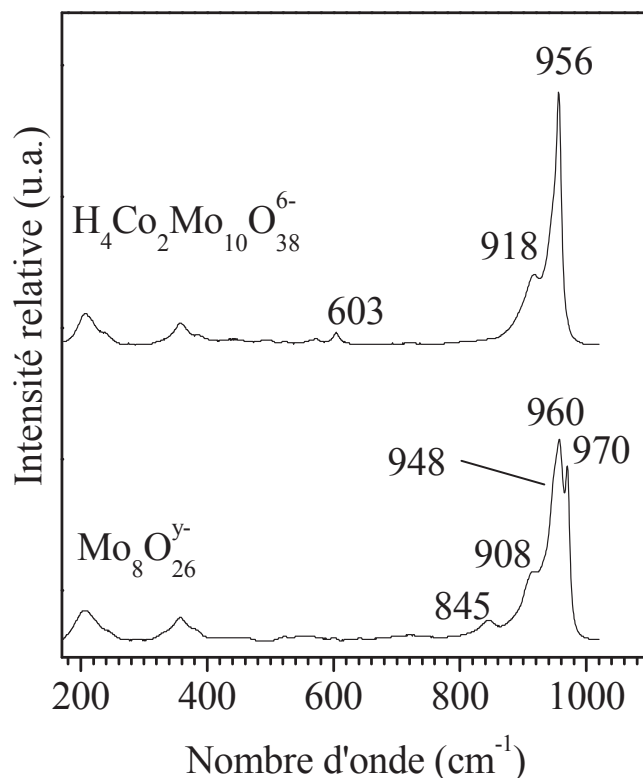


Figure 40 – Spectres résolus extraits par traitement SIMPLISMA des spectres Raman de la Figure 39.

Les spectres UV-visible présentés dans la **Figure 41** confirment qu'une quantité plus faible de dimère est formée lorsque le rapport Co/Mo diminue. Les spectres montrent une bande à 605 nm attribuée à la transition ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ des cations bas spin Co^{3+} en coordination octaédrique ^{[27],[94]}. La bande centrée autour de 510 nm correspond à la transition ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ des cations Co^{2+} haut spin (configuration d^7) ^[27]. Enfin, les bandes principales observées autour de 300 nm sont les signaux des transferts de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ ^[94]. Nous pouvons observer que l'intensité de la bande à 605 nm , caractéristique des ions Co^{3+} et donc de la formation du dimère d'Anderson, diminue clairement avec le rapport Co/Mo . Ainsi, la quantité de dimère d'Anderson semble être liée à la quantité de CoCO_3 ajoutée à la solution de peroxomolybdates lors de la synthèse.

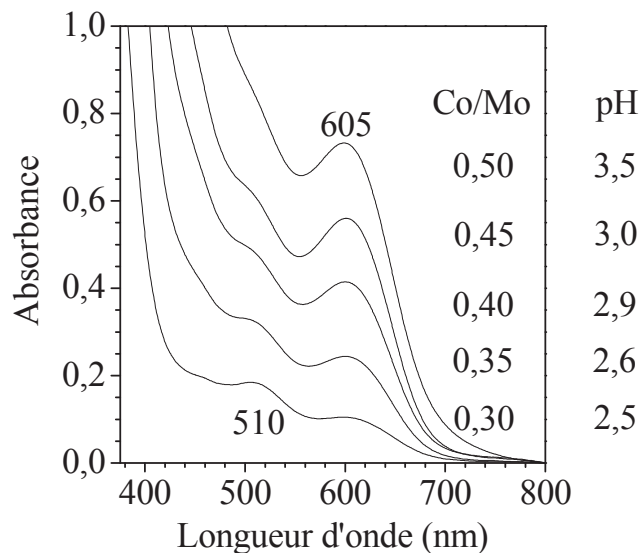


Figure 41 – Spectres UV-visible des solutions CoMo ($[Mo]=0,8M$) préparées avec différents rapports Co/Mo après traitement hydrothermal à $150^{\circ}C$.

La concentration de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ à pH naturel a pu être déduite à partir des spectres UV-vis pour des rapports Co/Mo variant de 0,3 à 0,5. Pour cela, nous avons utilisé une courbe de calibration déterminée par dilutions successives d'une solution pure de ($3 Co^{2+}$; $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$) pour des concentrations variant de 0,4 à 0,1 M en cobalt total (Figure 42). Etant donné que le pied de la bande de transfert de charge $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ varie fortement dans les séries, la quantification des cations Co^{3+} a été effectuée à partir de l'amplitude de la bande à 605 nm pour une meilleure précision. Effectivement, il est considéré que tous les cations Co^{3+} sont contenus dans les anions $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ puisque les ions Co^{3+} sont instables dans l'eau, en considérant leur potentiel standard de réduction à $25^{\circ}C$ en solution aqueuse qui est $E_0(Co^{3+}/Co^{2+}) = 1,82 V$ et celui de l'eau $E_0(O_2/H_2O) = 1,23 V$ [141].

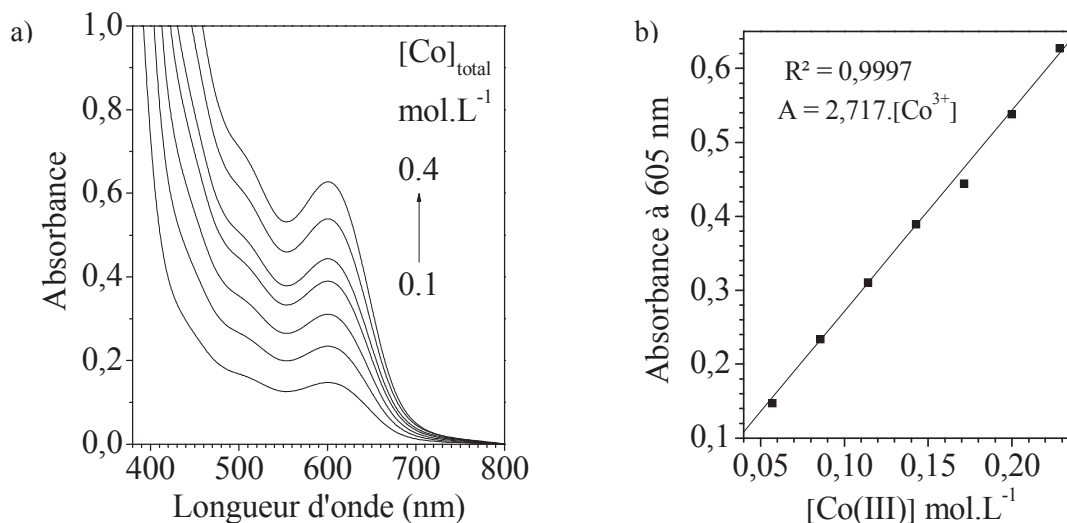


Figure 42 – Calibration UV-visible : a) spectres, b) droite d'étalonnage déduite.

2.2 Influence du pH

2.2.1 Solutions Co/Mo = 0.5

La stabilité de toutes les solutions préparées avec différents rapports Co/Mo a été étudiée en fonction du pH. Les spectres Raman regroupés dans la **Figure 43** pour un rapport Co/Mo = 0,5 présentent uniquement les bandes caractéristiques du dimère (notamment la bande principale à 956 cm^{-1}) dans le domaine de pH compris entre 1 et 4,5 (c'est pourquoi nous n'avons pas représenté les spectres qui sont tous identiques entre pH 1 et 4,5). Au-delà de pH 4,5, une bande typique de MoO_4^{2-} est observée à 896 cm^{-1} [58] qui signifie que le dimère devient alors instable.

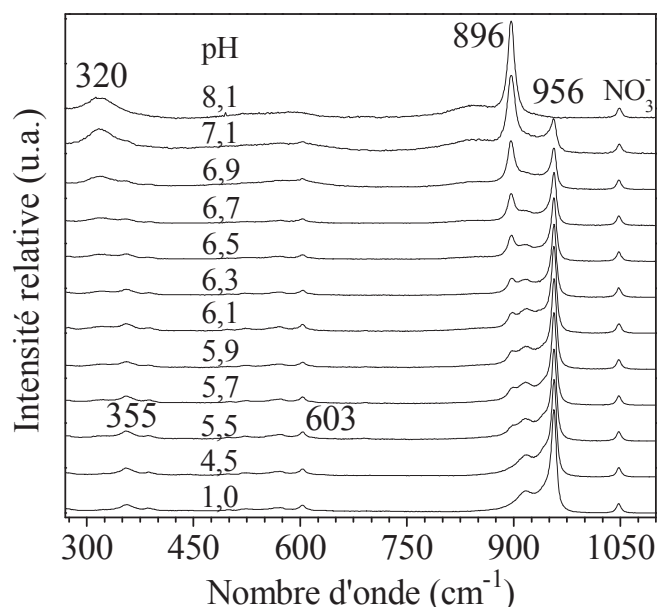


Figure 43 – Spectres Raman en fonction du pH d'une solution CoMo-0,5 avec $[\text{Mo}] = 0,8\text{ M}$.

Cette observation a été confirmée par le traitement SIMPLISMA qui a révélé uniquement les composantes individuelles $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ et MoO_4^{2-} (**Figure 44**). La spéciation de la solution a pu être déduite, comme le montre la **Figure 44b**. Cette spéciation montre bien que la quantité de MoO_4^{2-} est négligeable en-dessous de pH 4,5.

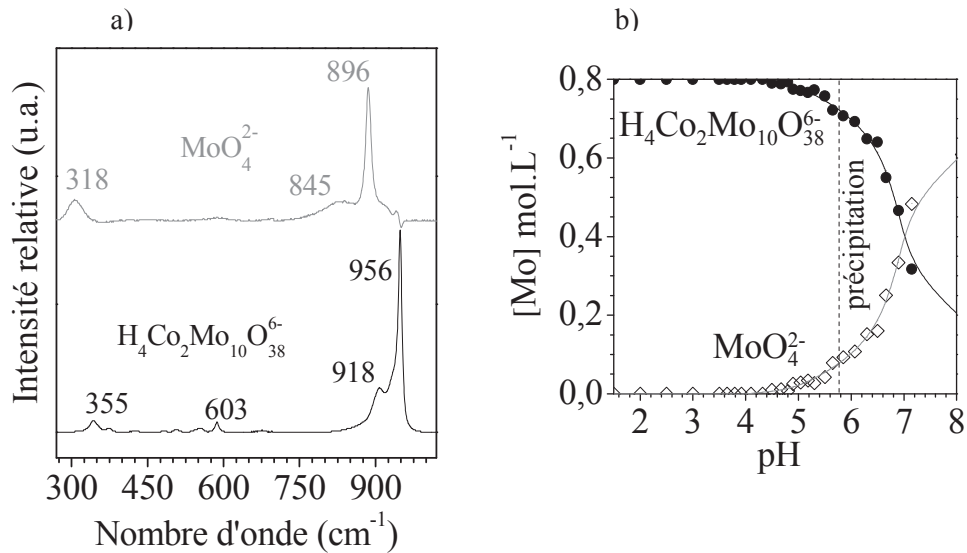


Figure 44 – a) composantes individuelles extraites par l'algorithme SIMPLISMA d'une solution CoMo-0,5 avec $[\text{Mo}] = 0,8 \text{ M}$, b) spéciation déduite du traitement.

Au-delà de 5,8, on observe la formation d'un précipité qui a été identifié par DRX comme étant $\text{NaCo}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**Figure 45**). Les cations Na^+ proviennent de la base NaOH utilisée pour augmenter le pH. Ce précipité se forme spontanément en conditions ambiantes et de manière stœchiométrique. En effet, le composé $\text{NaCo}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a pu être synthétisé directement en mélangeant une solution de Na_2MoO_4 (0,8 M en Mo ; pH = 7,8) à une solution de CoCl_2 (Co/Mo = 0,50).

De façon similaire, un précipité amorphe a été mis en évidence en utilisant une solution basique de NH_4OH au lieu de NaOH pour augmenter le pH.

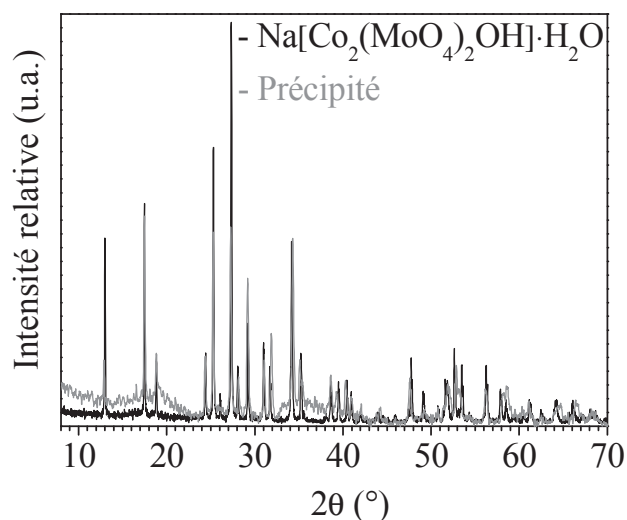
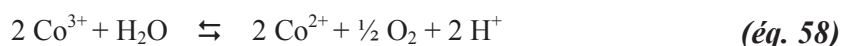
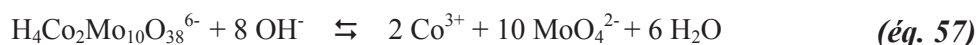


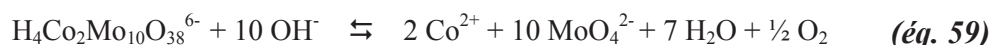
Figure 45 – Diffractogrammes des rayons X du précipité obtenu au-dessus de pH = 5,8 en ajoutant NaOH à une solution avec CoMo-0,5 et de $\text{NaCo}_2(\text{MoO}_4)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Après avoir expérimentalement examiné les solutions, nous sommes maintenant en mesure de proposer des équations chimiques décrivant les phénomènes observés.

Nous avons vu que d'après les potentiels de réduction standard $E_0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1,82$ V et $E_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23$ V, les cations Co^{3+} contenus dans $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ ne sont pas stables dans H_2O après la décomposition de l'HPA. Nous pouvons donc proposer les réactions suivantes pour rendre compte de la décomposition du dimère d'Anderson :



Les équations 6 et 7 peuvent être remplacées par l'équation 8 :

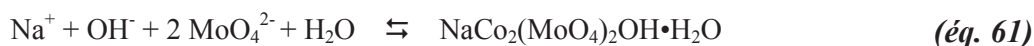


Grâce aux données spectroscopiques recueillies pour la solution CoMo-0,5, nous pouvons calculer la constante de dissociation K_d du dimère d'Anderson :

$$K_d = \frac{[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}] \cdot [\text{OH}^-]^{10}}{[\text{Co}^{2+}]^2 \cdot [\text{MoO}_4^{2-}]^{10}} = \frac{[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}] \cdot (10^{-14})^{10}}{[\text{Co}^{2+}]^2 \cdot [\text{MoO}_4^{2-}]^{10} \cdot (10^{-\text{pH}})^{10}} \quad (\text{éq. 60})$$

D'après les valeurs de pH et de concentrations des espèces obtenues, nous arrivons au résultat suivant : $\log(K_d) = -70 \pm 2$.

Enfin, le précipité observé au-delà de pH 5,8 peut être formé selon la réaction suivante :



Il est intéressant de noter qu'aucun décalage des bandes du dimère n'a été observé dans la gamme de pH étudiée. Ceci suggère qu'il n'est pas déprotoné contrairement à ce qui a été proposé par Nolan à partir des voltammogrammes cycliques de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ [54]. En effet, on s'attend alors à une diminution du nombre d'onde de la bande principale $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ due à un affaiblissement des liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ terminales avec l'augmentation du pH comme cela est observé dans le cas des espèces $\text{H}_x\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{(6-x)-}$ et $\text{H}_x\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{(5-x)-}$ [58],[66]. Or, cela n'est pas le cas.

2.2.2 Solution Co/Mo < 0,5

En tenant compte des résultats obtenus pour le rapport Co/Mo = 0,5, le pH des solutions ayant un rapport Co/Mo inférieur n'a pas été augmenté au-delà de 5,5 pour ne pas aller jusqu'à la précipitation. L'évolution des spectres Raman d'une solution CoMo-0,3 est présentée dans la **Figure 46** en fonction du pH. L'interprétation directe des spectres Raman est beaucoup plus complexe à cause des nombreuses bandes apparaissant et disparaissant avec le pH. Des traitements SIMPLISMA ont été essentiels pour extraire les composantes individuelles qui correspondent à $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8-}$, $\beta + \gamma\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + \text{HM}_7\text{O}_{24}^{5-}$, et MoO_4^{2-} [55] en plus de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ (**Figure 47**).

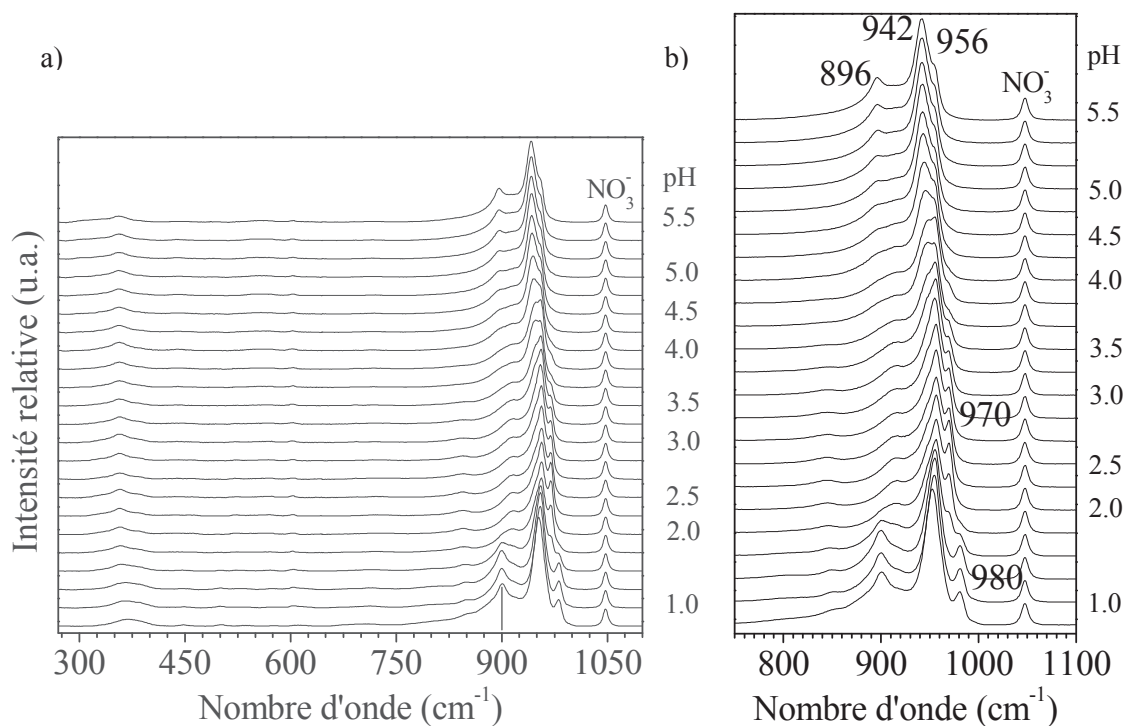


Figure 46 – a) spectres Raman en fonction du pH d'une solution CoMo-0,3 avec $[\text{Mo}] = 0,8 \text{ M}$ b) zoom de la zone spectrale 750-1100 cm^{-1} .

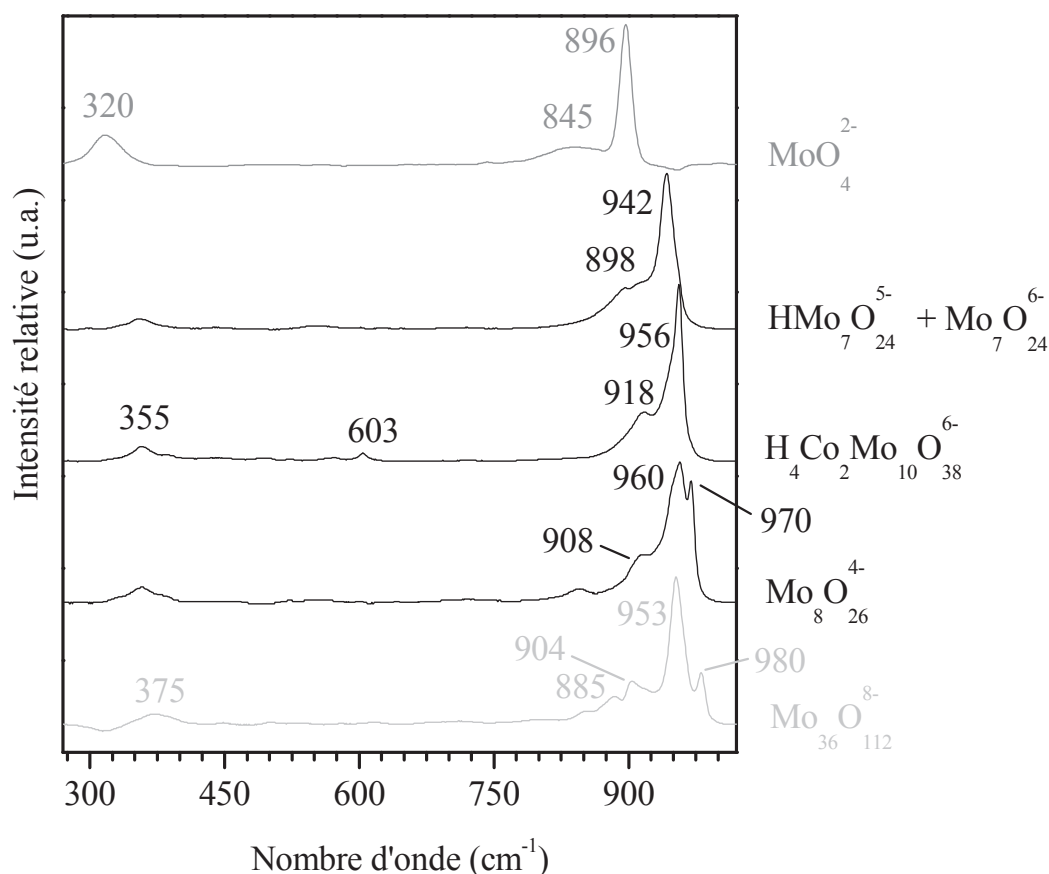


Figure 47 – Composantes individuelles extraites par l'algorithme SIMPLISMA d'une solution CoMo-0,3 avec $[Mo] = 0,8 M$.

D'après la similarité des coefficients d'absorption des espèces que nous avons pu déterminer (cf chapitre II), nous avons considéré que ces coefficients étaient tous égaux pour toutes les espèces afin d'effectuer un traitement des données homogène. En effet, il n'est pas possible de déterminer les coefficients des espèces $Mo_7O_{24}^{6-}$, $HMo_7O_{24}^{5-}$ et β - et γ - $Mo_8O_{26}^{4-}$ car elles ne sont jamais isolées en solution (mélange). Les spéciations déduites de ces traitements sont présentées sur la **Figure 48** pour des rapports Co/Mo de 0,30, 0,35 et 0,40. Elles indiquent que lorsque le rapport Co/Mo est inférieur à 0,5, les espèces $Mo_{36}O_{112}^{8-}$, β - + γ - $Mo_8O_{26}^{4-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$ + $HMo_7O_{24}^{5-}$, et MoO_4^{2-} sont successivement stabilisées en augmentant le pH pendant que la concentration en $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ semble relativement constante (**Figure 48**).

En ce qui concerne la spéciation des isopolymolybdates, leurs concentrations relatives sont gouvernées à la fois par la concentration en dimère d'Anderson et par le pH. En effet, la concentration globale des isopolymolybdates augmente quand le rapport Co/Mo diminue, par compensation de la diminution de la concentration de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$.

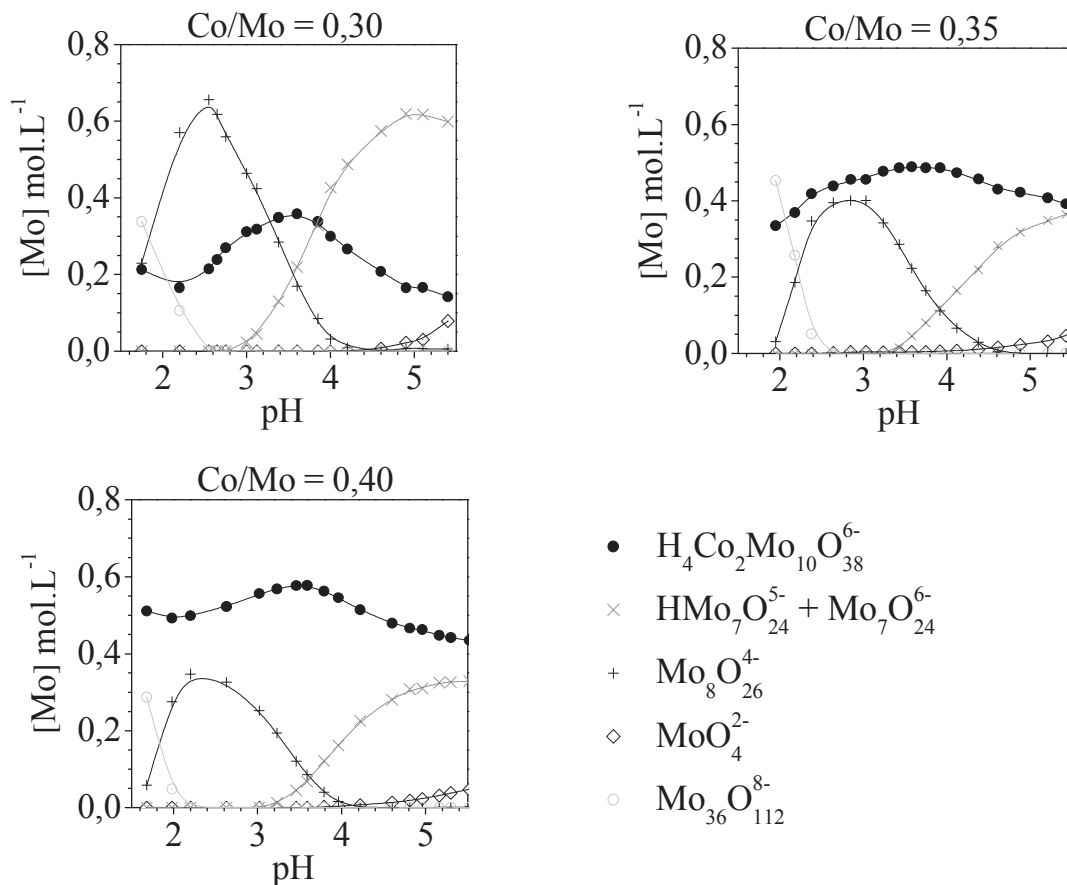


Figure 48 – Spéciations déduites à partir des traitements SIMPLISMA des spectres Raman pour des solutions CoMo-0,30, CoMo-0,35 et CoMo-0,40 avec [Mo] = 0,8 M.

Nous pouvons également remarquer sur les diagrammes de spéciation la présence d'un maximum local sur la courbe correspondant à la quantité de H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻ à environ pH = 3,5 pour chaque rapport Co/Mo. La présence de ce maximum local signifie deux choses. La première serait qu'il existe une valeur de pH pour laquelle la concentration en dimère d'Anderson est maximisée. La seconde serait que ce maximum local signifie que l'on a atteint une des limites du traitement SIMPLISMA qui est la distinction des bandes du dimère de celle de H₂Mo₇O₂₄⁴⁻ à cause de leurs bandes principales trop proches (958 et 956 cm⁻¹ respectivement). Pour clarifier ce point, la concentration du dimère a été déterminée de manière complémentaire par spectroscopie UV-visible, grâce à la transition électronique à 605 nm des cations Co³⁺ en environnement octaédrique (calibration **Figure 42**). La **Figure 49** qui représente l'évolution en fonction du pH des spectres UV-visible d'une solution CoMo-0,3 montre que l'absorbance reste constante à cette longueur d'onde.

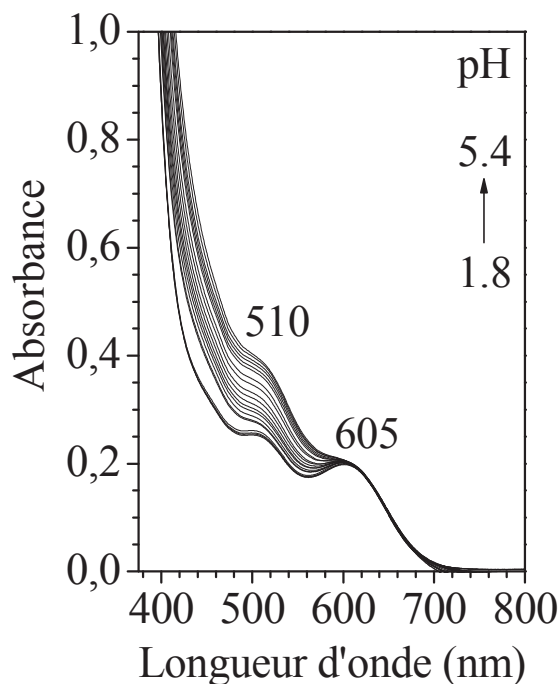


Figure 49 – Spectres UV-visible en fonction du pH d'une solution avec $[Mo] = 0,8 M$ et $Co/Mo = 0,3$.

Ainsi, pour un rapport Co/Mo donné, la concentration du dimère d'Anderson formé après ajout de $CoCO_3$ ne dépend pas du pH. Le maximum local présent sur les diagrammes de spéciation déduits des spectres Raman traités par SIMPLISMA est bien un artefact qui traduit la présence simultanée de $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ et $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$. Les diagrammes de spéciation peuvent donc être corrigés en tenant compte de ce résultat.

Le fait que la quantité de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ soit constante en fonction du pH signifie que la spéciation des isopolymolybdates est seulement gouvernée par le pH. Ceci veut dire qu'à pH faible l'espèce $Mo_{36}O_{112}^{8-}$ est prédominante, ensuite $\beta-$ + $\gamma-Mo_8O_{26}^{4-}$, $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, $HMo_7O_{24}^{5-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, et finalement MoO_4^{2-} pour des pH supérieurs à 5,5. Les domaines de stabilité des isopolymolybdates ont été trouvés en accord avec ceux reportés dans la littérature pour des solutions à base de molybdène (chapitre I – Stabilité des espèces en solution en fonction du pH) ^{[59],[61]}.

2.3 Influence de la concentration [Mo]

Pour examiner l'influence de la concentration en [Mo], quelques solutions avec des concentrations en [Mo] allant de 2.10^{-2} M à 8.10^{-1} M ont été préparées. Le pH n'a pas été ajusté pendant cette expérience pour ne pas ajouter d'ions. Les spectres Raman obtenus pour une solution avec un rapport Co/Mo = 0,5 sont rassemblés dans la **Figure 50**. Ils montrent que le dimère est stable dans une large gamme de concentration (8.10^{-1} à 8.10^{-2} M) puisqu'ils contiennent seulement les bandes à 956, 918, 603, et 570 cm^{-1} caractéristiques de ces espèces.

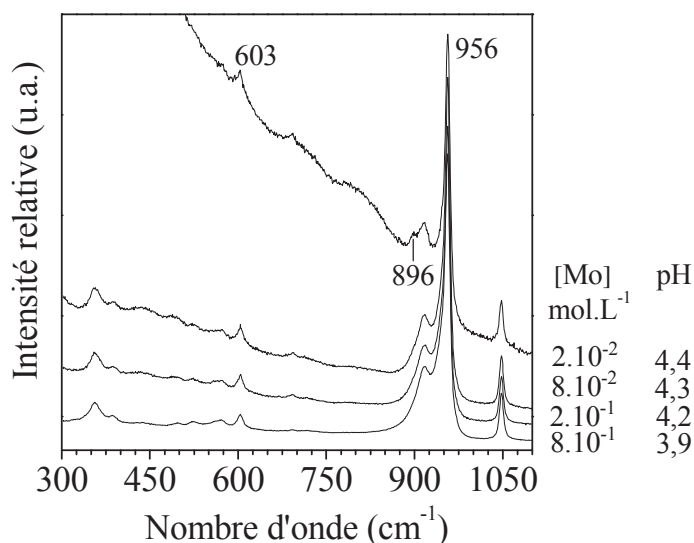


Figure 50 – Spectres Raman en fonction de la concentration en [Mo] d'une solution CoMo-0,5.

Néanmoins, on peut remarquer que la bande principale de MoO_4^{2-} à 896 cm^{-1} est observée avec une très faible intensité pour $[\text{Mo}] = 2.10^{-2}$ M, en plus des bandes de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Cela peut être expliqué par la légère augmentation du pH qui atteint 4,4 ; valeur pour laquelle le dimère devient instable, comme cela a été vu précédemment.

Des dilutions de solutions préparées avec un rapport Co/Mo < 0,5 ont confirmé la grande stabilité des anions $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Par exemple, la **Figure 51** montre que pour une solution CoMo-0,3, un mélange de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ (bandes à 970, 960, 950, 908, 845 cm^{-1}) et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ (bandes à 956, 918, 603, 570 cm^{-1}) est toujours obtenu jusqu'à diminution de la concentration en [Mo] à 3.10^{-2} M. La proportion entre les deux espèces est constante puisque les rapports d'intensité de leurs bandes principales respectives à 956 et 970 cm^{-1} ne changent pas. Lorsque la concentration en [Mo] atteint la valeur de 8.10^{-3} M, toutes les bandes $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ observées au-dessus de 900 cm^{-1} ont des nombres d'onde diminués très

probablement à cause de la plus grande influence des interactions de van der Waals avec les molécules d'eau qui affaiblissent les liaisons Mo=O.

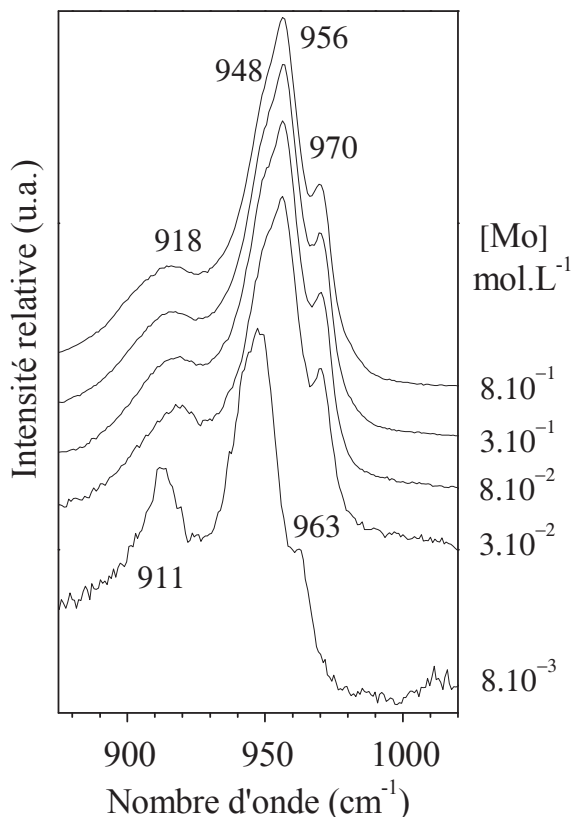


Figure 51 – Spectres Raman en fonction de la concentration en $[Mo]$ d'une solution CoMo-0,3.

2.4 Influence de la modification consécutive du rapport Co/Mo

Des tentatives de déstabilisation du dimère formé lors de la synthèse optimisée ont été effectuées en modifiant le rapport Co/Mo après le traitement hydrothermal. Pour cela, le premier essai a été d'ajouter $CoCO_3$ à une solution dont $Co/Mo = 0,3$ pour tenter d'augmenter ce rapport. Cependant, ceci a mené à l'insolubilité de $CoCO_3$ ou à la formation d'un précipité. Le même effet a été mis en évidence en utilisant $Co(NH_3)_6$ qui aurait été un précurseur potentiel de cations Co^{3+} .

Nous avons alors diminué le rapport Co/Mo d'une solution CoMo-0,5 en ajoutant des quantités croissantes de HMA. Nous avons ainsi pu atteindre un rapport Co/Mo de 0,1. Le pH n'a pas été ajusté lors de ces expériences, toujours pour ne pas ajouter d'ions.

Les spectres Raman tracés dans la **Figure 52a** montrent quatre bandes situées à 956, 918, 603, et 355 cm^{-1} qui ont été attribuées au dimère d'Anderson, et deux autres à 942 et 898 cm^{-1} qui sont dues aux espèces $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ [58]. Le traitement SIMPLISMA a bien révélé uniquement ces deux composantes. La quantification déduite des courbes de calibration du dimère et de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (cf chapitre II) est présentée dans la **Figure 52b**. Celle-ci prouve que la concentration du dimère reste constante pour des rapports Co/Mo allant de 0,1 à 0,5 et tout le molybdène introduit se trouve bien sous forme d'heptamolybdate. Néanmoins, notons que la bande principale de MoO_4^{2-} à 896 cm^{-1} est très proche de la bande de vibration d'élongation anti-symétrique des heptamolybdates. Ainsi, l'augmentation de l'intensité du signal autour de ces valeurs pour le spectre correspondant au rapport Co/Mo = 0,1 peut signifier l'apparition de MoO_4^{2-} car le pH de la solution est alors égal à 5,0.

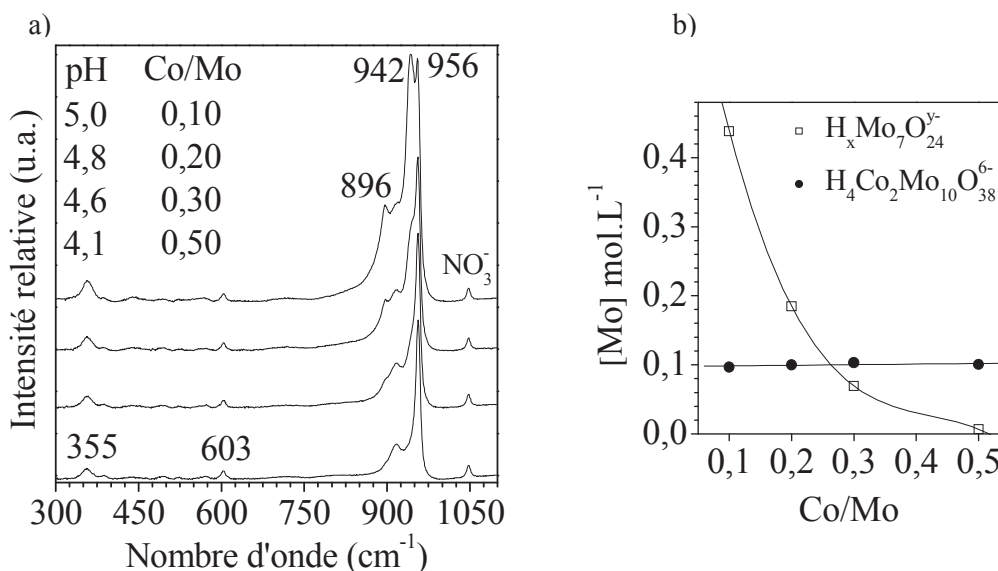
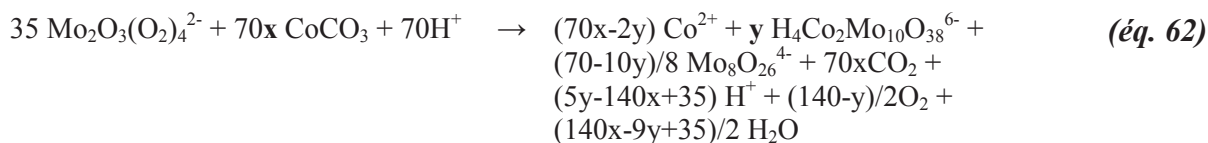


Figure 52 – a) Evolution des spectres Raman d'une solution CoMo-0,5 après addition de HMA pour diminuer le rapport Co/Mo, et b) quantification déduite.

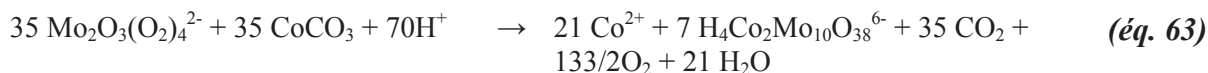
3. Discussion

3.1 Chimie gouvernant la formation du dimère

L'étude quantitative des solutions préparées avec différents rapports Co/Mo a permis de comprendre la chimie intervenant dans leur formation à partir des peroxomolybdates. En effet, étant donné que les spectres Raman ont révélé la formation de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ en plus de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ à partir des peroxomolybdates $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ et du carbonate de cobalt CoCO_3 , l'équation chimique suivante a été considérée pour un rapport Co/Mo donné :



Où x correspond au rapport Co/Mo et y est le nombre de moles de formé pendant la réaction. Quand x est égal à 0,5, l'équation devient :



Nous remarquons alors que $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ n'est pas formé, en accord avec les résultats Raman, et tous les protons nécessaires à l'équilibre des charges sont consommés. Plus généralement, étant donné que le pH naturel des solutions après traitement thermique varie de 2,5 à 3,5, nous avons considéré que la concentration des protons est négligeable devant la concentration des autres espèces (facteur 10^3 environ), ce qui équivaut à poser :

$$5y-140x+35 \approx 0 \text{ et } y \approx 28x-7$$

Les concentrations théoriques calculées à partir des valeurs de y de l'équation d'équilibre ont été comparées avec celles déterminées à partir des spectres Raman et UV-visible. Un excellent accord entre les données théoriques et expérimentales UV-visible a été trouvée avec une déviation standard de moins de 6 % (**Figure 53**) qui montre bien la relation entre les quantités de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ et $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

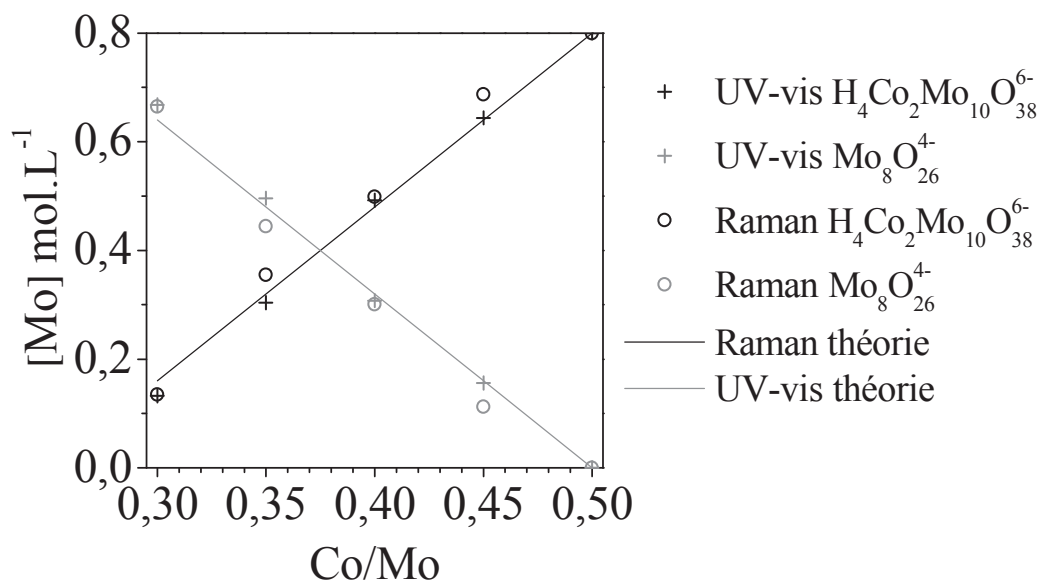


Figure 53 – Comparaison entre les concentrations théoriques et expérimentales de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ et $Mo_8O_{26}^{4-}$.

Concernant les données Raman, même si nous avons reporté les valeurs les plus éloignées de l'artefact, la déviation standard est un peu plus élevée (10 %). Ceci provient de la difficulté à distinguer les contributions de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ et $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ sur les spectres Raman.

Enfin, il est important de remarquer que les résultats théoriques obtenus en considérant la formation d'un mélange de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ et $HMo_8O_{26}^{3-}$ ou $H_2Mo_7O_{24}^{4-}$, $HMo_7O_{24}^{5-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-} (au lieu de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ et $Mo_8O_{26}^{4-}$), mènent à des résultats dont l'écart avec les résultats théoriques est élevé. Quelques exemples sont représentés sur la **Figure 54**.

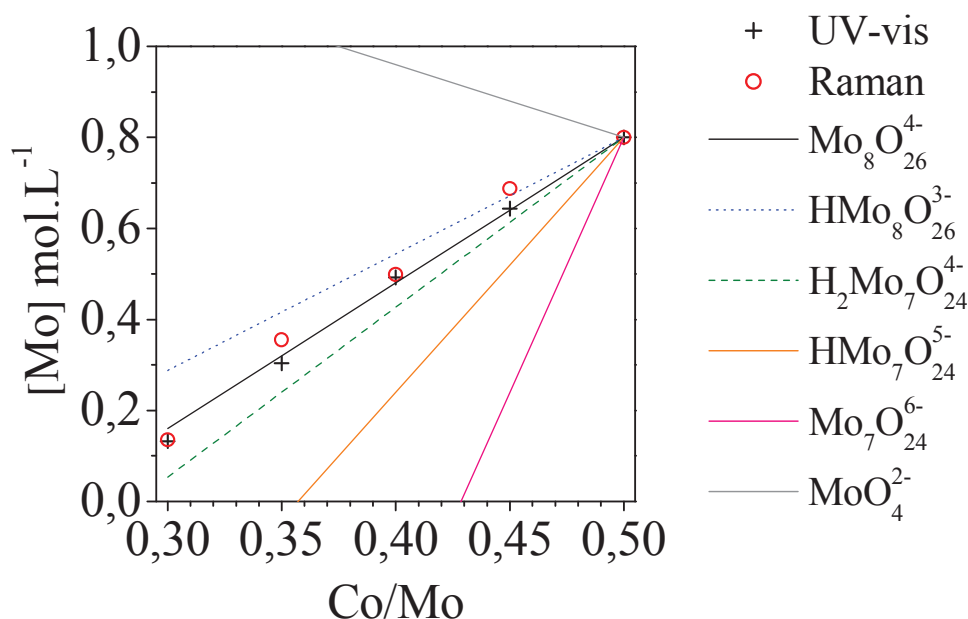


Figure 54 – Comparaison entre les concentrations calculées de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ en considérant que les espèces $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{HMo}_8\text{O}_{26}^{3-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ou MoO_4^{2-} sont coproduites. Les valeurs expérimentales déduites des mesures quantitatives Raman et UV-visible sont données pour comparaison.

Comme les concentrations théoriques de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ concordent très bien avec les concentrations expérimentales (**Figure 53**), nous pouvons en déduire que l'équation chimique écrite plus haut gouverne vraiment la formation de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$: quasiment tous les protons sont consommés pendant la réaction et la quantité de dimère est en fait régie par la quantité de contre-ions Co^{2+} nécessaire à l'électro-neutralité. Comme montré dans la **Figure 53**, la quantité de dimère formée diminue fortement avec le rapport Co/Mo puisque sa concentration en molybdène chute à seulement 0,1 M pour Co/Mo = 0,30 et devrait atteindre 0 pour Co/Mo = 0,25.

3.2 Domaines de stabilité

Les diagrammes de spéciation en fonction du pH déduits à partir des traitements SIMPLISMA des spectres Raman ont été corrigés de l'artefact en prenant en compte les concentrations calculées théoriques de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ pour chaque rapport Co/Mo à partir de la Figure 53 (*Figure 55*).

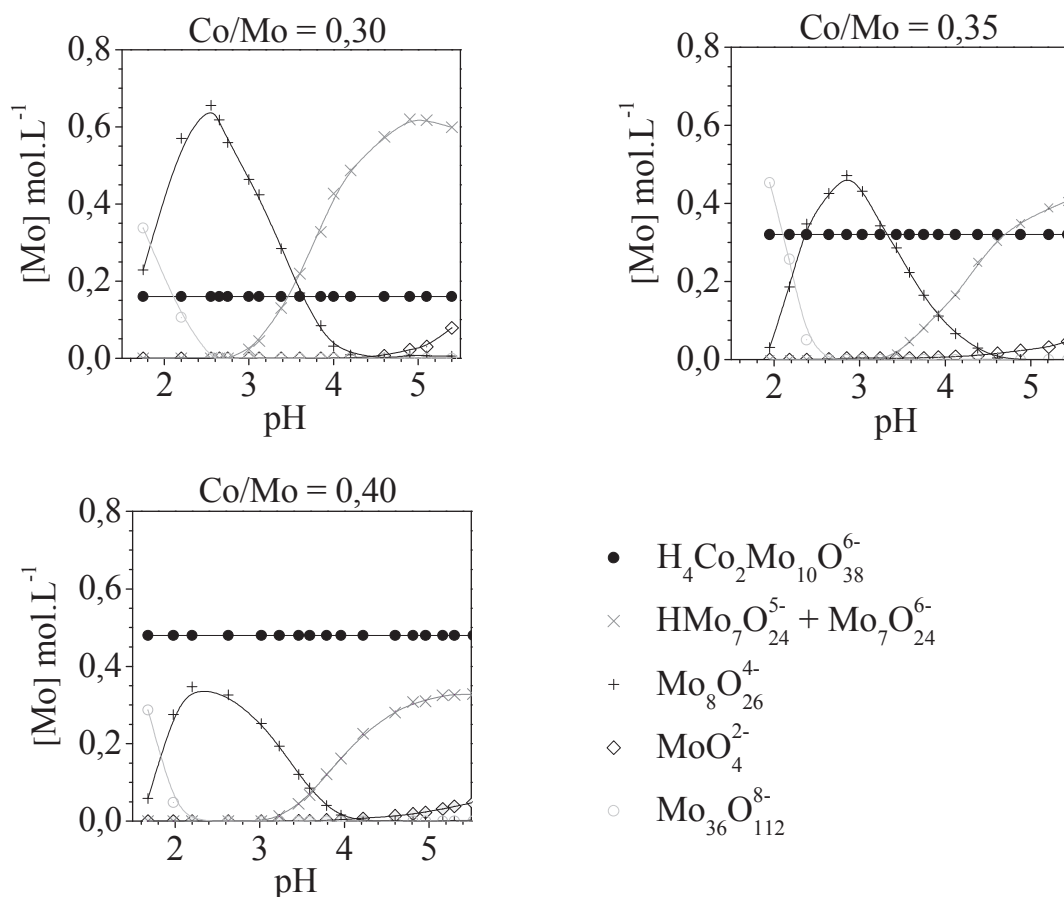


Figure 55 – Spéciations déduites des traitements SIMPLISMA corrigées pour des solutions avec $[\text{Mo}] = 0,8 \text{ M}$ et $\text{Co}/\text{Mo} < 0,5$.

Cette étude a montré que des solutions aqueuses de $(3\text{Co}^{2+}; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ préparées par voie peroxy en utilisant les précurseurs MoO_3 et CoCO_3 , suivie par un traitement hydrothermal, puis soumises à l'ajout de NaOH , HCl , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, ou encore H_2O , sont stables sur une large gamme de pH (1 à 5,5), de concentration en molybdène (0,02 à 0,8 M), et de rapport Co/Mo (0,3 à 0,5).

Quand les solutions sont préparées avec un rapport Co/Mo inférieur à 0,5 il se forme $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ simultanément à $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. Une dilution consécutive de $[\text{Mo}]$ jusqu'à une

concentration de 0,008 M ne change pas la quantité relative de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$, confirmant la grande stabilité du dimère en solution. Même lorsque le pH est modifié, la quantité de dimère reste constante et seuls les anions $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ présents à pH naturel sont remplacés par les isopolymolybdates stables à un pH donné.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé la voie péroxo pour préparer des solutions aqueuses de (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) à partir de MoO_3 et CoCO_3 . Étant donné que les conditions standards mènent à un mélange de monomères $\text{H}_6\text{CoMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et de dimères $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$, le protocole de synthèse a été amélioré en ajoutant un traitement hydrothermal consécutif à 150°C. Ainsi, des solutions pures de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ ont pu être obtenues pour un rapport Co/Mo = 0,5 qui correspond au rapport idéal pour former les dimères d'Anderson.

Quand les solutions sont préparées avec un rapport Co/Mo inférieur, un mélange de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ a été obtenu après traitement hydrothermal, comme cela a pu être mis en évidence par spectroscopie Raman. Il a été démontré que la quantité de dimères formés est déterminée par la quantité de contre-ions Co^{2+} disponibles dans les solutions pour assurer l'électro-neutralité, et donc par la quantité de CoCO_3 ajoutée.

Après leur formation, les hétéropolyanions sont stables dans une large gamme de pH et de concentrations. Cependant, l'ajout de bases comme NaOH ou NH_4OH déstabilise le dimère au-dessus de pH 5,5 pour mener à la formation de MoO_4^{2-} et de précipités. Une modification du rapport Co/Mo ultérieure à la voie de synthèse peroxy ne déstabilise pas les anions $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

Enfin, ce travail sera utile pour rationaliser l'étape d'imprégnation d'alumine gamma par des solutions de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ au cours de laquelle des variations de pH, rapports Co/Mo et concentrations en molybdène dans la porosité de l'alumine peuvent se produire. Ces paramètres peuvent également influencer la maturation ou le séchage en donnant lieu à la formation incontrôlée d'espèces de surface qui peuvent nuire aux activités catalytiques des catalyseurs d'hydrotraitement préparés à partir de précurseurs $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. L'étude détaillée de l'étape d'imprégnation fait l'objet du chapitre IV.

Chapitre IV - Étude des imprégnations de solutions à base d'HPA $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$

Après avoir étudié en détail la formation et la stabilité des solutions (3Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$), nous avons réalisé des imprégnations de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour comprendre les phénomènes mis en jeu lors de cette étape de préparation des catalyseurs d'hydrotraitement.

Ces phénomènes étant beaucoup plus complexes que ceux simulés dans le chapitre précédent, nous avons choisi de travailler en deux étapes afin de récolter le maximum d'informations possibles sur notre système d'étude.

Dans un premier temps, nous avons fait le choix d'étudier des imprégnations à l'équilibre (aussi appelées imprégnations en excès) qui constituent le cas intermédiaire entre la simulation réalisée en solution et l'imprégnation à sec utilisée industriellement. En effet, en plus de la caractérisation des espèces supportées, cette méthode permet d'avoir accès à des données sur la solution en excès telles que son pH, la quantité d'éléments non adsorbés par dosage ICP, qui ne peuvent être obtenues dans le cas d'une imprégnation à sec où toute la solution est entièrement déposée sur le support. Ensuite, en faisant varier la concentration initiale en molybdène, nous avons pu en déduire la quantité d'éléments adsorbés et construire l'isotherme d'adsorption du molybdène et du cobalt sur l'alumine. En mettant en regard ces résultats avec la caractérisation par les spectrométries Raman et UV-visible des espèces déposées sur le support et tout en s'appuyant sur le chapitre précédent, nous pouvons établir les hypothèses de réactions mises en jeu lors de l'étape d'imprégnation.

Dans un second temps, nous avons validé ces hypothèses en effectuant des imprégnations à sec en s'assurant d'être dans des conditions comparables à l'imprégnation à l'équilibre (même densité d'atomes de molybdène par nm^2 , temps de maturation). Enfin, nous avons généralisé ces résultats en étudiant l'impact du rapport Co/Mo et du pH sur la nature des espèces adsorbées sur l'alumine.

1. Imprégnations à l'équilibre (en excès)

1.1 Méthode et préparation des échantillons

Les imprégnations à sec sont utilisées industriellement pour préparer des catalyseurs. Cependant, nous avons recueilli dans un premier temps des données utiles à la compréhension des imprégnations à sec en mettant en œuvre des imprégnations en excès. Ainsi, pour pouvoir mesurer convenablement le pH à l'équilibre et pour pouvoir enregistrer des spectres Raman de bonne qualité tout en restant proche des conditions d'imprégnations à sec, un rapport massique support /solution égal à 1/4 a été adopté avec une gamme de concentration en molybdène variant de 0,05 à 1,6 M pour un rapport Co/Mo = 0,5. Ces variations significatives de concentration permettront de mettre en valeur les interactions entre les solutions d'imprégnation et l'alumine.

Tout d'abord une solution mère de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ de concentration 1,6 M en Mo a été préparée selon la méthode hydrothermale (cf chapitre III). Puis une quantité de nitrate de sodium correspondant à 0,08 M a été ajoutée en tant qu'étalon interne. Les autres solutions ont été préparées par dilution de celle-ci. Le pH a été ajusté à 3,3 (pH naturel de la solution mère) pour toutes les solutions diluées à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Les spectres Raman des solutions initiales présentent toutes la signature de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ avec des bandes Raman caractéristiques à 956, 918, 603, 570, 385, et 355 cm^{-1} , quelle que soit la concentration (**Figure 56**). On rappelle que le pic à 1050 cm^{-1} est dû à l'étalon interne (nitrates).

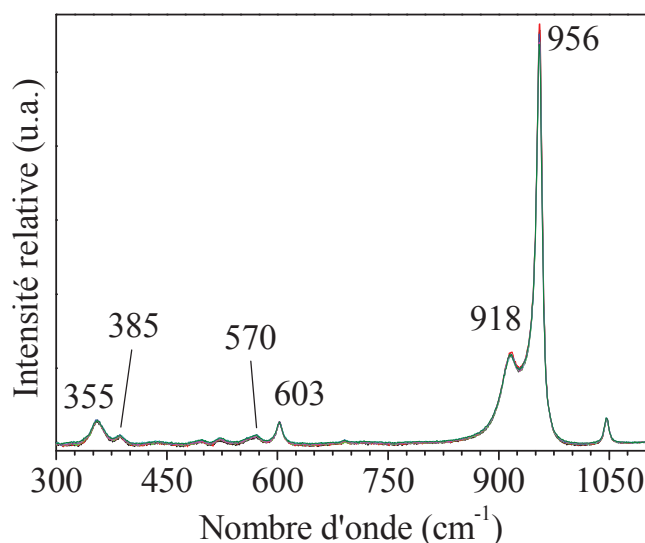


Figure 56 – Spectres Raman normés des solutions initiales de 0,05 à 1,6 M en Mo, pH = 3,3.

Le même constat est valable pour les spectres UV-visible (**Figure 57**) dont l'absorbance de la bande à 605 nm correspondant à Co(III) en environnement octaédrique évolue linéairement avec la concentration en molybdène. Rappelons que Co(III) est uniquement présent dans $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$. L'absorbance à 605 nm reflète donc la présence du dimère d'Anderson, et permet par ailleurs de déterminer sa quantité.

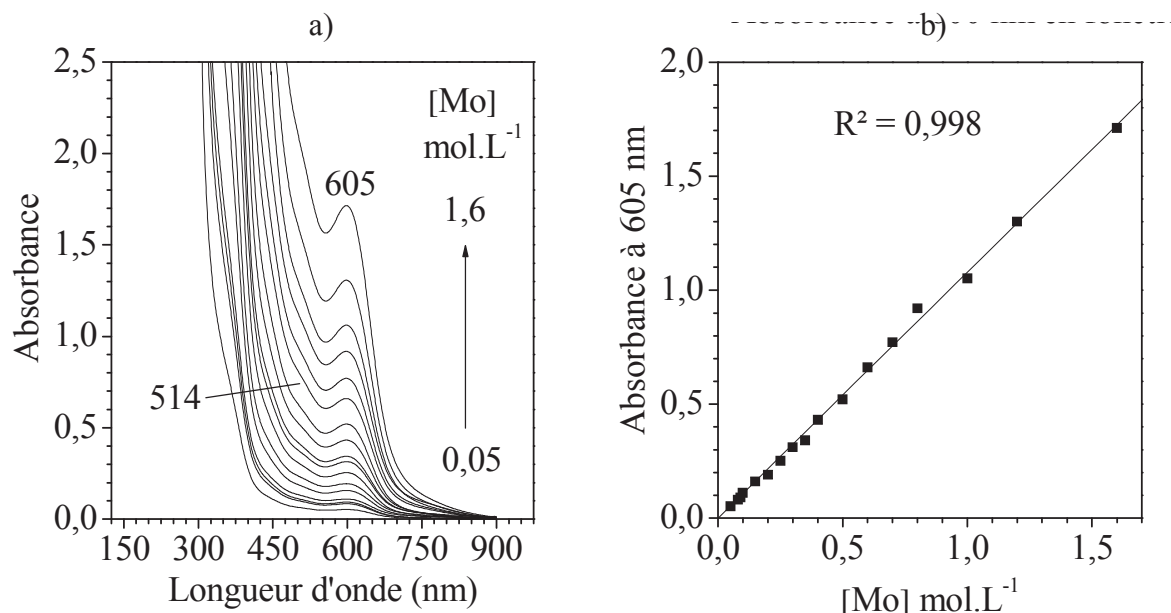


Figure 57 – Spectres UV-visible des solutions initiales à différentes concentrations, pH = 3,3 a). Évolution de l'absorbance de la bande du Co(III) à 605 nm en fonction de [Mo] b).

Ensuite, un temps d'équilibre solution-support a été choisi pour permettre une bonne adsorption des espèces tout en évitant une dissolution trop importante du support. Effectivement, un temps de contact élevé permet à l'alumine de se dissoudre de plus en plus [63],[130]. Un bon compromis a été un temps d'équilibre de 48h.

Ainsi, 8 g des solutions de différentes concentrations en molybdène ont été mis en contact avec 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous forme de poudre. Le système a été maintenu sous agitation pendant 48 h avant d'être filtré sur un fritté (porosité 4). Le filtrat a alors été dosé par ICP afin de déterminer les quantités de cobalt et de molybdène non adsorbées, ainsi que la quantité d'aluminium dissous. Les solides et les filtrats ont été caractérisés par spectroscopies Raman et UV-visible pour identifier les espèces moléculaires présentes. La proportion de nitrate adsorbée est supposée constante en fonction de la concentration en molybdène initiale.

Cette approche a notamment permis de construire l'isotherme d'adsorption du molybdène et du cobalt sur l'alumine γ .

1.2 Isotherme d'adsorption de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ sur $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La **Figure 58a** présente l'isotherme d'adsorption du molybdène et du cobalt sur l'alumine ($285 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), c'est à dire ici la teneur surfacique en Mo et Co adsorbés sur le support en fonction de la concentration en molybdène de la solution $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ initiale. La **Figure 58b** présente la fraction de Mo (ou Co) adsorbé par rapport à la quantité totale de Mo (ou Co) en solution. Les deux isothermes ont la même allure et comportent trois zones distinctes, délimitées par les traits en pointillés, qui seront détaillées plus loin.

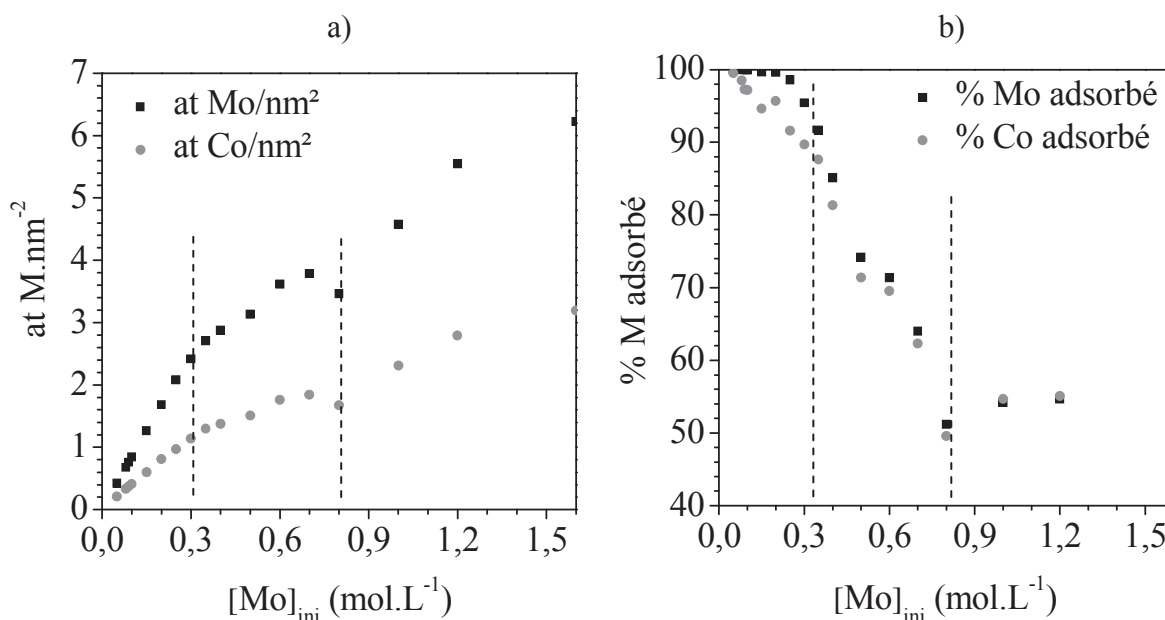


Figure 58 – a) Isotherme d'adsorption de Co et Mo sur l'alumine- γ b) Pourcentage de Co et Mo adsorbés sur l'alumine- γ .

La **Figure 59** présente la variation du pH des filtrats en fonction de la concentration en molybdène de la solution $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ initiale, ainsi que l'évolution de la quantité d'aluminium dissous 48 h après mise en contact de la solution initiale avec le support. Le pourcentage d'aluminium dissous a été déterminé en effectuant le rapport de la quantité d'aluminium (masse) dans le filtrat sur la quantité d'aluminium (masse) contenu dans l'alumine mise en jeu dans les expériences.

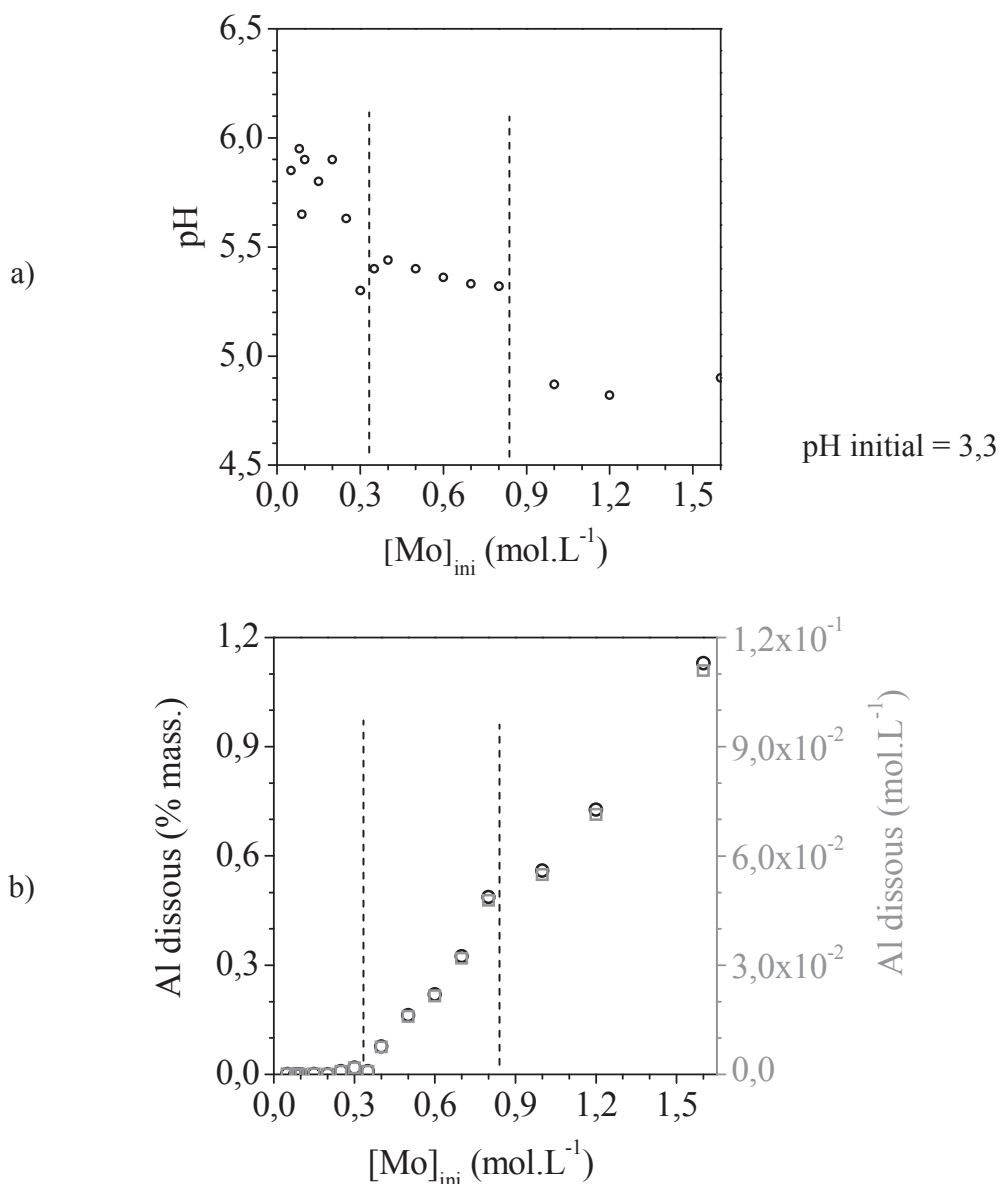


Figure 59 – a) Évolution du pH des filtrats, b) Pourcentage d'aluminium dissous dans le filtrat.

Nous allons maintenant interpréter ces résultats en détail, pour chacune des trois zones identifiées sur l'isotherme.

1.2.1 Isotherme aux faibles concentrations ($[Mo]_{ini} < 0,3 M$)

Une première partie correspond à l'adsorption totale du molybdène (quasi totale du cobalt – plus de 90 %) sur l'alumine, jusqu'à $[Mo]_{ini} = 0,25 M$ (**Figure 58b**). Le pH 3,3 des solutions à faible concentration en Mo a augmenté jusqu'à 6 après contact avec l'alumine (**Figure 59a**) qui ne se dissous pas (**Figure 59b**). Si l'on se réfère à l'étude en solution

réalisée dans le chapitre précédent on s'attend à ce que le dimère d'Anderson ne soit jamais conservé dans cette zone.

Caractérisations des filtrats ($[Mo]_{ini} < 0,3 M$)

La **Figure 60** montre les résultats ICP des quantités élémentaires en Mo et Co des filtrats en fonction de la concentration initiale des solutions en molybdène. Même si les taux d'adsorption des deux éléments sont élevés (**Figure 58b**), nous remarquons qu'il y a une adsorption préférentielle du molybdène puisqu'il reste plus de cobalt dans le filtrat. Ceci s'explique par la nature des espèces ioniques : cationiques pour le cobalt et anioniques pour le molybdène. Le pH des solutions (3,3) étant inférieur au pH du point isoélectrique de l'alumine (~8), la surface de l'alumine est globalement chargée positivement et donc les anions ont tendance à s'adsorber plus que les cations.

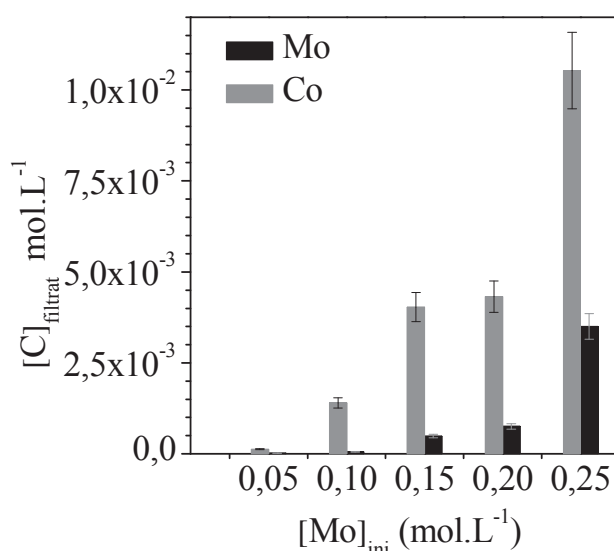


Figure 60 – Résultats ICP des quantités de Co et Mo dans les filtrats.

La **Figure 61** présente les spectres Raman des filtrats récupérés en fonction de la concentration initiale en molybdène de la solution d'imprégnation ($3 Co^{2+}$; $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$) pour $[Mo]_{ini} < 0,3 M$. Tout d'abord, la très faible concentration des éléments dans le filtrat nous place aux limites de détection de la spectroscopie Raman. De plus, la contribution de la cellule d'analyse devient alors non négligeable aux faibles nombres d'ondes. Ainsi, les spectres Raman se sont révélés être exploitables uniquement au-dessus de 800 cm^{-1} .

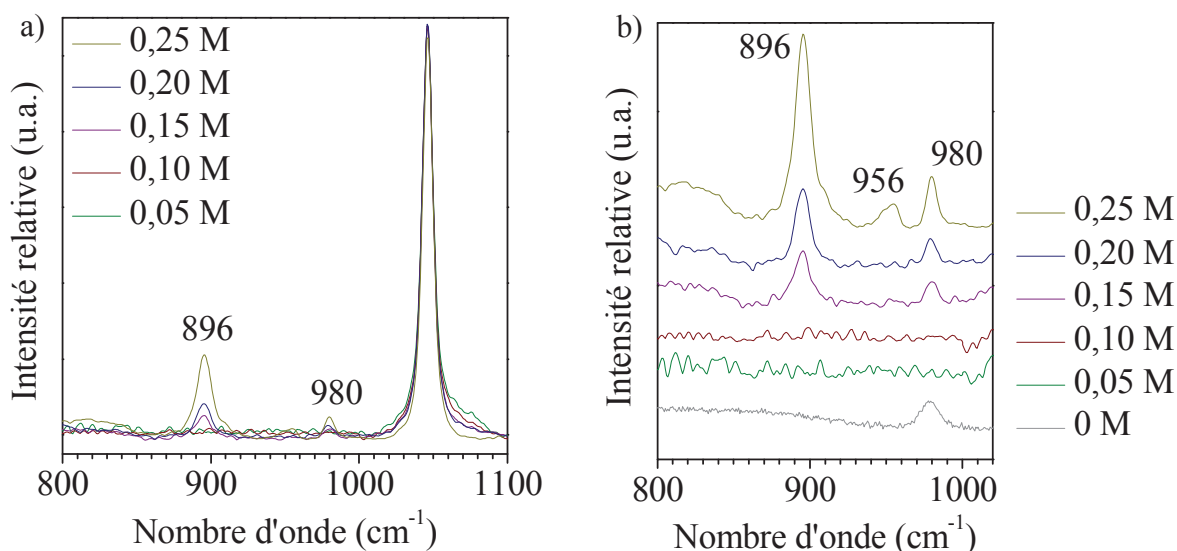
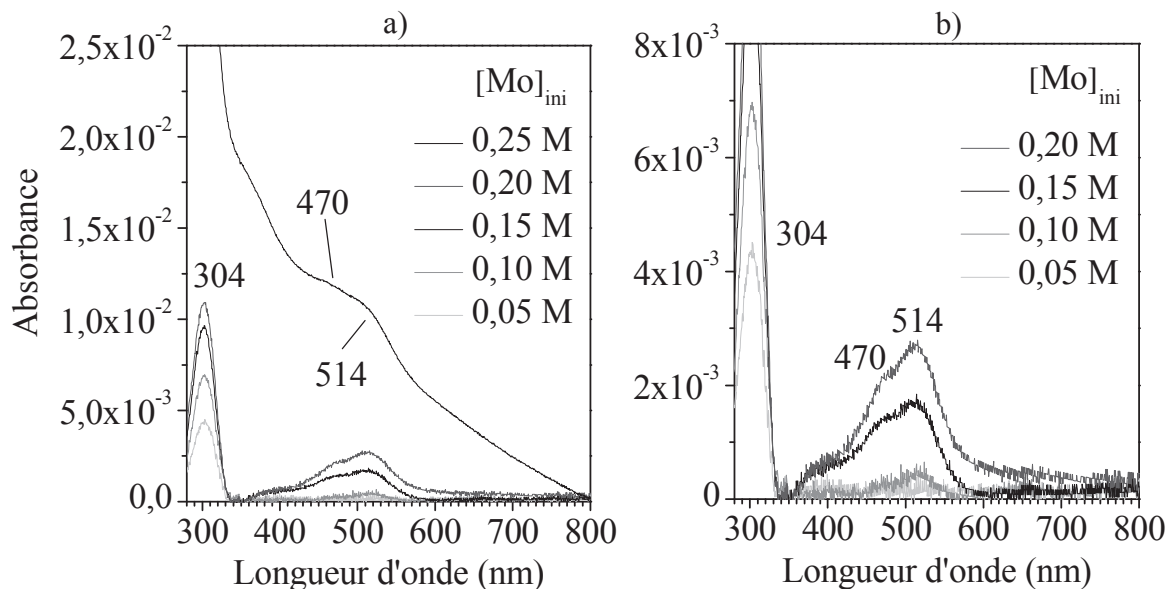


Figure 61 – Spectres Raman des filtrats pour $[Mo]_{ini} < 0,3 M$ – normalisés a), zoom b).

Pour des concentrations en molybdène $[Mo]_{ini} \leq 0,1 M$, seule la bande de l'étalon interne NO_3^- est observée. Ceci confirme que tout le molybdène a été adsorbé sur l'alumine. Puis à partir de $0,1 M$, seule la bande caractéristique de MoO_4^{2-} à 896 cm^{-1} commence à apparaître dans le filtrat en augmentant avec la concentration en molybdène initiale. Enfin, à $0,25 M$ un infime signal à 956 cm^{-1} suggère un début d'apparition du dimère dans le filtrat. Nous pouvons également remarquer un signal à 980 cm^{-1} attribué aux particules d'alumine résiduelles non filtrées. Leur quantité est négligeable puisque la présence d'aluminium n'a pas été détectée par ICP pour des concentrations initiales en molybdène inférieures à $0,30 M$ (**Figure 59b**).

Sur les analyses par spectroscopie UV-visible de ces mêmes filtrats (**Figure 62**), seules les bandes à 514 , 470 et 304 nm caractéristiques de Co^{2+} en environnement octaédrique ont été observées, mais leur intensité restait très faible. Cela confirme l'absence du dimère d'Anderson et est cohérent avec les taux élevés d'adsorption (**Figure 58b**). Par ailleurs, à $0,25 M$, on commence à voir l'apparition de la bande de transfert de charge du molybdène (300 nm).


 Figure 62 – Spectres UV-visible a) des filtrats pour $[Mo]_{ini} < 0,3 M$, et b) zoom selon y.

Le **Tableau 14** regroupe les résultats des concentrations de Co(II) déterminées à partir de l'aire de la bande à 514 nm en UV-visible (d'après l'étalonnage du Co(II) reporté en **annexe 4**), ainsi que les résultats ICP. Cette technique permet uniquement d'accéder à la quantité de cobalt élémentaire. Cependant, d'après les spectres UV-visible, seul le Co(II) est présent, ce qui permet une comparaison directe entre les deux techniques.

 Tableau 14 – Quantité de Co(II) déterminée par UV-visible et ICP aux faibles concentrations en molybdène $[Mo]_{ini} < 0,3 M$.

$[Mo]_{ini}$ mol.L ⁻¹	$[Co(II)]_{ini}$ mol.L ⁻¹	$[Co(II)]_{filtrat}$ mol.L ⁻¹	
		UV-visible	ICP
0,25	$75 \cdot 10^{-3}$	$25,0 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$11,0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
0,20	$60 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$
0,15	$45 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$
0,10	$30 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
0,05	$15 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \cdot 10^{-3} \pm 0,01 \cdot 10^{-3}$

Une bonne concordance entre les deux méthodes est observée, exception faite de la valeur pour laquelle $[Mo]_{ini} = 0,25 M$ où l'apparition de la bande UV intense de transfert de charge des molybdates (~ 300 nm) interfère avec l'absorbance de la bande à 514 nm de Co(II).

Caractérisations de l'alumine imprégnée à l'équilibre ($[Mo]_{ini} < 0,3 M$)

La **Figure 63** présente les spectres Raman normalisés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution d'imprégnation (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$).

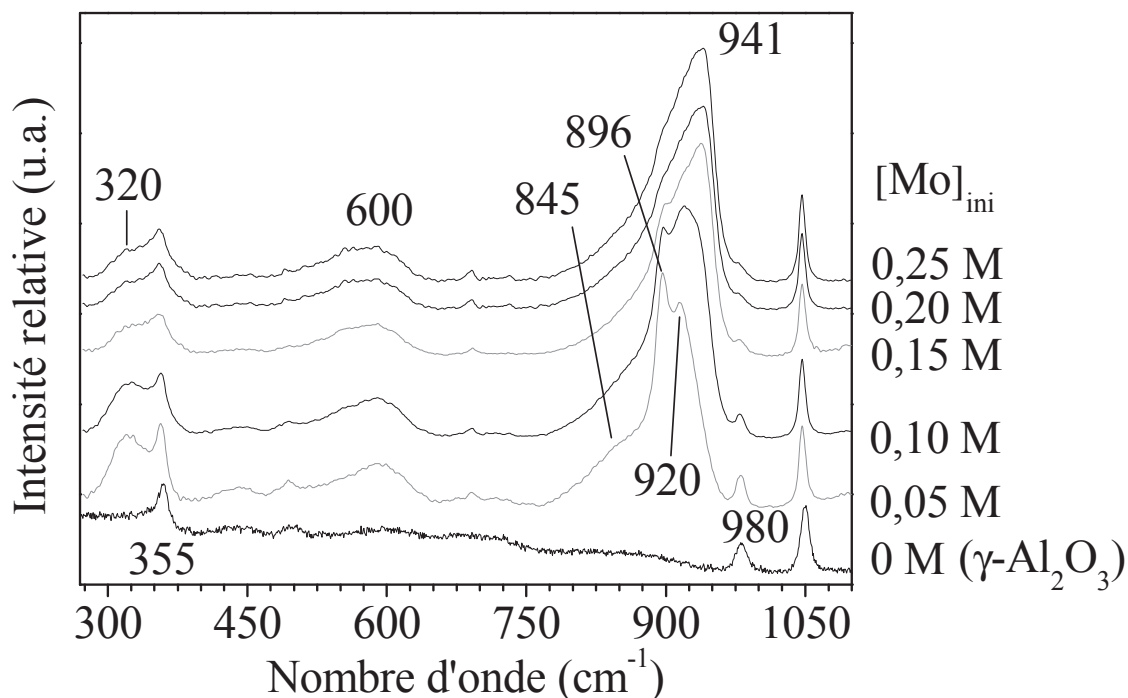


Figure 63 – Spectres Raman normalisés de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour $[Mo]_{ini} < 0,3 M$.

Tout comme dans le cas des filtrats, les raies caractéristiques du dimère ne sont pas observées. Les bandes à 896, 845 et 320 cm^{-1} sont attribuées à MoO_4^{2-} en interaction électrostatique (faible) avec le support et la bande à 920 cm^{-1} à MoO_4 en interaction covalente (forte) avec l'alumine. Lorsque $[Mo]_{ini}$ augmente, une bande large apparaît vers 941 cm^{-1} qui a été attribuée à des espèces $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en interaction coulombienne avec le support.

La bande Raman à 980 cm^{-1} de faible intensité a été attribuée à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, d'après le spectre brut du support (0 M, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pure). L'intensité relative de ce signal diminue quand la concentration en molybdène augmente, traduisant le recouvrement de l'alumine par les espèces de la solution d'imprégnation. Par ailleurs, la bande de très faible intensité à 690 cm^{-1} est la bande principale de particules de Co_3O_4 ^[131] présentes en tant qu'impuretés insolubles dans le carbonate de cobalt utilisé lors de la synthèse des solutions, que l'on retrouve donc sur le support après imprégnation.

De plus, les spectres Raman des solides présentent également un massif large autour de 600 cm^{-1} qui ne peut pas être dû au dimère d'Anderson puisque ce dernier est absent. Ce massif a été attribué à des vibrations $\nu(\text{Co-O})$ et $\nu(\text{Co-O-Al})$ traduisant la présence d'une phase dispersée de cobalt(II) en interaction avec l'alumine^{[132]-[134]}. La présence d'hydroxydes $\text{Co}(\text{OH})_2$ et CoOOH semble exclue car ces composés donnent des raies à 430 , $520\text{-}530$, 570 cm^{-1} et à 500 , 572 , 640 , $680\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ respectivement^{[135],[136],[137]}.

La **Figure 64** représente l'évolution de l'intensité de la bande Raman à 600 cm^{-1} (espèces Co dispersées) par rapport à celle à 1047 cm^{-1} (étalon interne) en fonction de $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$. Ce paramètre est constant ce qui permet de conclure qu'il y a de plus en plus de Co(II) en interaction avec l'alumine. En effet, comme la quantité d'étalon interne ajoutée est proportionnelle à la quantité de Mo, l'intensité de la bande à 1047 cm^{-1} augmente également avec la concentration en molybdène. Or comme le rapport des intensités I_{600}/I_{1047} est constant d'après la Figure 64, cela signifie que le Co(II) en interaction avec l'alumine augmente de manière linéaire.

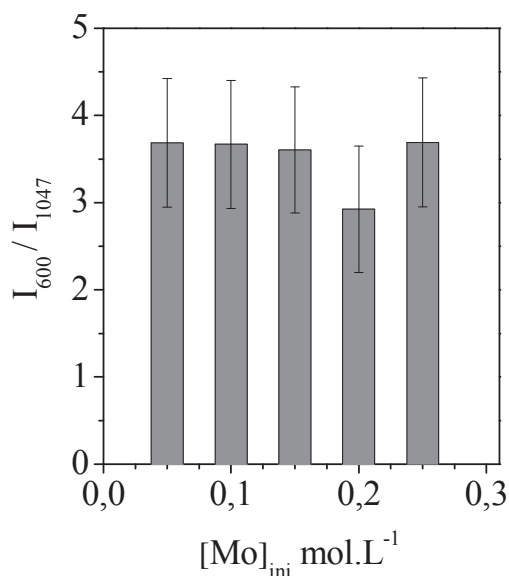


Figure 64 – Rapport d'intensité I_{600}/I_{1047} des bandes Raman à 600 et 1047 cm^{-1} de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour $[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,30\text{ M}$.

Cela est confirmé par les spectres UV-visible de l'alumine imprégnée (**Figure 65a**) qui nous renseignent ici sur l'environnement du cobalt(II) car le Co(III) du dimère n'est pas présent dans cette première partie de l'isotherme.

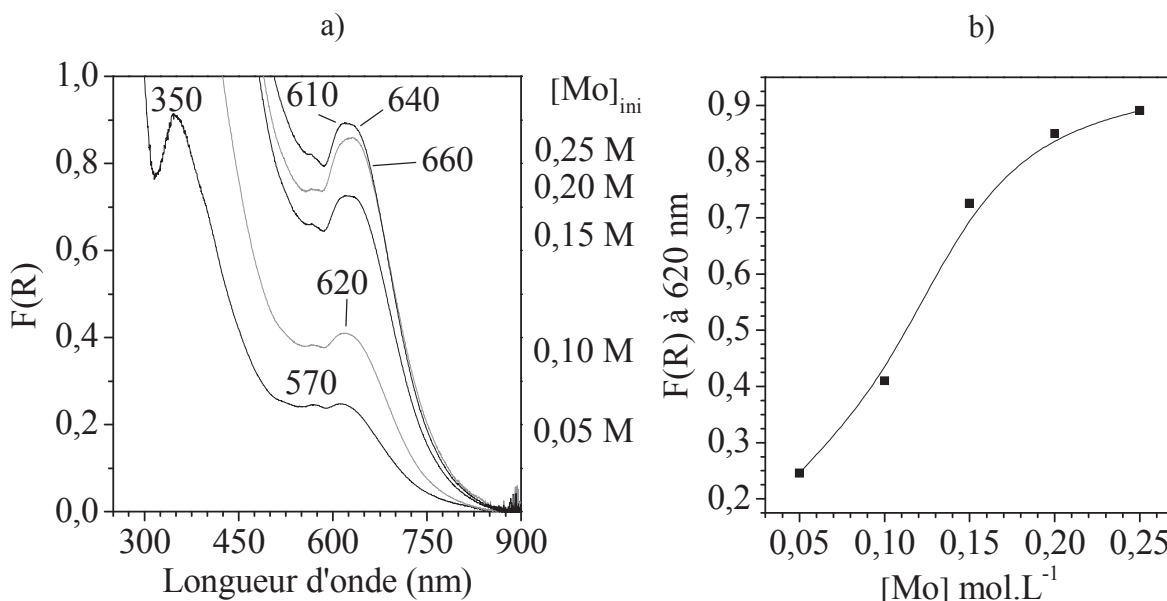


Figure 65 – a) Spectres UV-visible de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour $[Mo]_{ini} < 0,30$ M. La bande à 350 nm est un artefact dû au changement de filtre du spectromètre, b) Evolution de $F(R)$ à 620 nm en fonction de $[Mo]_{ini}$.

Nous observons des bandes vers 570, 610-620, 640, 660 nm qui ont été attribuées aux transitions ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ des cations Co(II) en environnement tétraédrique^[65]. Ces cations occupent probablement les sites interstitiels cationiques présents dans l'alumine^[65]. Les bandes à 485 et 515 nm des cations Co(II) en environnement octaédrique peuvent difficilement être observées en raison de l'importance de la bande de transfert de charge du molybdène. Ainsi, leur présence ne peut être exclue. Il faut avoir à l'esprit que les coefficients d'extinctions des espèces en environnement tétraédrique sont plus élevés d'environ deux ordres de grandeur que celles en environnement octaédrique^[65] ce qui rend l'observation des premières beaucoup plus aisée. Ainsi, l'évolution de l'intensité de $F(R)$ du signal à 620 nm en fonction de la concentration initiale est représentée sur la **Figure 65b**. Il apparaît que la quantité de Co(II) tétraédrique augmente avec la concentration jusqu'à 0,15 M en Mo, puis cette augmentation ralentit, traduisant la présence de cobalt sous une autre forme qui pourrait être du Co(II) en environnement octaédrique, ou la saturation de la surface de l'alumine.

Phénomènes physico-chimiques mis en jeu

Ainsi, les résultats des spectroscopies Raman et UV-visible sont complémentaires et cohérents avec les résultats du chapitre précédent. Au final, dans cette première zone de l'isotherme, il apparaît clairement que la décomposition du dimère en monomolybdates MoO_4^{2-} et en cobalt Co^{2+} est totale. La **Figure 66** montre de façon visuelle cette décomposition.

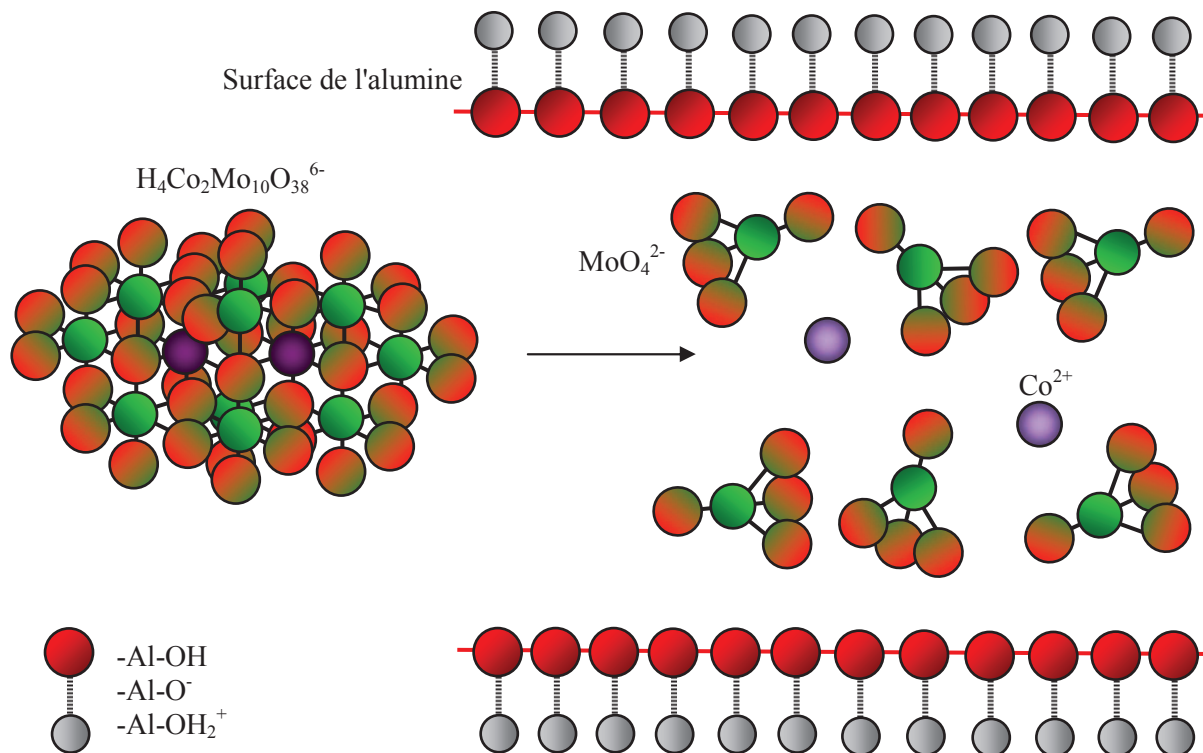
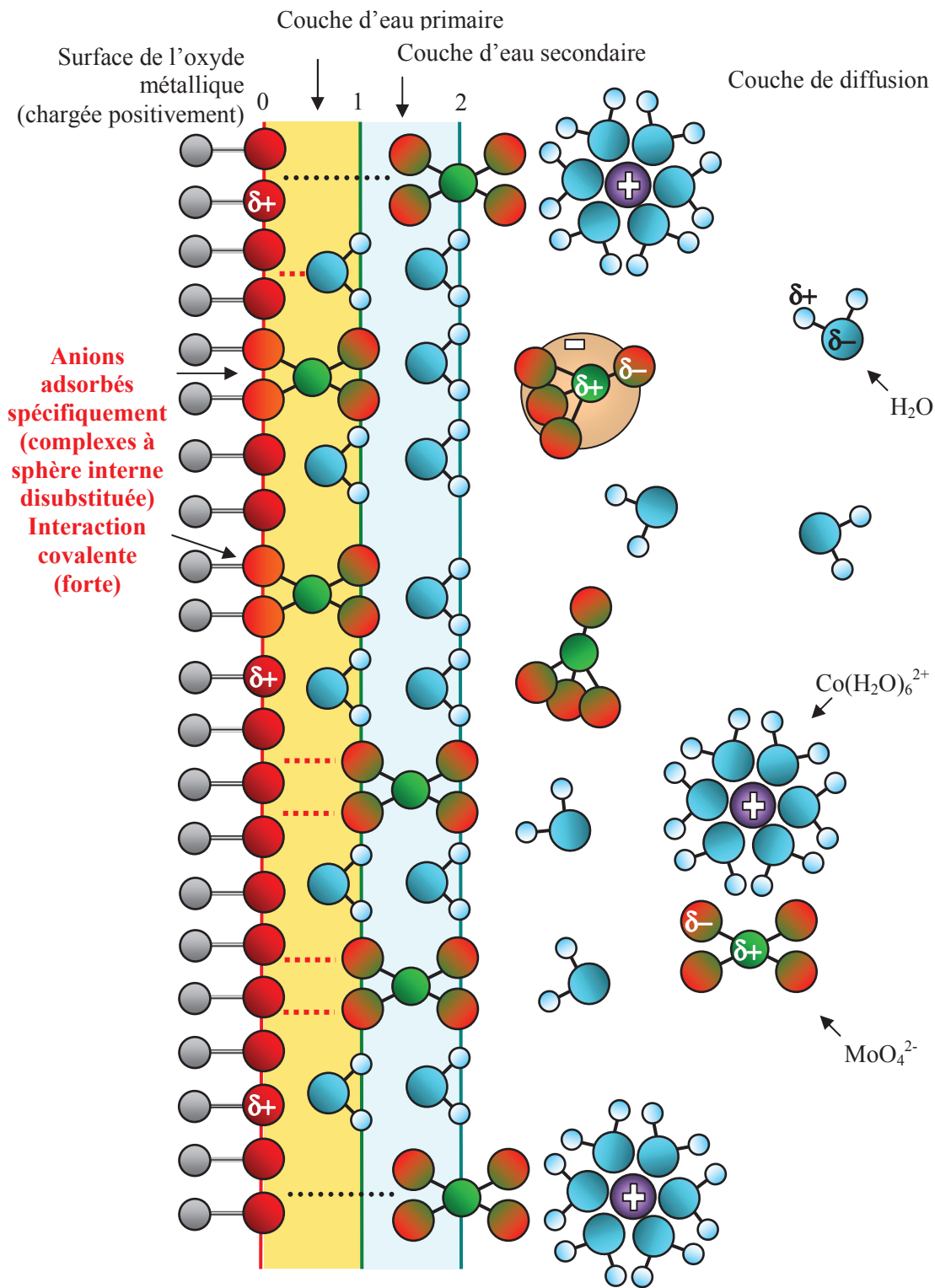


Figure 66 – Représentation de la décomposition du dimère d'Anderson se produisant lors de l'imprégnation de l'alumine à l'équilibre pour $[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,3 \text{ M}$.

Il s'ensuit alors l'adsorption des espèces créées. Concentrons-nous sur le molybdène dans un premier temps. Selon le modèle "Trois Plans" décrit dans le chapitre I (**Figure 67**), le monomolybdate s'adsorbe préférentiellement par rapport au cobalt puisque la surface de l'alumine est chargée positivement (le pH 3,3 des solutions initiales étant inférieur au $\text{pH}_{\text{PCN}} \sim 8$ de l'alumine). Le monomolybdate forme donc des complexes de surface à sphère interne di-substitués avec l'alumine ^[77], qui sont visibles grâce à leur bande Raman à 920 cm^{-1} . Le monomolybdate développe également des liaisons hydrogène ainsi que des interactions purement électrostatiques avec la surface ^{[77],[79]} ce qui se traduit par la présence de la bande Raman à 896 cm^{-1} .



..... interaction électrostatique (faible) type paire d'ions

----- liaison hydrogène

Figure 67 – Représentation des phénomènes se produisant lors de l'imprégnation de l'alumine à l'équilibre pour $[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,3 \text{ M}$ – Cas du molybdène.

Lorsque la concentration en Mo atteint 0,15 M, les ions MoO_4^{2-} s'accumulent à la surface et permettent la formation en quantités importantes d'ions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ adsorbées sur l'alumine par interaction électrostatique et liaisons hydrogène [77],[79], ce qui génère également une diminution du pH à la surface dans les pores (**Figure 69**).

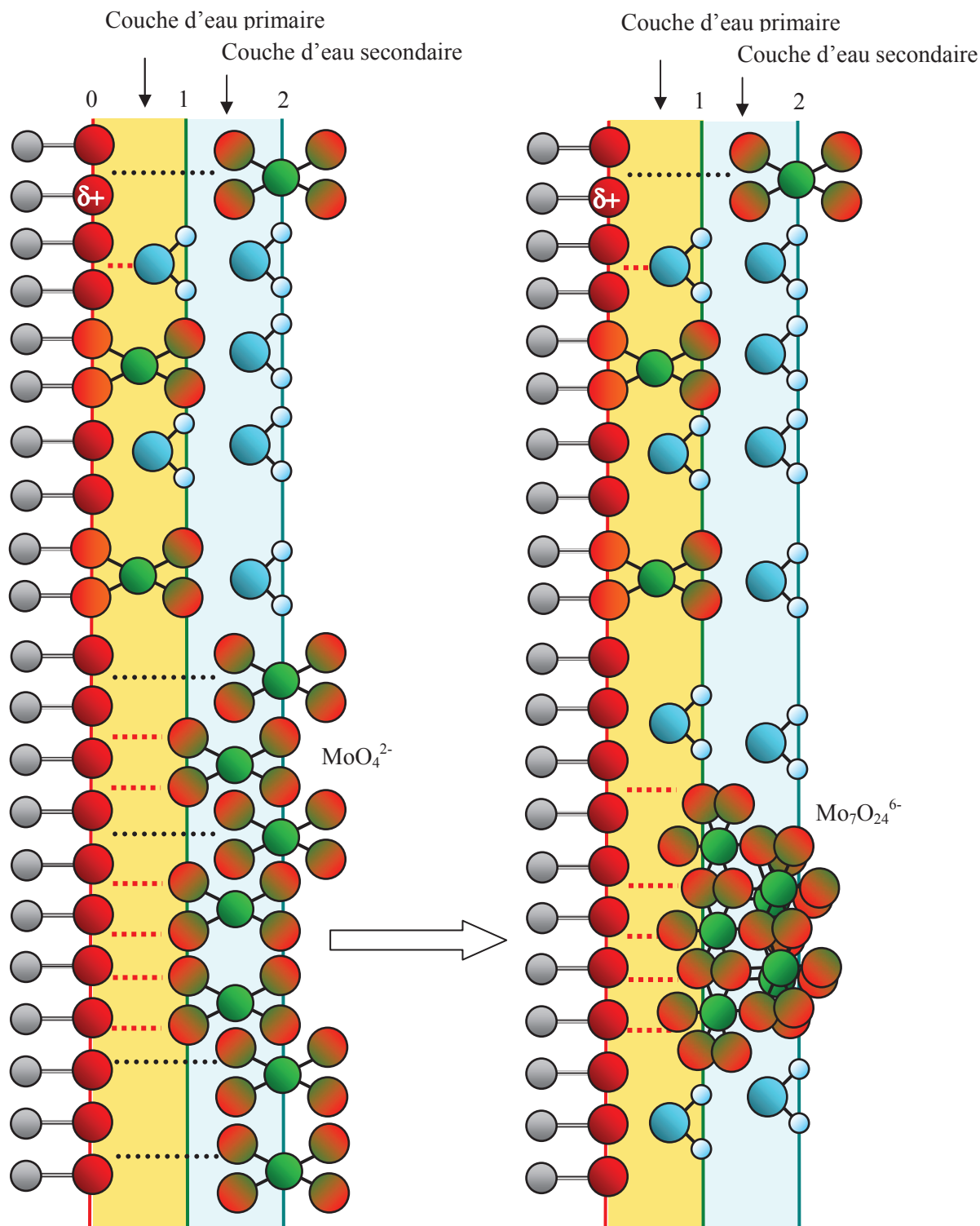


Figure 68 – Condensation en heptamolybdates des molybdates accumulés en surface.

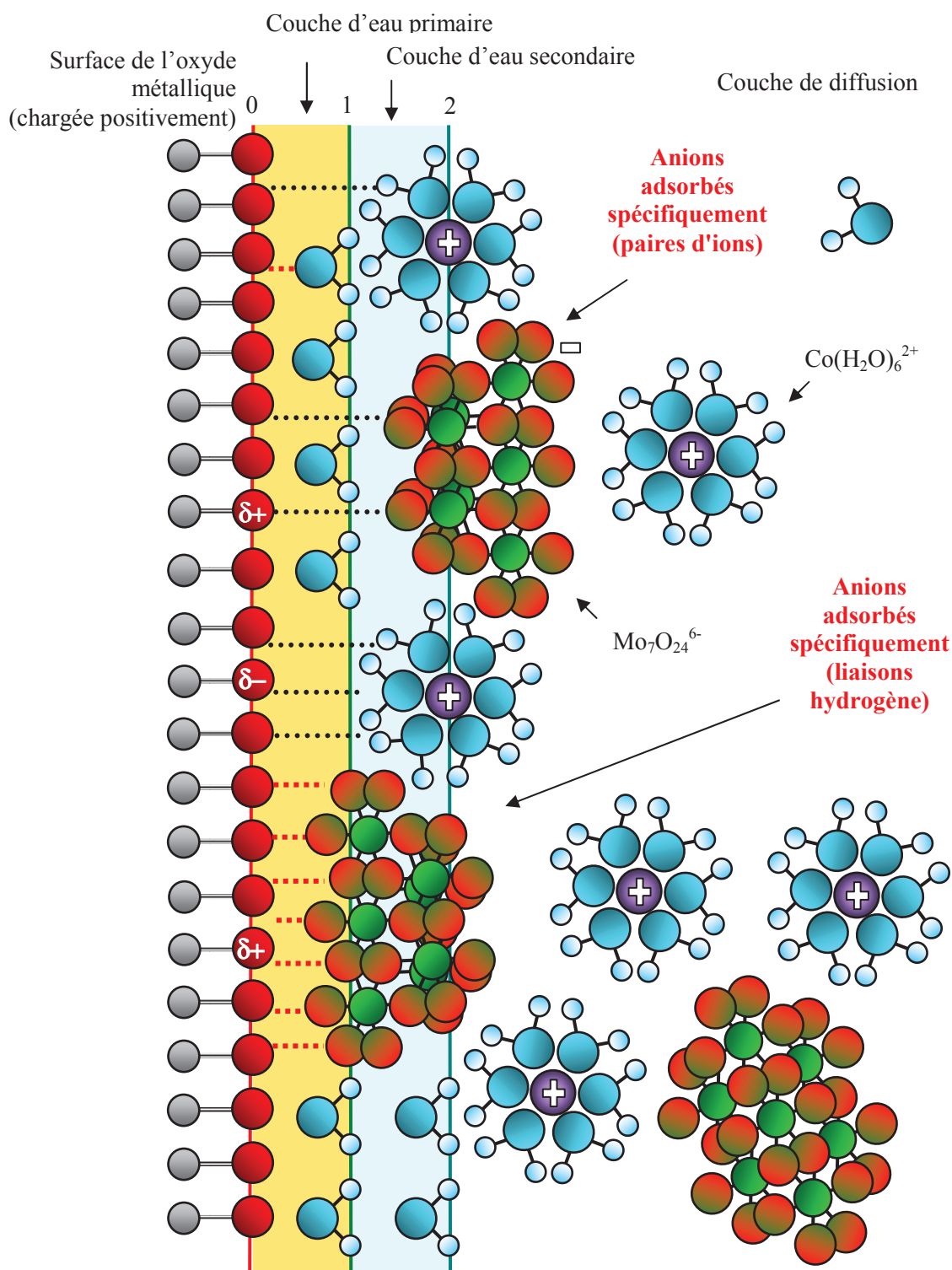


Figure 69 – Représentation des phénomènes se produisant lors de l'imprégnation de l'alumine à l'équilibre pour $[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,3 \text{ M}$ - suite.

Ces adsorptions ont pour effet la diminution de sites de surface libres qui ne peuvent plus tamponner le filtrat dont le pH passe d'environ 5,9 quand $[\text{Mo}]_{\text{ini}} = 0,15 \text{ M}$ à 5,3 quand $[\text{Mo}]_{\text{ini}} = 0,30 \text{ M}$ (**Figure 59a**). En effet, parmi les sites OH acides, neutres, et basiques, seuls les derniers peuvent capter des protons et la nature des espèces du filtrat va être modifiée pour ce domaine de pH et des concentrations de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en molybdène en solution (**Figure 60b**). Ainsi, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ n'est pas stable (comme le montre le diagramme de spéciation théorique du molybdène en solution (**Figure 70**)), et seuls les ions MoO_4^{2-} sont observés sur les spectres Raman des filtrats (**Figure 61**).

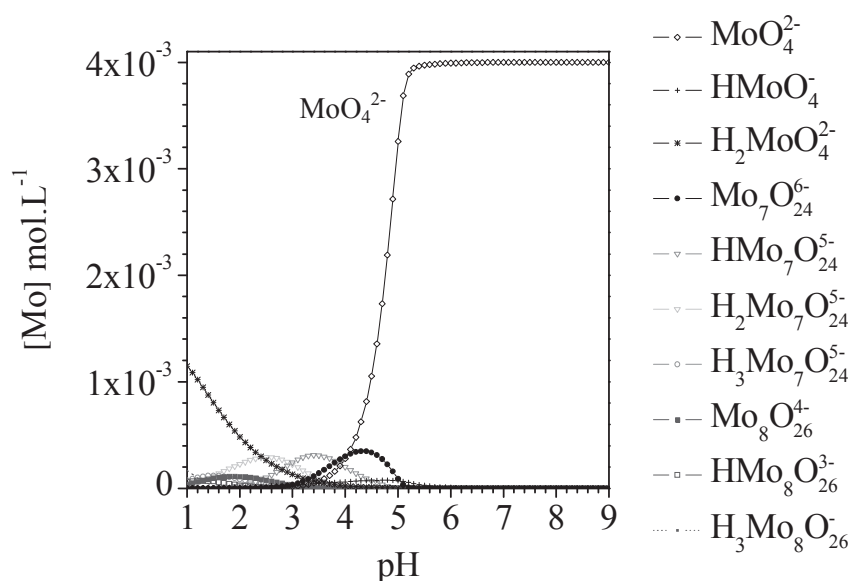


Figure 70 – Spéciation théorique du molybdène en fonction du pH pour $[\text{Mo}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Concentrons-nous maintenant sur le cobalt. Nous avons vu que le molybdène est préférentiellement adsorbé puisque la surface de l'alumine est initialement chargée positivement et les espèces à base de molybdène sont anioniques. Donc, lorsque le molybdène s'adsorbe, cela tend à neutraliser la surface en créant des zones localement chargées neutres ou négativement. Grâce à cela, le cobalt peut plus facilement s'adsorber à son tour (massif Raman à 600 cm^{-1}) et créer des complexes de surface à sphère interne mono- et disubstituées avec l'alumine^[82]. Ce phénomène physico-chimique est résumé sur la **Figure 71**, où pour plus de clarté nous n'avons pas représenté les espèces molybdates (cf **Figure 67** et **Figure 69**). D'après les spectres UV-visible, le cobalt aura tout d'abord tendance à s'adsorber sur les défauts tétraédriques de l'alumine gamma (bandes à 570, 610-620, 640-660 nm, **Figure 65a**), puis éventuellement sur les sites octaédriques. Lorsque les quantités élémentaires des solutions initiales augmentent, nous avons vu que l'heptamolybdate commence à se former. Cette espèce étant un anion très chargé ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$),

son adsorption avec la surface ne peut pas mener à un système complètement neutralisé. Ainsi, l'heptamolybdate conservera des contre-ions de cobalt qui se trouvent alors assez proche de la surface pour s'y adsorber par liaisons hydrogène et électrostatiquement^[82].

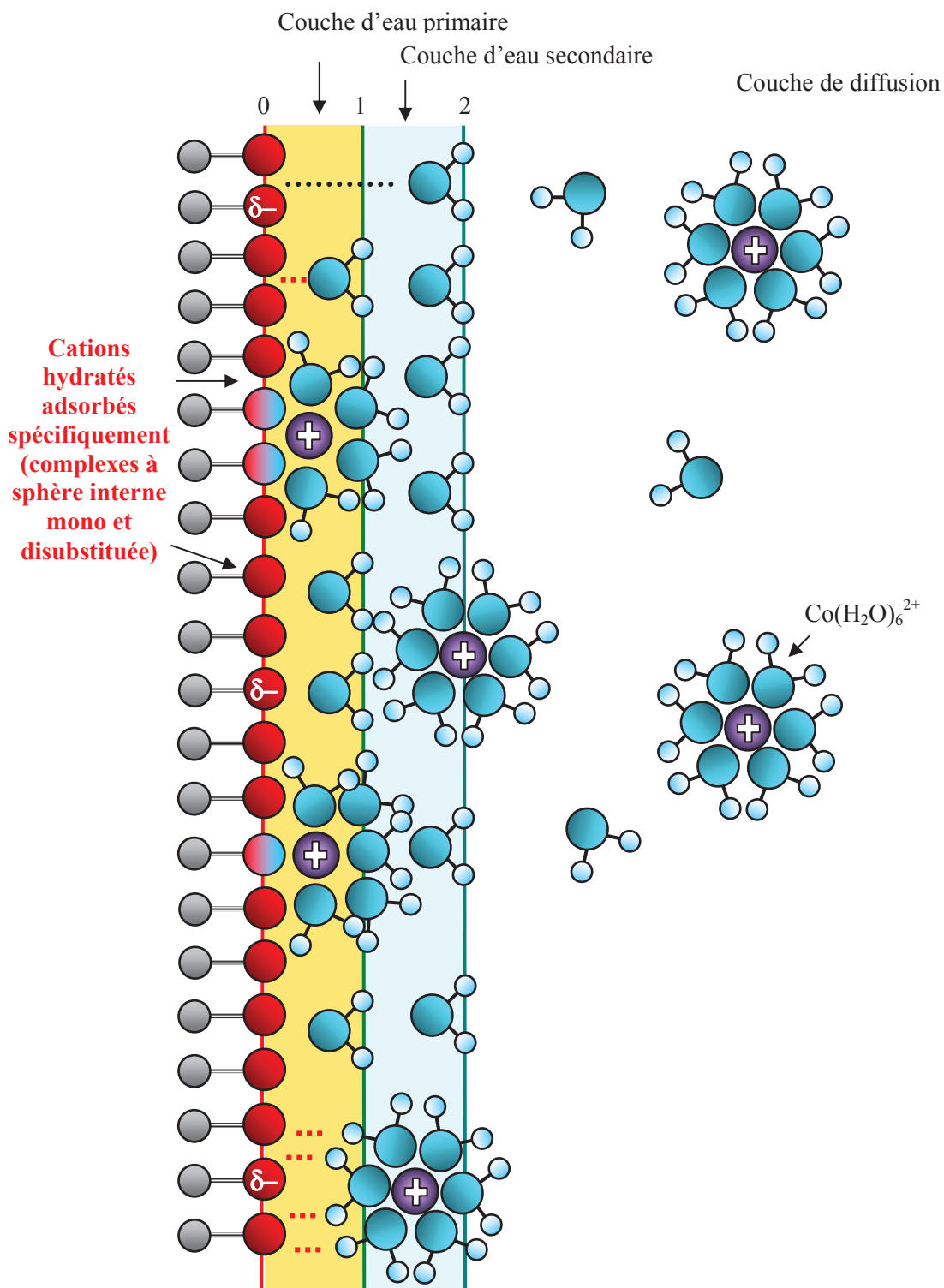


Figure 71 – Représentation des phénomènes se produisant lors de l'imprégnation de l'alumine à l'équilibre pour $[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,30 \text{ M}$ – Cas du cobalt.

1.2.2 Isotherme aux concentrations intermédiaires ($0,3 \text{ M} < [\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,8 \text{ M}$)

La deuxième zone caractéristique de l'isotherme couvre des concentrations en molybdène initiales de 0,3 M jusqu'à 0,8 M. Le pH des filtrats diminue alors très légèrement de 5,4 à 5,3 (**Figure 59a**) et atteint alors des valeurs pour lesquelles le dimère d'Anderson est instable (chapitre III – étude des solutions). Quant à la quantité d'aluminium dissous, elle augmente linéairement avec la concentration initiale en molybdène pour atteindre 0,5 % à 0,8M en Mo (**Figure 59b**).

Caractérisation des filtrats ($0,3 \text{ M} < [\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,8 \text{ M}$)

La **Figure 72** présente les spectres Raman des filtrats en fonction de la concentration initiale en molybdène. Lorsque cette dernière est de 0,3 M, MoO_4^{2-} (896 cm^{-1}) est toujours présent dans le filtrat mais n'est plus majoritaire. En effet, les bandes Raman du dimère (956 cm^{-1}) et de l'heptamolybdate (épaulement $940\text{-}943 \text{ cm}^{-1}$) sont également observées. Lorsque $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$ augmente, la bande à 896 cm^{-1} de MoO_4^{2-} disparaît et l'épaulement à 943 cm^{-1} de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ devient très faible. Pour une concentration initiale de 0,8 M, le spectre Raman du filtrat est très proche de celui du dimère.

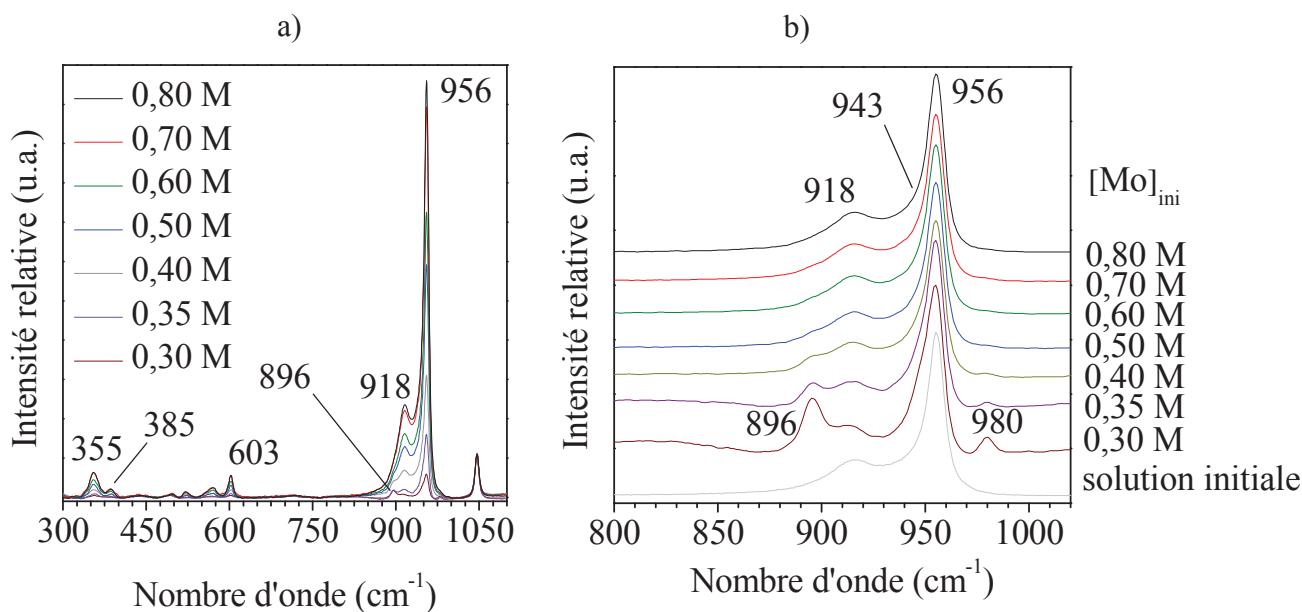


Figure 72 – a) Spectres Raman des filtrats pour des concentrations initiales en $[\text{Mo}]$ comprises entre 0,3 et 0,8M – normalisés, b) zoom entre 800 et 1020 cm^{-1} .

L'ICP nous indique la présence d'aluminium dans les filtrats (**Figure 59b**). Même si la totalité de cet aluminium se retrouvait dans le filtrat sous la forme $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ qui répond bien par spectroscopie Raman, il serait difficile de le détecter car sa concentration serait beaucoup plus faible (environ dix fois) que celle de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$, d'autant plus que les positions de leurs bandes sont proches.

Afin de confirmer que la formation d' $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ est négligeable, nous avons zoomé (**Figure 73a**) sur la zone des spectres Raman autour de 600 cm^{-1} pour reporter sur la **Figure 73b** l'évolution du rapport d'intensité des bandes à 603 cm^{-1} (bande propre au dimère) et à 570 cm^{-1} (bande commune au dimère et à $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$). D'après l'augmentation de la quantité d'aluminium dissous déterminée par ICP en fonction de la concentration en molybdène initiale (**Figure 59**), le rapport I_{603}/I_{570} devrait donc diminuer dans le même temps. Or, la constance de ce rapport nous indique que la probable formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ a lieu dans des quantités négligeables.

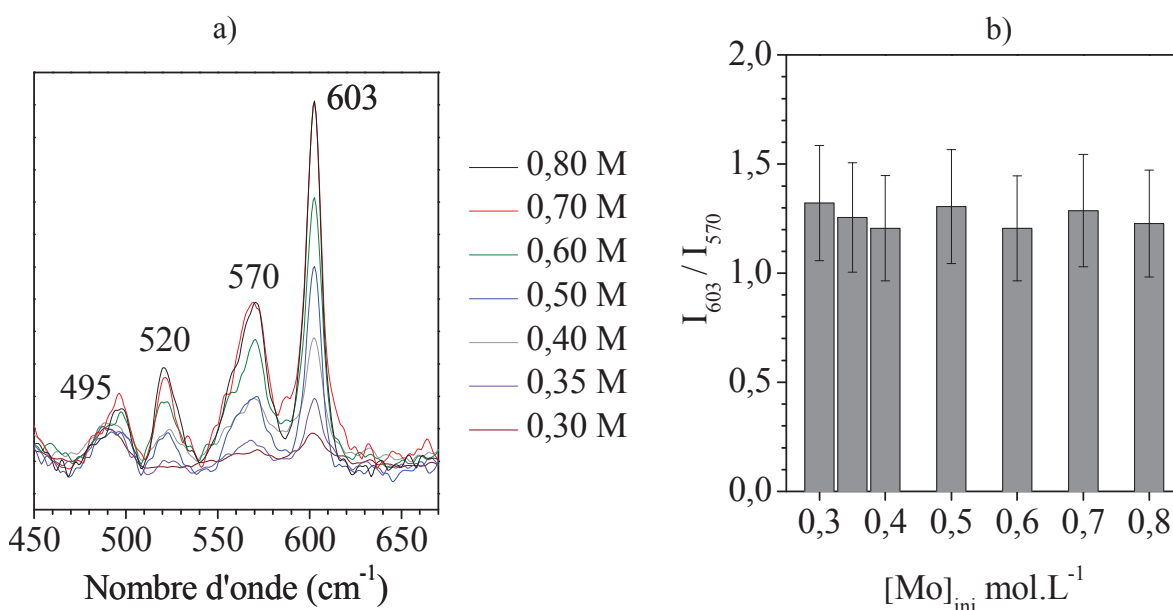


Figure 73 – a) Zoom des spectres Raman non normalisés des filtrats pour des concentrations initiales en $[\text{Mo}]$ comprises entre 0,3 et 0,8M, b) Evolution du rapport des aires intégrées des bandes Raman à 603 cm^{-1} (dimère) et 570 cm^{-1} (dimère + aluminomolybdate) en fonction de la concentration initiale en $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$.

Les spectres UV-visible correspondants présentent des raies centrées à 514 et 605 nm caractéristiques des cations Co(II) et Co(III) en environnement octaédrique (**Figure 74a**). La quantité de dimère augmente avec la concentration initiale en Mo en accord avec les spectres Raman. L'évolution de l'absorbance de la bande du Co(III) à 605 nm (**Figure 74b**),

qui est donc proportionnelle à la quantité relative de dimère, nous montre que son augmentation n'est pas linéaire mais est plus importante aux grandes concentrations. Cela signifie qu'au moins une espèce supplémentaire se forme à partir du dimère et peut s'adsorber sur l'alumine en concurrence avec le dimère, plus particulièrement aux faibles concentrations. En l'occurrence, l'heptamolybdate et le monomolybdate sont des composés de choix, d'après l'ICP et la spectroscopie Raman (cf § précédent 1.2.1).

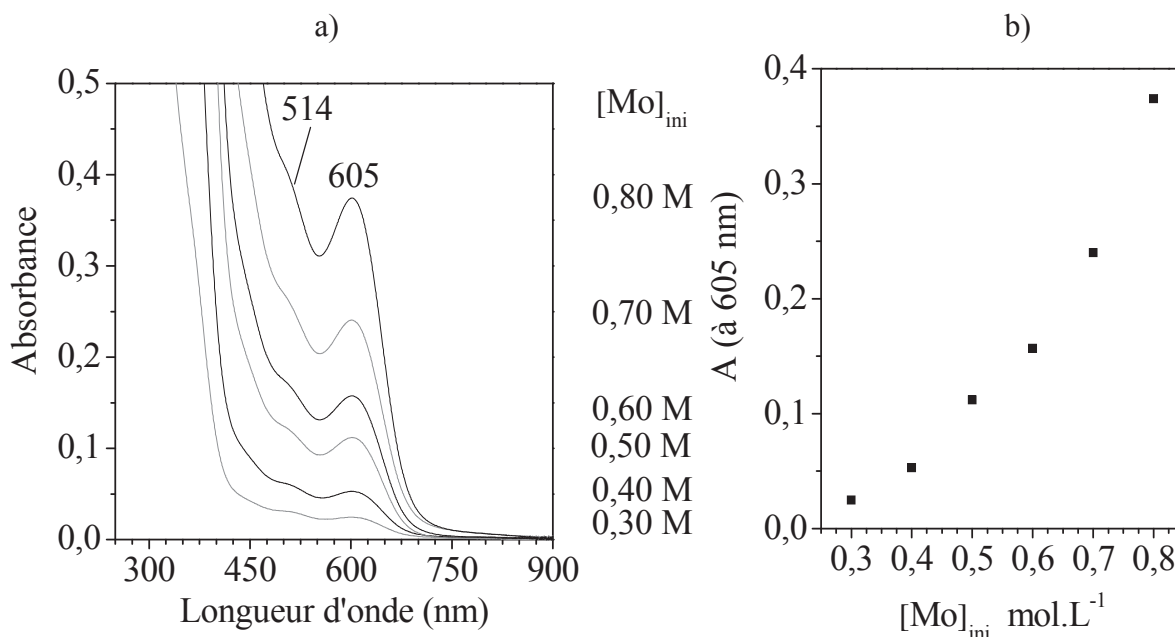


Figure 74 – a) Spectres UV-visible des filtrats pour des concentrations initiales en [Mo] comprises entre 0,3 et 0,8M, et b) évolution de l'absorbance à 605 nm.

La quantité totale de cobalt dans le filtrat a été quantifiée par ICP. Nous pouvons également accéder à la quantité de Co(III) dans le filtrat grâce à l'UV-visible et calculer la quantité totale de Co(II) correspondante par différence. Ces résultats sont rassemblés dans le **Tableau 15**.

Tableau 15 – Quantité de Co (totale ou Co^{III}) déterminée par UV-visible et ICP aux concentrations intermédiaires en molybdène 0,3 ≤ [Mo] ≤ 0,8 M.

[Mo] _{ini} mol.L ⁻¹	[Co] _{ini} mol.L ⁻¹	[Co] _{filtrat} mol.L ⁻¹ ICP	[Co(II)] _{filtrat} mol.L ⁻¹ ICP - UV visible	[Co(III)] _{filtrat} mol.L ⁻¹ UV-visible
0,80	40.10⁻²	20,0.10⁻² ± 1.10 ⁻²	6.10 ⁻² ± 3.10 ⁻²	14,0.10⁻² ± 3.10 ⁻²
0,70	35.10⁻²	13,0.10⁻² ± 1.10 ⁻²	4.10 ⁻² ± 2.10 ⁻²	9,0.10⁻² ± 2.10 ⁻²
0,60	30.10⁻²	9,1.10⁻² ± 0,5.10 ⁻²	3,1.10 ⁻² ± 1.10 ⁻²	6,0.10⁻² ± 1.10 ⁻²
0,50	25.10⁻²	5,2.10⁻² ± 0,4.10 ⁻²	1,2.10 ⁻² ± 0,3.10 ⁻²	4,0.10⁻² ± 1.10 ⁻²
0,40	20.10⁻²	3,7.10⁻² ± 0,2.10 ⁻²	1,7.10 ⁻² ± 0,3.10 ⁻²	2,0.10⁻² ± 0,3.10 ⁻²
0,30	15.10⁻²	1,5.10⁻² ± 0,1.10 ⁻²	1,4.10 ⁻² ± 0,1.10 ⁻²	0,1.10⁻² ± 0,02.10 ⁻²

Les solutions d'imprégnations ont un ratio Co(II):Co(III) de 3:2. Or, il est intéressant de remarquer que la quantité de Co(III) dans les filtrats est plus élevée que la quantité de Co(II) – sauf pour 0,3 M en Mo initiale. Cela signifie que le Co(II) est plus adsorbé que le dimère d'Anderson. L'ion Co^{2+} doit probablement venir équilibrer les charges négatives de surfaces provenant de l'adsorption antérieure d'anions MoO_4^{2-} et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ résultant de la décomposition d'une partie des dimères en plus de s'adsorber directement sur l'alumine en formant des complexes de surface^{[77],[82]}.

Caractérisations de l'alumine imprégnée ($0,3\text{M} < [\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,8\text{M}$)

La **Figure 75** présente les spectres Raman de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution d'imprégnation, avec pour comparaison les spectres de référence de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

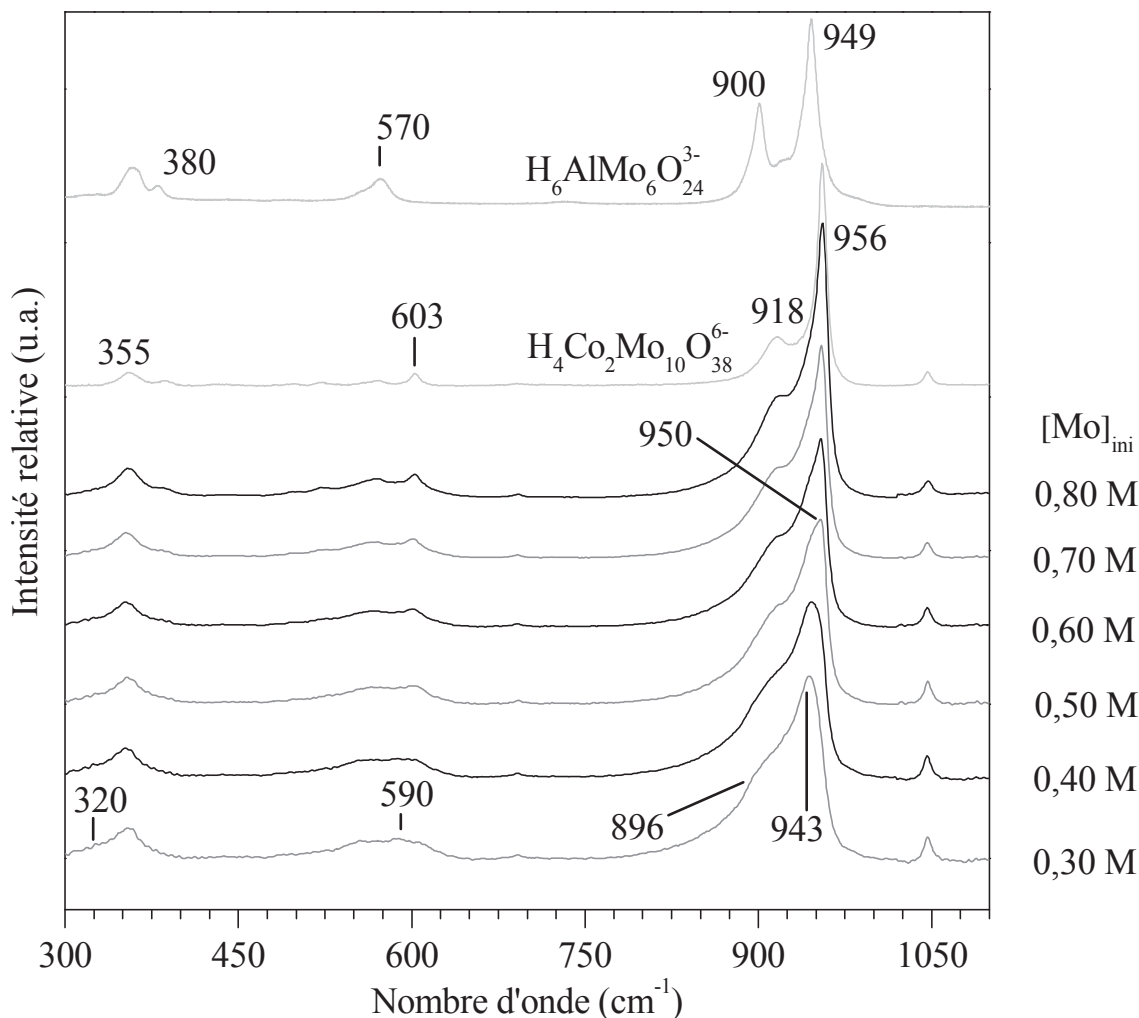


Figure 75 – Spectres Raman de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour des concentrations initiales en $[\text{Mo}]$ comprises entre 0,3 et 0,8M et spectres de référence de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

Lorsque $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$ est de 0,3 M, la présence de MoO_4^{2-} en interaction coulombienne (896 et 320 cm^{-1}) devient beaucoup moins visible que dans la zone de l'isotherme précédente. Cet effet s'accroît quand la concentration en molybdène augmente, car dans le même temps, les contributions d'heptamolybdates (943 cm^{-1}), puis du dimère (956 cm^{-1}) augmentent. Le léger décalage de 1 cm^{-1} (rigoureusement 957 au lieu de 956) de la bande principale $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ du dimère suggère une interaction faible, sans doute de nature électrostatique (coulombienne), du dimère d'Anderson avec les sites de surface du support. Si l'on considère les liaisons $\text{Mo}=\text{O}$ comme des oscillateurs harmoniques pour lequel $\omega = \sqrt{k/\mu}$, ce décalage traduit un renforcement des liaisons terminales (évolution équivalente lors d'une protonation).

Précédemment, nous avons constaté une dissolution partielle de l'alumine, et ce d'autant plus que la concentration en molybdène augmentait. Cependant, les quantités demeurent très faibles (inférieures à 0,5 %). Ainsi, nous ne pouvons pas écarter la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et sa présence sur le support (949 cm^{-1} , 570 cm^{-1}), mais dans des quantités négligeables ne permettant pas sa détection ^[139].

Par ailleurs, l'intensité relative de la bande large vers 600 cm^{-1} (phase dispersée de cobalt) diminue avec $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$ au profit des bandes du dimère (**Figure 76**). Cette évolution traduit une meilleure conservation du dimère avec l'augmentation de la concentration en Mo. En effet, les cations Co^{3+} présents dans le dimère sont alors davantage conservés et ne se réduisent pas en Co^{2+} pouvant interagir avec l'alumine. Les cations Co^{2+} stabilisent alors préférentiellement les dimères d'Anderson (en se plaçant en contre-ions) qui sont plus chargés que le support, d'autant plus si l'alumine devient saturée en Co^{2+} tétraédrique.

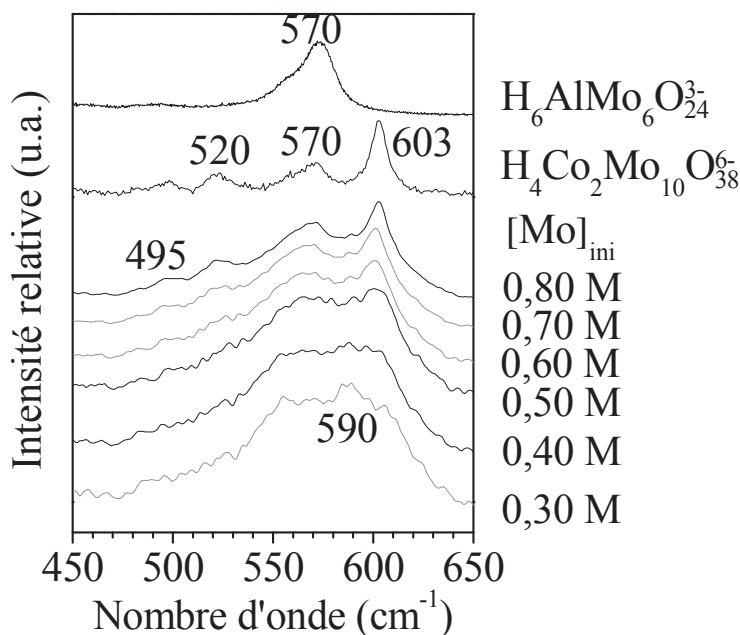


Figure 76 – Spectres Raman entre 450 et 650 cm^{-1} de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$ comprises entre 0,3 et 0,8M et spectres de référence de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

Afin de mieux déterminer les espèces adsorbées sur le support, nous pouvons soustraire la contribution du dimère qui est la plus importante sur les spectres, et plus particulièrement sur le spectre Raman avec $[\text{Mo}] = 0,8 \text{ M}$ où nous observons une meilleure conservation du dimère. Le signal résultant doit permettre d'avoir une meilleure vision des autres signaux restants. Pour cela, le spectre du dimère d'Anderson a été ajusté de manière à faire correspondre les intensités maximales des deux spectres à 956 cm^{-1} avant d'effectuer la différence (**Figure 77**). La bande à 943 cm^{-1} montre clairement la présence d'heptamolybdates en interaction coulombienne et par liaisons hydrogène (décalage de $3\text{-}4 \text{ cm}^{-1}$ avec une solution de HMA) et les épaulements à 896 et 920 cm^{-1} suggèrent également la présence de MoO_4^{2-} (en interaction coulombienne et covalente respectivement). Enfin, le massif obtenu à 600 cm^{-1} montre clairement la présence de Co(II) dispersé et en interaction avec l'alumine. Cette méthode n'est pas parfaite car le pic apparaissant à 960 cm^{-1} témoigne de l'élargissement des bandes dû à l'interaction entre le support et la solution.

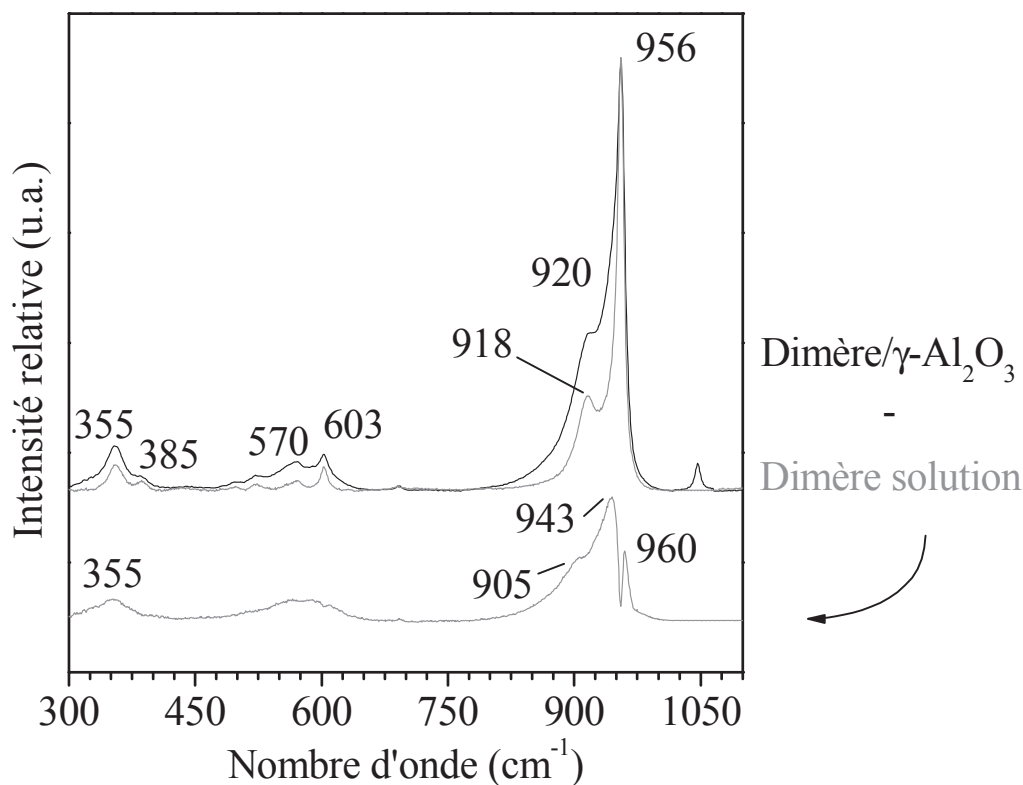


Figure 77 – Spectres Raman de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour $[Mo]_{ini} = 0,8M$, de la solution d'imprégnation (dimère), et spectre résultant de leur différence.

La **Figure 78** présente les spectres UV-visible de $\gamma-Al_2O_3$ imprégnée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale de la solution d'imprégnation.

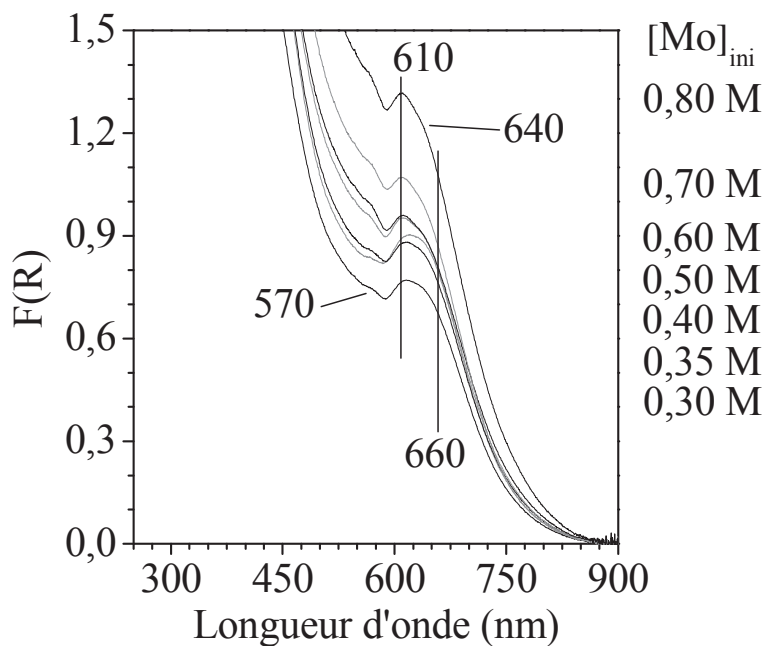


Figure 78 – Spectres UV-visible de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour $[Mo]_{ini}$ comprises entre 0,3 et 0,8M.

La bande de transfert de charge $\text{Mo} \rightarrow \text{O}$ est plus intense en raison de la teneur en molybdène ici plus élevée. On observe des bandes à 570, 610, 640 et 660 nm attribuées à des cations Co(II) en environnement tétraédrique. La bande à 610 nm provient également de cations Co(III) présents dans les dimères dont la présence a été mise en évidence par spectroscopie Raman. L'intensité relative de la bande à 610 nm par rapport à celle à 640 nm semble augmenter avec $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$ en accord avec l'augmentation de la proportion de dimères mais cela peut être également dû à l'élargissement important de la bande de transfert de charge $\text{Mo} \rightarrow \text{O}$.

Phénomènes physico-chimiques mis en jeu

La **Figure 79** résume les interactions des principales espèces avec l'alumine pour des concentrations initiales en molybdène des solutions d'imprégnation comprises entre 0,3 et 0,8 M. Pour des raisons de clarté, nous n'avons pas représenté la surface modifiée par l'adsorption de MoO_4^{2-} et Co(II) (cf paragraphe précédent).

Au départ, des dimères d'Anderson sont décomposés en anions molybdates et cations Co(II) en raison de l'effet tampon du support (paragraphe précédent). Ces molybdates sont mieux adsorbés sur l'alumine chargé positivement ($\text{pH solution} < \text{pH}_{\text{PCN}}$). Ceci a pour effet de créer des zones locales de charges négatives en surface. Cela permet alors au cobalt cationique de mieux s'adsorber jusqu'à rejoindre le taux d'adsorption du molybdène pour contre-balancer les effets de charge. Les sites de surface commencent alors à être saturés entraînant une diminution de l'adsorption des espèces jusqu'à atteindre un palier (**Figure 58a**). Le support n'a alors plus assez de sites de surface libres pour exercer son effet tampon et décomposer le dimère en solution. Ce dernier accompagné de ses contre-ions de cobalt (le dimère ayant six charges négatives, comme l'heptamolybdate) vont alors pouvoir s'adsorber électrostatiquement sur l'alumine grâce aux espèces précédemment adsorbées.

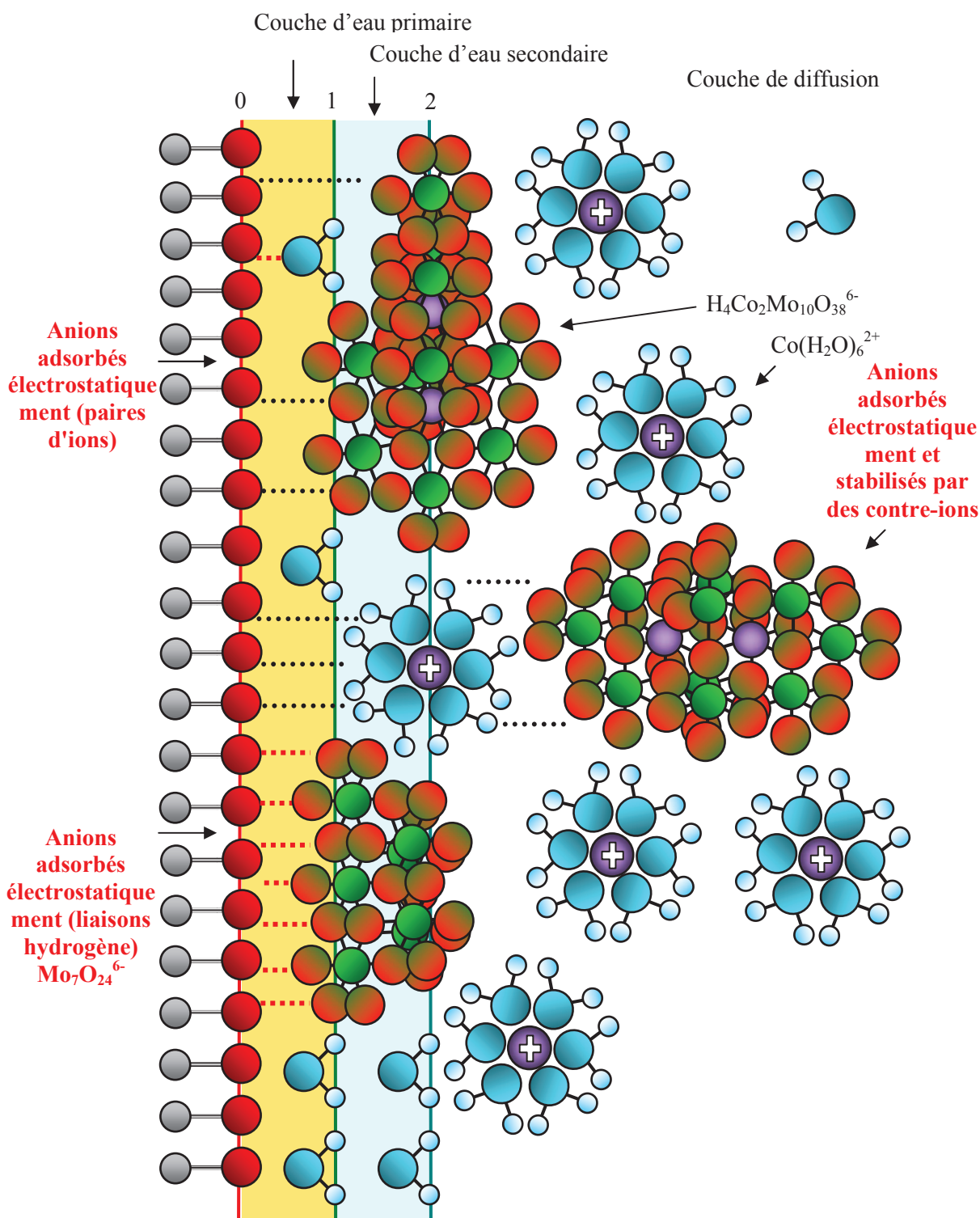


Figure 79 – Représentation de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour des concentrations initiales en $[\text{Mo}]$ comprises entre 0,3 et 0,8M.

1.2.3 Isotherme aux fortes concentrations ($[Mo]_{ini} > 0,8 M$)

La troisième zone de l'isotherme montre une ré-augmentation des quantités de métaux adsorbés (**Figure 58a**). Elle commence à partir de 0,8 M en $[Mo]$ initiale et représente la zone à partir de laquelle le dimère est stable et très majoritaire dans le filtrat et sur l'alumine. Le pH des filtrats diminue en passant de 5,3 à 4,8 et la quantité d'aluminium dissous augmente avec la concentration en molybdène pour atteindre 1,2 % pour $[Mo]_{ini} = 1,6 M$ (**Figure 59b**).

Caractérisations des filtrats ($[Mo]_{ini} > 0,8 M$)

La **Figure 80** montre les spectres Raman et UV-visible des filtrats pour $[Mo]_{ini} > 0,8 M$ qui sont identiques à ceux du dimère pur. Aucune autre espèce n'est donc présente dans l'excès de solution après équilibre. De plus, seulement 50% du molybdène et du cobalt sont adsorbés (cf **Figure 58b**), ce qui traduit probablement une force d'interaction faible.

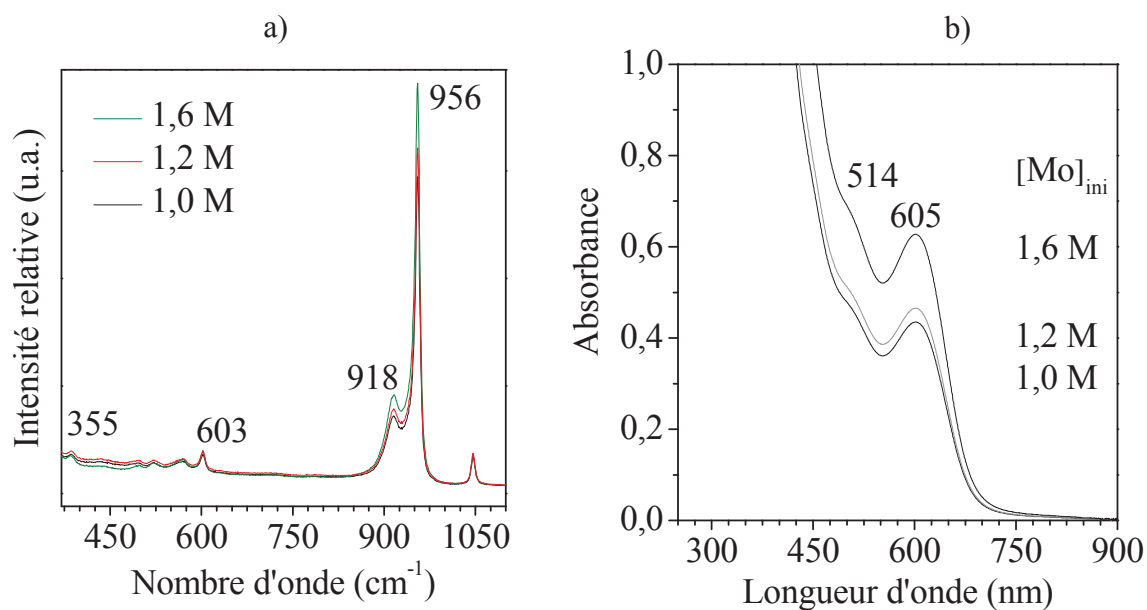


Figure 80 – a) Spectres Raman et b) spectres UV-visible des filtrats pour des concentrations $0,8 < [Mo]_{ini} \leq 1,6 M$.

Les résultats ICP des quantités élémentaires dans ces filtrats sont reportés sur la **Figure 81**. Conformément à l'augmentation de l'intensité de la bande Raman du dimère à 956 cm^{-1} , la quantité de molybdène (c'est à dire de dimère) augmente avec la concentration initiale en Mo, et cela malgré une proportion adsorbée faible.

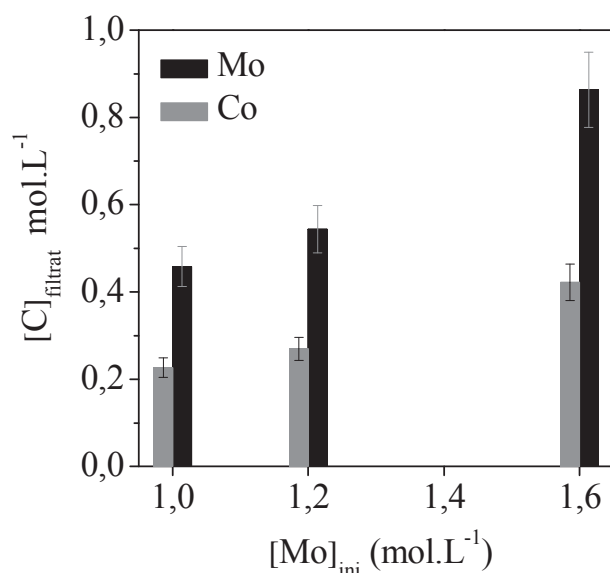


Figure 81 – Résultats ICP des filtrats pour $0,8 < [Mo]_{ini} \leq 1,6 M$.

Comme précédemment, nous pouvons également accéder à la quantité de Co(III) dans le filtrat grâce à la spectroscopie UV-visible et calculer la quantité totale de Co(II) correspondante par différence. Ces résultats sont rassemblés dans le **Tableau 16**. Là encore, nous retrouvons une quantité de Co(III) plus élevée que celle de Co(II), confirmant l'adsorption d'une grande proportion de Co(II) sur l'alumine probablement suite à l'adsorption de molybdates résultant de la décomposition d'une partie des dimères.

Tableau 16 – Quantité de Co (totale, Co^{II} ou Co^{III}) dans les filtrats déterminée par spectroscopie UV-visible et ICP aux concentrations élevées en molybdène $[Mo]_{ini} > 0,8 M$.

[Mo] _{ini} mol.L ⁻¹	[Co] _{ini} mol.L ⁻¹	[Co] _{filtrat} mol.L ⁻¹ ICP	[Co(II)] _{filtrat} mol.L ⁻¹ ICP - UV visible	[Co(III)] _{filtrat} mol.L ⁻¹ UV-visible
1,6	8,0.10⁻¹	4,2.10⁻¹ ± 0,3.10 ⁻¹	1,9.10 ⁻¹ ± 0,4.10 ⁻¹	2,3.10⁻¹ ± 0,4.10 ⁻¹
1,2	6,0.10⁻¹	2,7.10⁻¹ ± 0,2.10 ⁻¹	1,0.10 ⁻¹ ± 0,3.10 ⁻¹	1,7.10⁻¹ ± 0,3.10 ⁻¹
1,0	5,0.10⁻¹	2,3.10⁻¹ ± 0,2.10 ⁻¹	0,7.10 ⁻¹ ± 0,2.10 ⁻¹	1,6.10⁻¹ ± 0,2.10 ⁻¹

Caractérisations de l'alumine imprégnée ($[Mo]_{ini} > 0,8 M$)

La **Figure 82** montre quant à elle les spectres Raman de l'alumine imprégnée pour la troisième zone de l'isotherme. Ils sont similaires à ceux obtenus à 0,8 M initiale en Mo, c'est à dire avec une forte contribution du dimère en interaction électrostatique avec l'alumine (956-957, 603 cm⁻¹) ou stabilisé par les contre-ions Co(II). Cela est représenté sur la **Figure 83** (les premières étapes étant celles des zones 1 et 2 de l'isotherme **Figure 58a**).

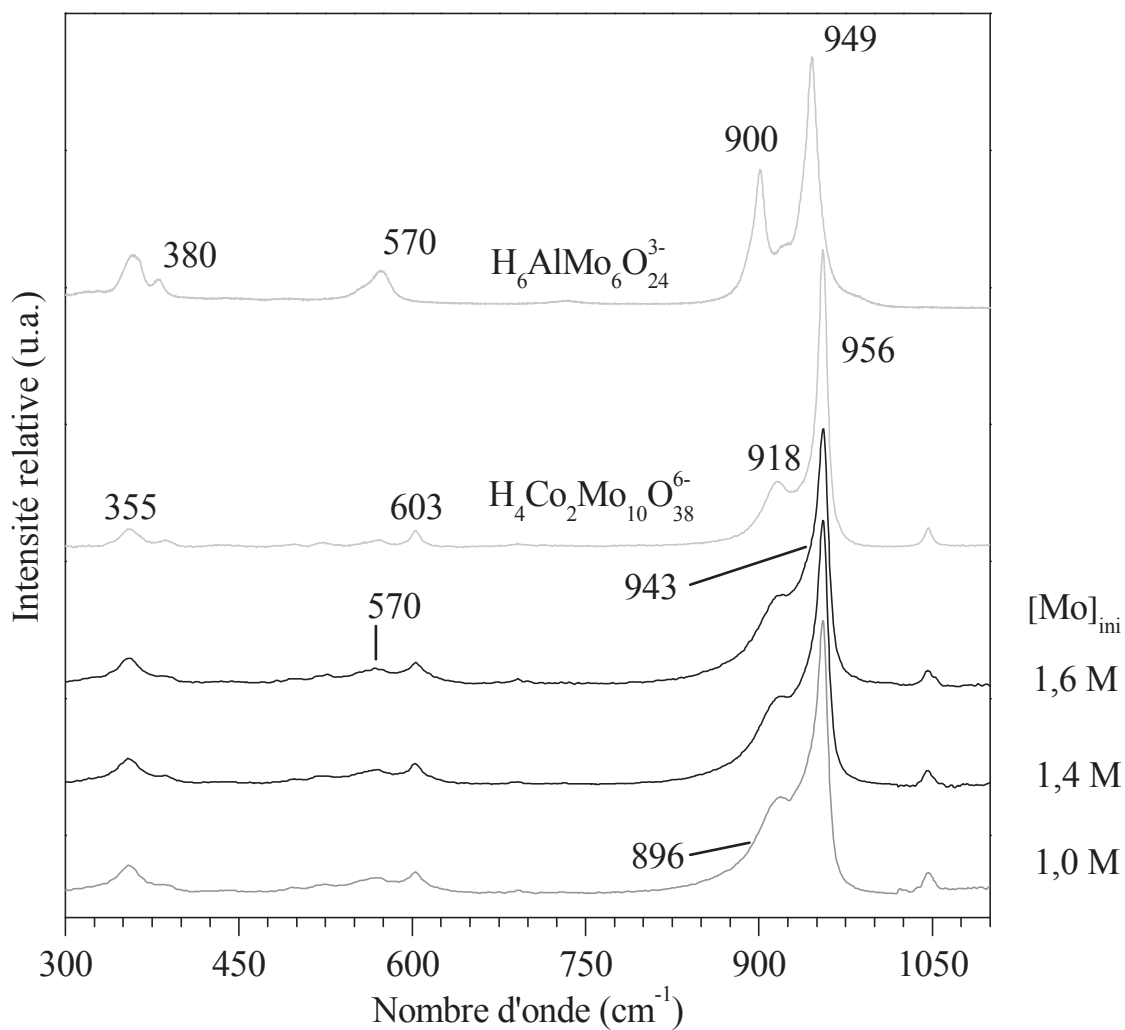


Figure 82 – Spectres Raman de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour des concentrations initiales $0,8 < [Mo] \leq 1,6$ M.

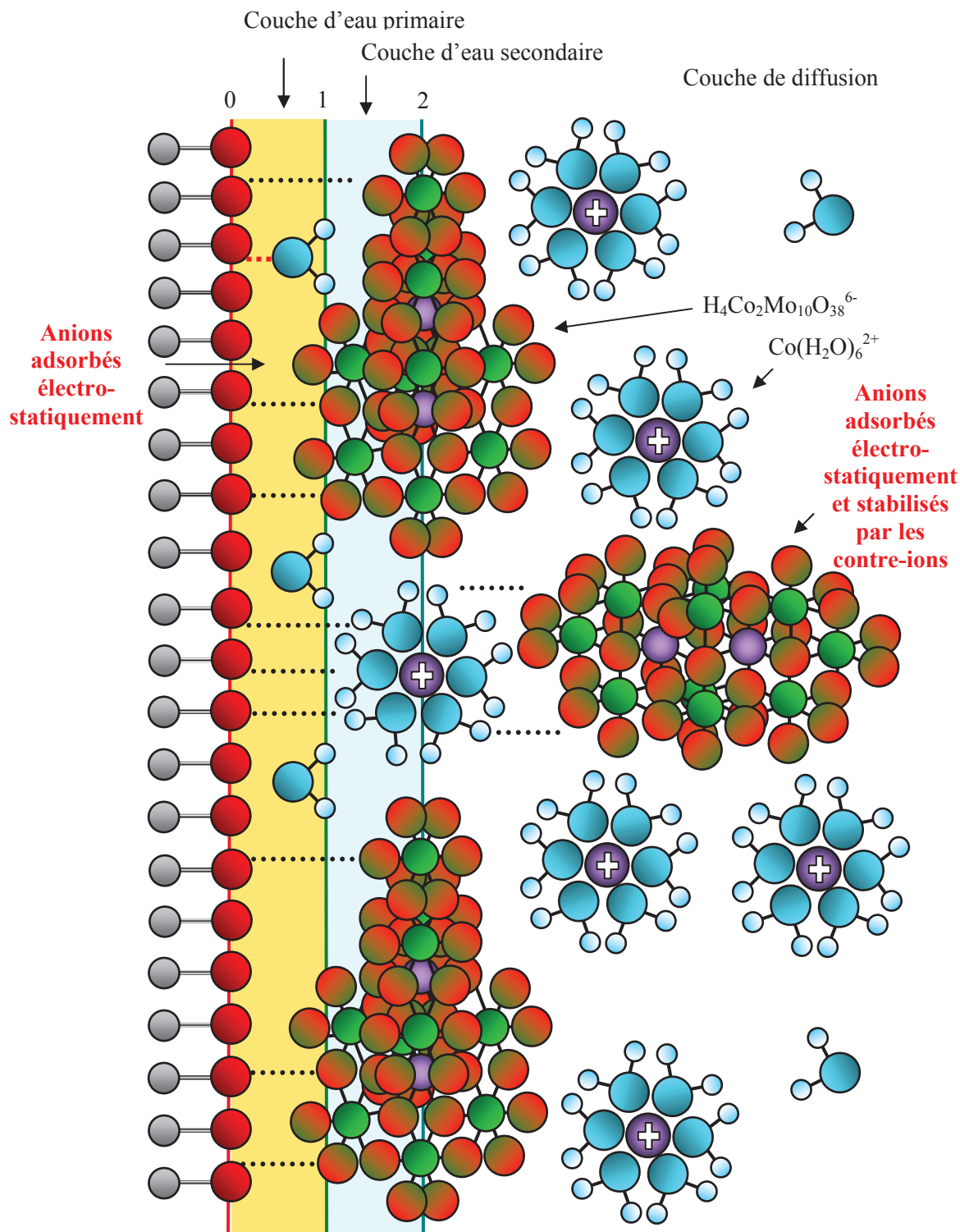


Figure 83 – Représentation de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour des concentrations initiales en $[Mo]$ supérieures à 0,8M.

1.3 Rationalisation des mécanismes mis en jeu

Après avoir élaboré le modèle de l'imprégnation d'une solution de dimère d'Anderson, il est nécessaire d'étudier plus en détail les phénomènes clés susceptibles d'avoir un impact sur la future activité du catalyseur. Le premier est, de toute évidence, la conservation du dimère car elle assure une proximité spatiale entre les atomes de molybdène et de cobalt favorisant *a priori* une meilleure promotion de la phase active. Le deuxième phénomène observé qui pourrait avoir un impact sur l'activité catalytique est la formation de la phase de cobalt amorphe en interaction avec l'alumine. En effet, ces atomes de cobalt "piégés" au sein même du support seraient moins susceptibles de promouvoir la future phase active.

De ce fait, afin d'approfondir l'interprétation des résultats, nous allons réaliser la différence entre les spectres de l'alumine imprégnée avec celui de la solution d'imprégnation pour s'affranchir de la contribution du dimère, comme nous l'avons fait précédemment dans la **Figure 77**. C'est ce que nous avons représenté sur la **Figure 84**. Les différences ont été effectuées à partir des spectres normés par rapport à l'étalon interne (nitrate de sodium). Rappelons que le dimère n'est pas conservé pour $[Mo]_{ini} < 0,3$ M.

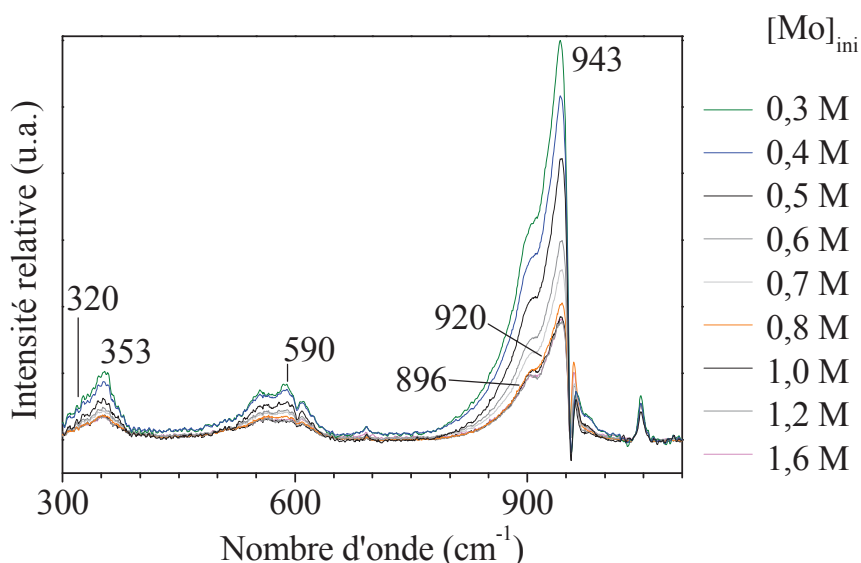


Figure 84 – Spectres Raman résultant de la différence des spectres de l'alumine imprégnée à l'équilibre avec les spectres d'une solution de dimère pour des concentrations initiales $0,3 < [Mo]_{ini} \leq 1,6$ M.

1.3.1 Étude de la conservation du dimère

On peut voir sur cette figure que la conservation du dimère est meilleure lorsque la concentration initiale en molybdène augmente car on observe une diminution de la contribution du massif aux grands nombres d'onde (autour de 900 cm^{-1}) lorsque la concentration initiale en molybdène augmente. En effet, les bandes Raman à 943 , 920 , et 896 cm^{-1} caractéristiques des heptamolybdates et monomolybdates dont l'intensité diminue ici signifient que la contribution du dimère d'Anderson est plus élevée en contrepartie. Pour le montrer clairement, il suffit de tracer l'aire de la bande à 956 cm^{-1} du spectre de la solution de dimère utilisée pour effectuer la différence, divisée par l'aire de la bande de l'étalon (nitrate) et en multipliant le tout par la concentration de l'étalon, en fonction de la concentration en molybdène adsorbée (avec l'hypothèse selon laquelle la proportion de nitrates adsorbés est constante dans le domaine de concentration envisagé). Pour la zone 1 (faibles concentrations) où le dimère n'est pas du tout conservé, les spectres directs (sans soustraction) ont été utilisés. Le résultat est présenté sur la **Figure 85**.

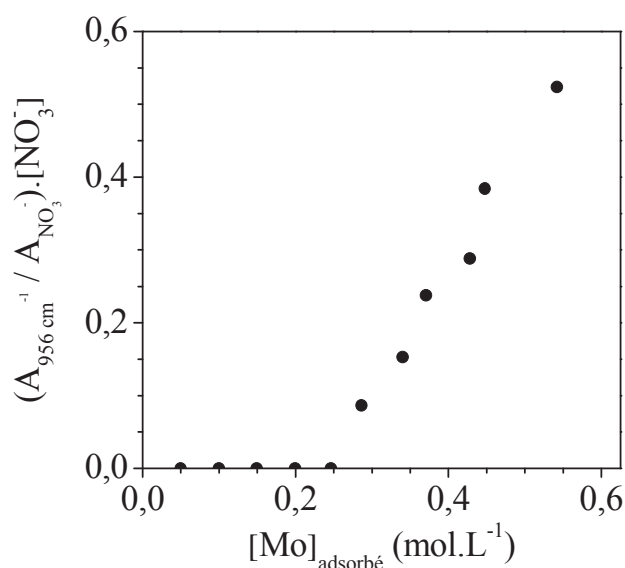


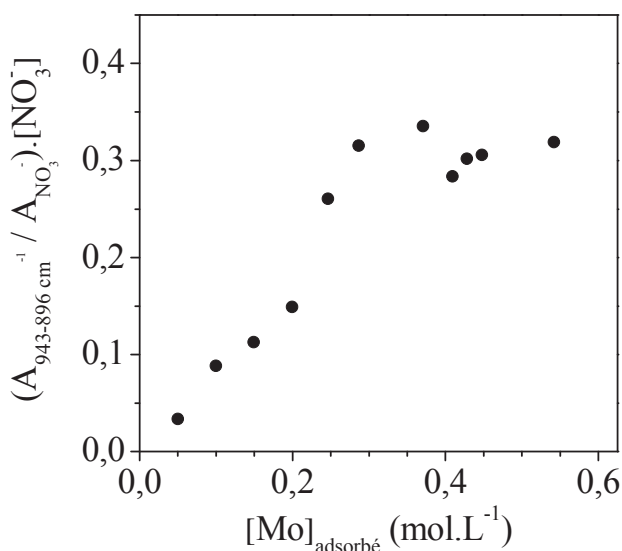
Figure 85 - Évolution de la contribution de la bande à 956 cm^{-1} des spectres utilisés pour effectuer les différences (cf Figure 84) en fonction de la concentration en molybdène adsorbé sur l'alumine.

De plus, il est possible d'évaluer de manière semi-quantitative la conservation du dimère en calculant le rapport des aires des bandes du dimère pour une concentration donnée avec celui obtenu pour $[\text{Mo}]_{\text{ini}} = 1,6\text{ M}$. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 17** avec une incertitude relative de 10 %.

Tableau 17 – Proportion de dimère conservé sur l'alumine après imprégnation d'une solution de dimère d'Anderson en fonction de la concentration initiale en Mo.

$[\text{Mo}]_{\text{ini}}$ (mol.L ⁻¹)	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
Dimère conservé (%)	50	67	85	86	96	94	95

Concernant le massif autour de 900 cm⁻¹ qui correspond aux heptamolybdates et monomolybdates (la contribution du dimère étant soustraite), nous pouvons également traiter les données pour obtenir des informations sur les phénomènes qui se produisent. Ainsi, en traçant l'aire du massif autour des bandes à 943 et 896 cm⁻¹ des spectres différences, divisée par l'aire de la bande de l'étalon (nitrate ~1050 cm⁻¹) et en multipliant le tout par la concentration de l'étalon, en fonction de la concentration en molybdène adsorbée, nous pouvons observer l'évolution de la contribution des heptamolybdates et monomolybdates (avec l'hypothèse selon laquelle la proportion de nitrates adsorbés est constante jusqu'à $[\text{Mo}]_{\text{ini}} = 1 \text{ M}$). Ici aussi pour les faibles concentrations où le dimère n'est pas du tout conservé ($[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,3 \text{ M}$), les spectres directs (sans soustraction) ont été utilisés. Le résultat apparaît sur la **Figure 86**.

Figure 86 - Évolution de la contribution du massif à 940-896 cm⁻¹ des spectres différences en fonction de la concentration en molybdène adsorbé sur l'alumine.

L'augmentation de la courbe jusqu'à une concentration de 0,3 M en molybdène adsorbé traduit l'adsorption croissante des monomolybdates et heptamolybdates. Au-delà de cette concentration, un plateau se dessine et signifie que l'alumine est saturée en ces

espèces. Le dimère commence alors à être conservé et une proportion croissante est adsorbée au détriment des polymolybdates (cf **Figure 85**).

1.3.2 Étude de la phase amorphe de cobalt en interaction avec l'alumine

Afin d'étudier l'évolution de la quantité de phase amorphe de cobalt en interaction avec l'alumine, il faut s'intéresser cette fois-ci au massif autour de 600 cm^{-1} des spectres différences (**Figure 84**) qui correspond uniquement au cobalt(II) en interaction avec l'alumine (la contribution du dimère étant soustraite). En effet, en traçant l'aire de ce massif divisée par l'aire de la bande de l'étalon (nitrate) et en multipliant le tout par la concentration de l'étalon, en fonction de la concentration en cobalt adsorbée, nous pouvons observer l'évolution semi-quantitative de la contribution du cobalt en interaction avec l'alumine (avec l'hypothèse selon laquelle la proportion de nitrates adsorbés est constante dans le domaine de concentration envisagé). Pour les faibles concentrations où le dimère n'est pas du tout conservé ($[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,3\text{ M}$), les spectres directs (sans soustraction) ont été utilisés.. La courbe résultante est donnée sur la **Figure 87**.

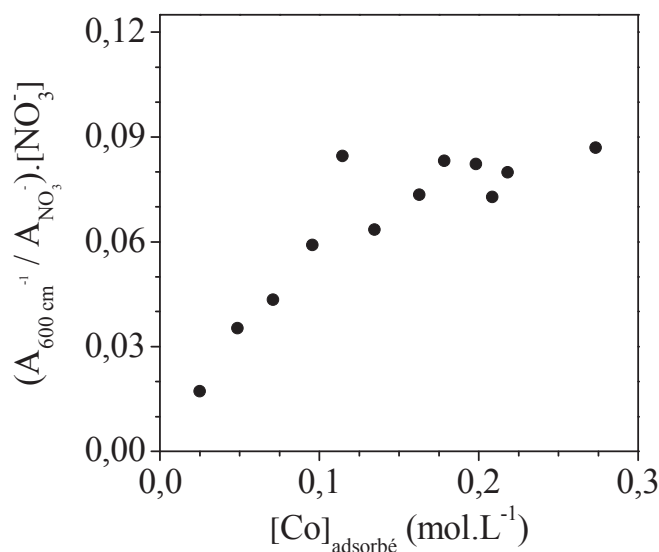


Figure 87 – Évolution de la contribution du massif à 600 cm^{-1} des spectres différences en fonction de la concentration en cobalt adsorbé sur l'alumine.

Rappelons que le cobalt(II) en interaction avec l'alumine provient soit des contre-ions Co(II) des dimères d'Anderson soit des cations Co(III) réduits en Co(II) suite à la décomposition de dimères. Ces espèces s'accumulent (augmentation jusqu'à $0,15\text{ M}$ en cobalt adsorbé) sur les sites de surface jusqu'à saturation (plateau).

En conclusion, la formation de la phase amorphe à base de cobalt en interaction avec l'alumine est un phénomène subi dès le départ de l'imprégnation qu'il semble difficile de contrôler à moins de modifier le support alumine (quantité de défauts, PCN notamment). En revanche, la conservation du dimère est maximale en travaillant à des concentrations initiales supérieures à 0,6 M. Nous allons maintenant vérifier ces résultats en étudiant le cas industriel de l'imprégnation à sec.

1.4 Conclusion

Pour conclure sur l'imprégnation à l'équilibre d'une solution de $(3\text{Co}^{2+}; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nous pouvons résumer les phénomènes physico-chimiques qui se produisent pour chaque zone de l'isotherme.

Tout d'abord, l'augmentation et la variation du pH dans les filtrats par rapport au pH des solutions initiales sont dues à l'adsorption concurrentielle des protons et des solutés. En effet, plus la solution d'imprégnation est concentrée, et moins le pH du filtrat augmente car les cations Co^{2+} auront tendance à s'adsorber préférentiellement par rapport aux protons qui resteront alors de plus en plus dans le filtrat. Cette interaction se fera soit directement avec des sites de surface chargés négativement soit avec des anions très chargés comme c'est le cas pour $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ eux-mêmes étant adsorbés sur des sites chargés positivement.

A faible concentration ($[\text{Mo}]_{\text{ini}} < 0,3 \text{ M}$), le dimère est décomposé en MoO_4^{2-} au contact de l'alumine où il va être adsorbé via des interactions soit fortes (chimisorption) soit faibles (physisorption). Il en est de même pour le cobalt Co(II) . Cependant, la surface de l'alumine étant chargée positivement (puisque le pH de la concentration d'imprégnation est inférieur au pH_{PCN} de l'alumine), les anions de molybdène sont légèrement plus adsorbés que les cations de cobalt(II). De plus, si l'on représente cette différence d'adsorption entre les deux éléments (**Figure 88**), nous remarquons qu'elle est initialement quasi-nulle puis augmente.

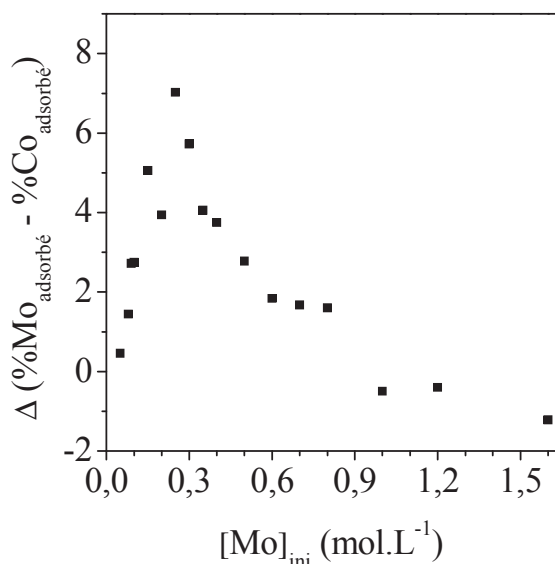


Figure 88 – Différence entre les taux d'adsorption du molybdène et du cobalt en fonction de la concentration initiale en molybdène.

Cela signifie qu'au départ, il n'y a pas de compétition d'adsorption entre le molybdène et le cobalt, la solution étant très diluée et le nombre de sites de surface largement excédentaire par rapport aux solutés. Les deux éléments sont alors totalement adsorbés, et le cobalt(II) est en interaction forte avec l'alumine. Ensuite, le milieu est moins dilué, des interactions électrostatiques commencent à apparaître, et les anions seront adsorbés de manière préférentielle aux cations ; la surface de l'alumine étant globalement positive. D'où l'augmentation de la différence d'adsorption entre le molybdène et le cobalt. De plus, les molybdates qui s'accumulent en surface vont pouvoir se condenser en $Mo_7O_{24}^{6-}$. En considérant une électro-neutralité avec des Co(II) en contre-ion, on aura localement un rapport Mo/Co de 7/3 au lieu de 2 dans la solution initiale ce qui peut également expliquer la différence observée. Un maximum est atteint à 0,3 M où commence la zone de l'isotherme des concentrations intermédiaires.

Entre 0,3 et 0,8 M en molybdène initial, en plus des phénomènes précédents, le dimère d'Anderson est de mieux en mieux conservé avec la concentration. En effet, les espèces précédemment adsorbées ont neutralisé suffisamment de sites de surface pour éviter la poursuite de la décomposition du dimère qui peut alors s'adsorber via des interactions électrostatiques. Dans le même temps, la différence d'adsorption molybdène-cobalt diminue (**Figure 88**), indiquant très probablement que les anions dimériques très chargés ont besoin de contre-ions de Co(II) pour être stabilisés après adsorption.

Enfin, lorsque la concentration initiale en molybdène est supérieure à 0,8 M, les quantités de MoO_4 et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ adsorbées lors des premiers instants de l'imprégnation sont alors faibles face à la quantité de dimère conservée et adsorbée sur l'alumine de manière électrostatique.

Ainsi, les phénomènes qui se produisent lors de l'imprégnation sont cumulatifs, c'est-à-dire que même à forte teneur en molybdène, une alumine imprégnée par une solution de dimère d'Anderson aura toujours une part de monomolybdates et heptamolybdates adsorbés qui dépend de la proportion des sites de surface. Une vision globale de l'alumine imprégnée par une solution de dimère d'Anderson et qui a subi tous les phénomènes précédemment décrits est représentée sur la **Figure 89**.

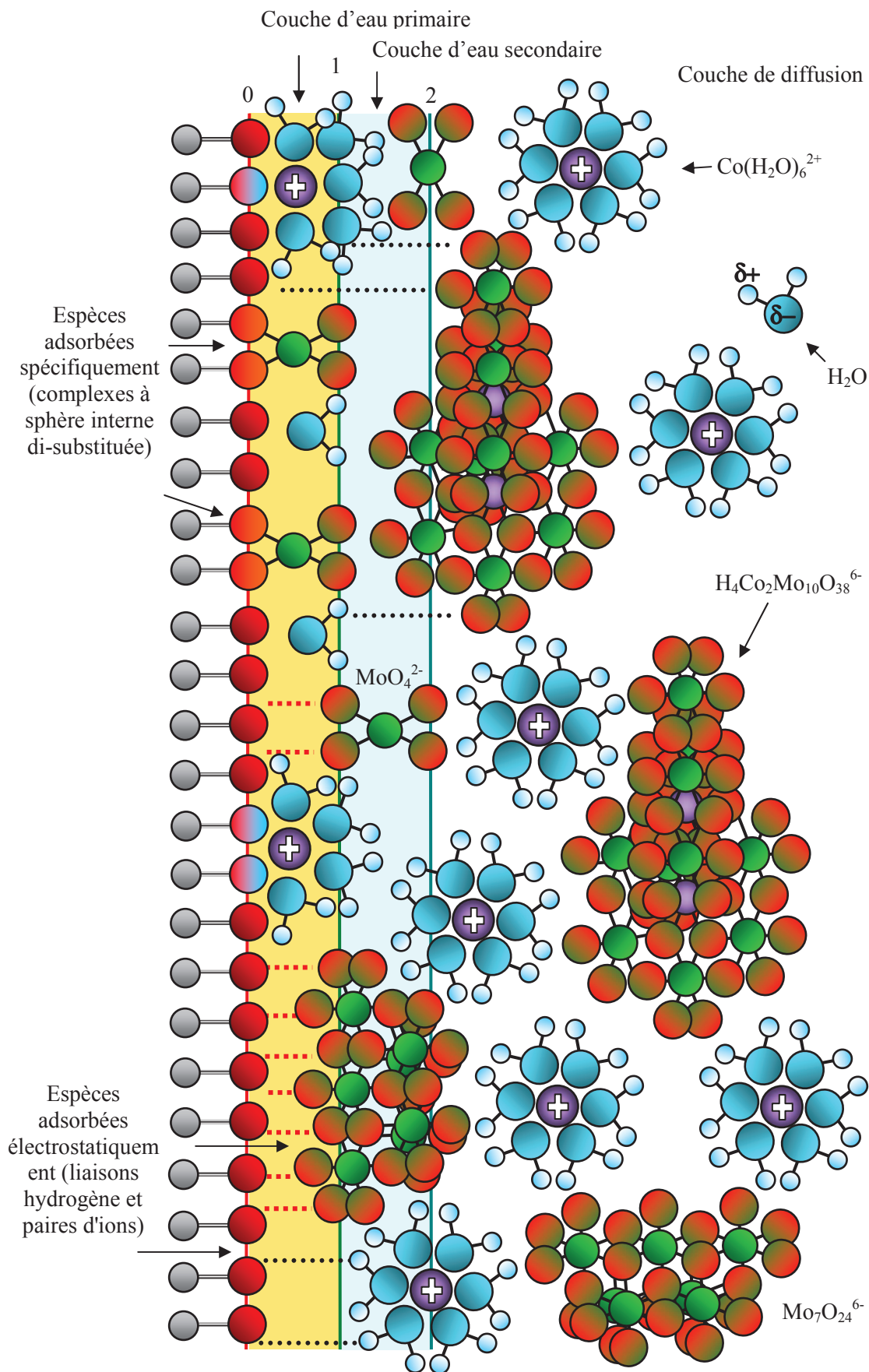


Figure 89 – Représentation générale de l'alumine imprégnée à l'équilibre pour $[Mo]_{ini} > 0,3M$.

2. Imprégnations à sec

Dans cette partie, nous allons dans un premier temps valider sur le cas industriel de l'imprégnation à sec les résultats obtenus en solution et lors des imprégnations à l'équilibre en se focalisant tout particulièrement sur la conservation du dimère et la formation ou non de la phase amorphe.

2.1 Correspondance imprégnation à sec / à l'équilibre

Afin de pouvoir comparer les imprégnations en excès et à sec, il est nécessaire dans un premier temps de se caler sur les deux paramètres les plus prégnants : le temps de maturation et la quantité d'atomes de molybdène sur le support. Le rapport Co/Mo variait peu tout au long de l'isotherme, on peut donc raisonner principalement sur le molybdène.

2.1.1 Temps de maturation

Dans le but de pouvoir convenablement comparer les imprégnations en excès (48 h de maturation) et à sec, des mesures Raman sur plusieurs points d'un échantillon ont été effectuées sur de l'alumine γ en poudre imprégnée par une solution de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ avec $[\text{Mo}] = 1,6 \text{ M}$ en cellule étanche. Ainsi, pour être sûr que le même état d'équilibre est bien atteint autant à 3 h qu'à 48 h, nous avons effectué des spectres Raman en plusieurs points d'un même échantillon et calculé systématiquement le rapport d'amplitude $\hat{\alpha}_{956}/\hat{\alpha}_{920}$ (**Figure 90**).

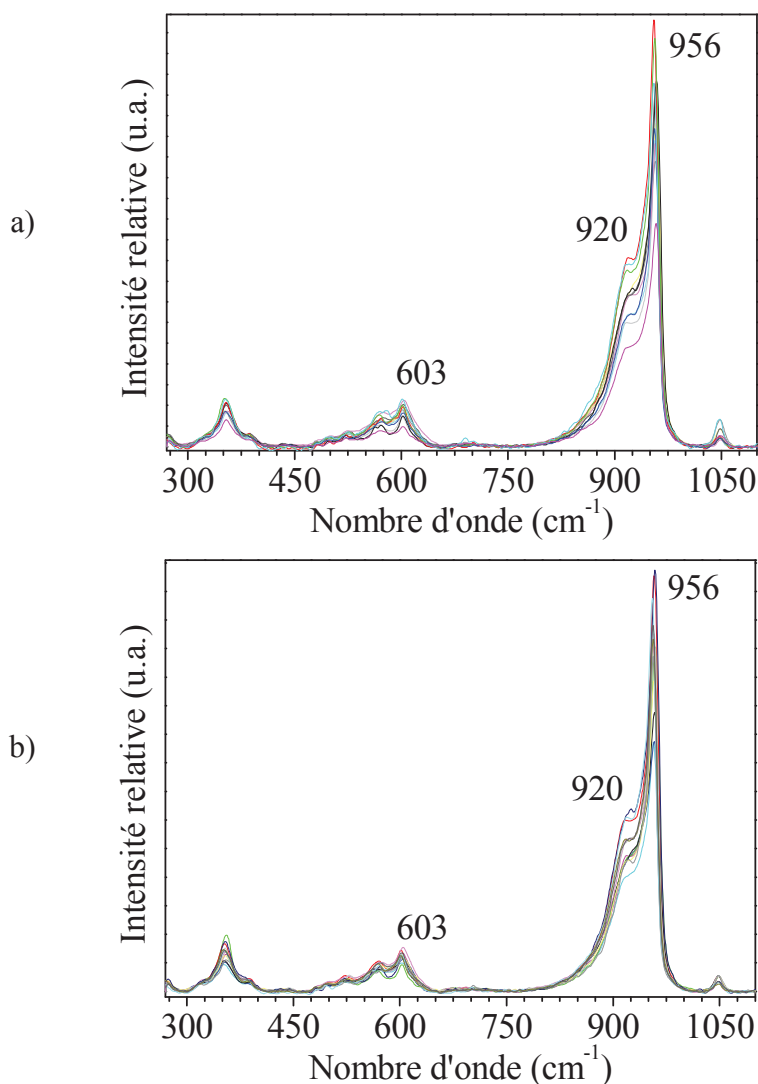


Figure 90 – Spectres Raman d'alumine γ , 3h après imprégnation à sec a), et 48h après imprégnation à l'équilibre b) par une solution de $(3 \text{ Co}^{2+}; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ avec $[\text{Mo}] = 1,6 \text{ M}$ et $\text{Co}/\text{Mo} = 0,5$ (10 points par échantillon).

Tableau 18 – Moyennes et écart-types des rapports $\hat{a}_{956}/\hat{a}_{920}$ des séries de spectres Raman de la Figure 90.

Temps de maturation	Moyenne de $\hat{a}_{956}/\hat{a}_{920}$	Ecart-type
3 h (à sec)	$2,35 \pm 0,09$	0,06
48 h (à l'équilibre)	$2,38 \pm 0,09$	0,07

La constance de ce rapport d'amplitude (**Tableau 18**) confirme l'état d'équilibre sur le support qui est similaire après 3 h ou 48 h de maturation, respectivement après imprégnation à sec et à l'équilibre. Dans la suite, nous avons donc choisi un temps de maturation de 3 h (en rappelant le plateau observé à partir de 3 h sur la **Figure 32**).

2.1.2 Densité d'atomes de molybdène

Dans le cas de l'imprégnation à sec, la densité surfacique en Mo (atomes/nm²) est imposée par la concentration de la solution d'imprégnation et est limitée par le volume poreux du support. Ainsi, nous pouvons comparer ces teneurs entre l'imprégnation à sec et en excès. Le **Tableau 19** donne la correspondance entre la concentration en molybdène de la solution utilisée pour imprégner l'alumine à sec et le rapport Mo/nm² correspondant. A côté du tableau, un commentaire indique dans quelle zone de l'isotherme d'adsorption établie lors de l'imprégnation à l'équilibre (en excès) se trouveraient les points de l'imprégnation à sec. Notons que la concentration d'une solution d'imprégnation à sec sera toujours plus élevée pour atteindre la même densité surfacique par rapport à une solution d'imprégnation en excès.

Tableau 19 – Correspondance $[Mo]_{ini}$ et rapport Mo/nm² pour l'imprégnation à sec et comparaison avec l'isotherme de l'imprégnation en excès.

Imp. en excès [Mo] _{ini} mol/L	Imp. à sec [Mo] _{ini} mol/L	atomes Mo/nm ²	
0,05	0,20	0,42	} Zone 1 de l'isotherme (cf Figure 58a)
	0,30	0,63	
0,10	0,40	0,85	
0,15	0,60	1,30	
0,20	0,80	1,70	
0,25	1,00	2,10	} Zone 2 de l'isotherme (cf Figure 58a)
0,30	1,20	2,50	
0,40	1,40	3,00	
0,5 - 0,6	1,60	3,40	

2.2 Validation des hypothèses de réactions mises en jeu lors de l'imprégnation

La **Figure 91** présente l'évolution des spectres Raman de l'alumine imprégnée en fonction de la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation (3 Co²⁺ ; H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻). Pour une concentration de 0,2 M en Mo, qui correspond à la zone 1 de la courbe d'isotherme de la partie précédente, les bandes du dimère ne sont pas observées sur le support : le dimère est totalement décomposé lors de l'imprégnation exactement comme lors de l'imprégnation à l'équilibre aux faibles concentrations. Le spectre correspondant

contient les raies à 896 cm^{-1} et 920 cm^{-1} attribuées à MoO_4 , respectivement en interaction coulombienne et forte avec l'alumine. Un épaulement à 943 cm^{-1} de faible intensité est également observé. Celui-ci est attribué à l'heptamolybdate adsorbé.

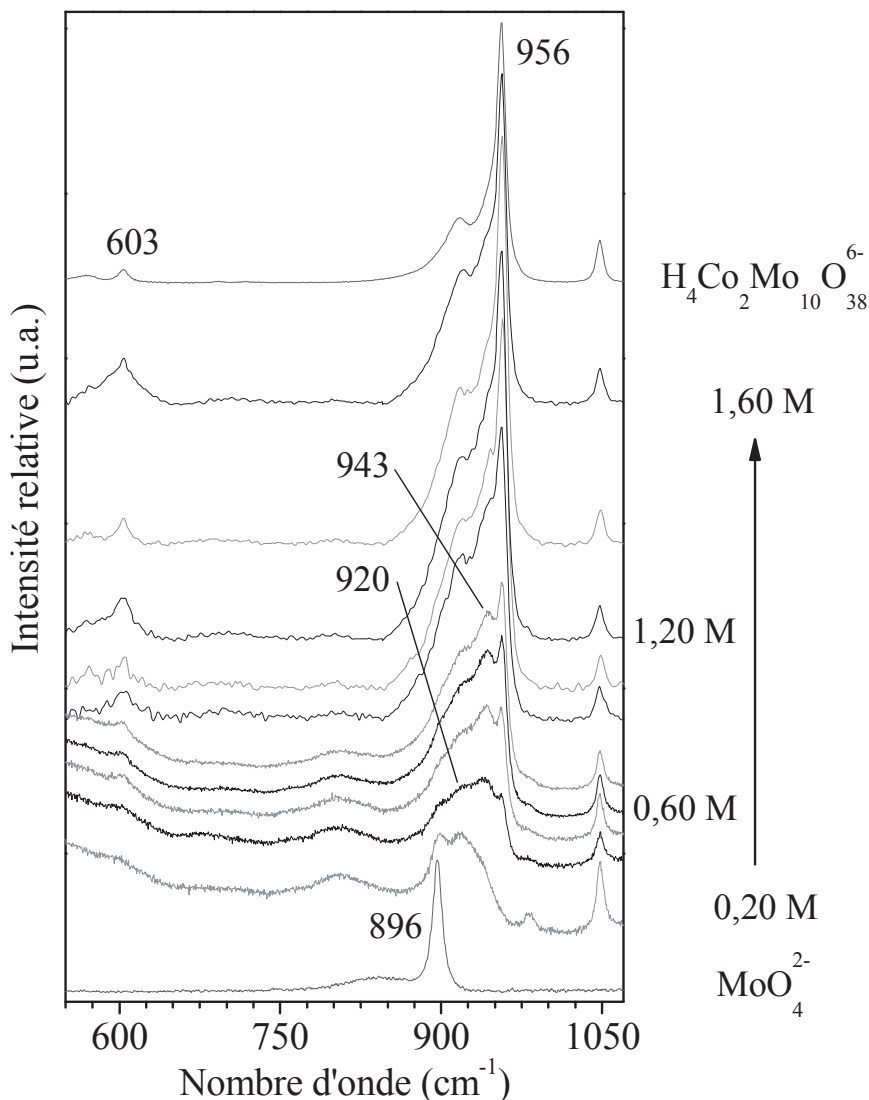


Figure 91 – Spectres Raman normalisés d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée à sec par une solution de $(3\text{ Co}^{2+}; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ à différentes $[\text{Mo}]$ et spectres de référence de MoO_4^{2-} et $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

Lorsque la concentration en Mo dans la solution d'imprégnation augmente, en prenant par exemple le spectre à 1,2 M en Mo qui correspond à la zone 2 de la courbe d'isotherme de la partie précédente, l'amplitude de la bande à 943 cm^{-1} atteint un maximum avant d'être stable et celle à 956 cm^{-1} augmente de manière continue (**Figure 92**). Cela signifie que la formation d'heptamolybdates dépend de la concentration initiale en molybdène jusqu'au moment où l'effet tampon du support devient insuffisant pour continuer de décomposer le

dimère, qui peut alors s'adsorber. Ces résultats apportent une confirmation au caractère cumulatif des processus d'adsorption se produisant lors de l'imprégnation.

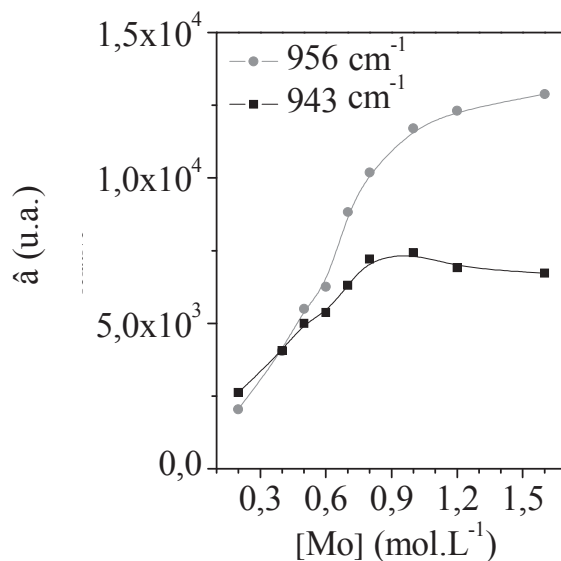


Figure 92 – Evolution de l'amplitude \hat{a} des bandes Raman à 956 et 943 cm^{-1} de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ en fonction de $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$.

Lorsque la concentration en Mo atteint 1,6 M, le spectre Raman correspondant est proche de celui de la solution de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ avec toutefois un léger épaulement vers 943 cm^{-1} indiquant la présence d'heptamolybdates et une bande large supplémentaire vers 600 cm^{-1} . Ce signal qui se superpose à celui du dimère est dû à la formation d'une phase dispersée d'oxyde de cobalt en interaction avec l'alumine comme nous l'avons vu dans le cas de l'imprégnation à l'équilibre.

Pour confirmer la décomposition du dimère en d'autres espèces lorsque la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation est faible, quelques spectres UV-visible d'alumine imprégnée par une solution de $(3 \text{ Co}^{2+} ; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ à différentes concentrations en $[\text{Mo}]$ ont été enregistrés (**Figure 93**). Le spectre correspondant à une concentration en $[\text{Mo}]$ de 1,6 M (zone 2 de la courbe d'isotherme de la partie précédente) présente une raie à 605 nm attribuée à Co(III) en environnement octaédrique (cf partie précédente). La faible bande à 570 nm et l'épaulement à 640 nm ont été attribués à Co(II) en environnement tétraédrique. Lorsque la concentration en $[\text{Mo}]$ diminue, l'épaulement apparaît plus marqué et pour une concentration de 0,4 M, un maximum est observé à 632 nm ce qui traduit une augmentation de l'intensité relative de la bande à 640 nm au détriment de celle à 605 nm. On retrouve bien les mêmes allures et évolutions que dans le cas de l'imprégnation en excès à iso-teneur surfacique en molybdène.

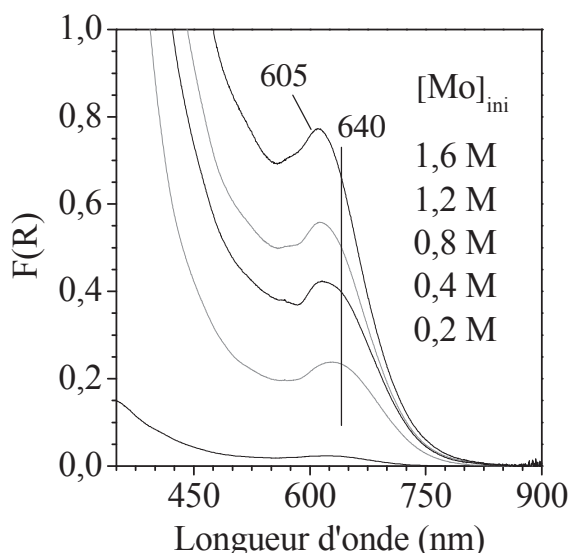


Figure 93 – Spectres UV-visible d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée à sec par une solution de $(3 \text{ Co}^{2+}; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$ en fonction de $[\text{Mo}]_{\text{ini}}$.

Enfin, il est difficile de conclure quant à la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ à partir des spectres Raman obtenus, à cause de la proximité de ses bandes avec celles des espèces étudiées. Pour tenter de déceler la présence éventuelle de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ formé par la dissolution partielle de l'alumine après contact avec la solution d'imprégnation, nous avons réalisé quelques analyses de RMN ^{27}Al . Les spectres obtenus par CP MAS n'ont pas permis de mettre en évidence le fin singulet à 14 ppm caractéristique de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ [62],[63]. Ceci tend à montrer que $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$, s'il est présent, l'est en faible quantité, comme nous le supposions lors de l'étude de l'imprégnation à l'équilibre.

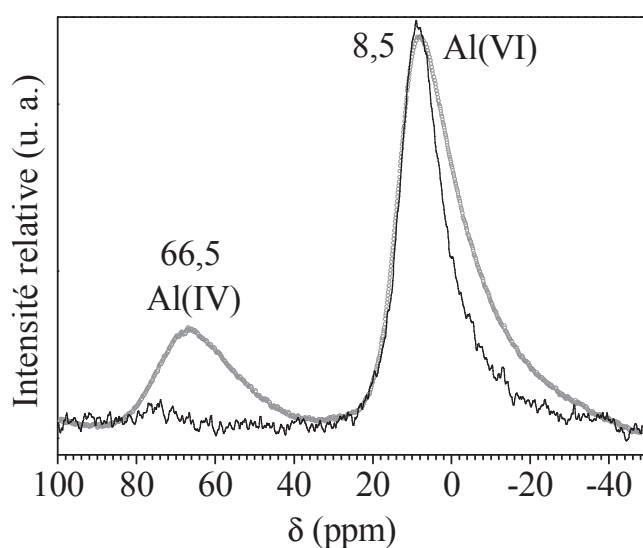


Figure 94 – Spectres RMN ^{27}Al , MAS (gris), CP MAS (noir) d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée à sec par une solution de $(3 \text{ Co}^{2+}; \text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-})$, exemple avec $[\text{Mo}] = 0,8$.

2.3 Conclusion

En conséquence, ces résultats confirment à la fois la formation de la phase amorphe lors d'une imprégnation à sec et la conservation du dimère. On retrouve bien la même évolution des espèces lorsque l'on raisonne en terme de densité de surface du molybdène sur l'alumine, quelle que soit la méthode d'imprégnation (en excès ou à sec) :

- Pour une densité surfacique inférieure à 2,4 atomes de Mo par nm², le dimère d'Anderson n'est pas conservé mais est décomposé en MoO₄²⁻ en interaction forte et faible avec l'alumine, puis commence à se condenser en heptamolybdates ; pendant que le cobalt(II) apporté par les contre-ions mais également par la décomposition du dimère est en interaction forte avec l'alumine.

- À partir de 2,4 et jusqu'à 3,8 atomes de Mo par nm², les monomolybdates sont toujours présents mais deviennent minoritaires par rapport aux heptamolybdates qui continuent de se former, puis le dimère d'Anderson commence à être conservé de plus en plus sur l'alumine ; en parallèle le cobalt forme toujours une phase amorphe en interaction avec l'alumine.

2.4 Généralisation du modèle de l'imprégnation

Le modèle a été déterminé à partir d'une solution "idéale" ne comportant que du dimère d'Anderson et il est intéressant de se demander si cet hétéropolyanion se conserve de la même manière à iso-teneur en molybdène mais à Co/Mo et à pH variables et si la phase amorphe à base de cobalt se forme.

2.4.1 Effet du rapport Co/Mo

À titre de rappel, la quantité relative en solution (chapitre III) de H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻ est de 100 % pour Co/Mo = 0,5, environ 60 % pour Co/Mo = 0,4 (40% de Mo₈O₂₆⁴⁻) et chute à 20 % pour Co/Mo = 0,3 (80 % de Mo₈O₂₆⁴⁻). Les spectres Raman de ces solutions sont présentés sur la **Figure 95**. D'après le paragraphe précédent traitant de l'effet de la concentration en [Mo] d'une solution (3 Co²⁺ ; H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻) à imprégner sur alumine, nous avons choisi une concentration de 1,2 M pour laquelle la présence d'heptamolybdates est aisément mise en évidence (**Figure 91**). Ce choix favorise l'observation des évolutions des solutions lors de l'imprégnation à sec sur le support.

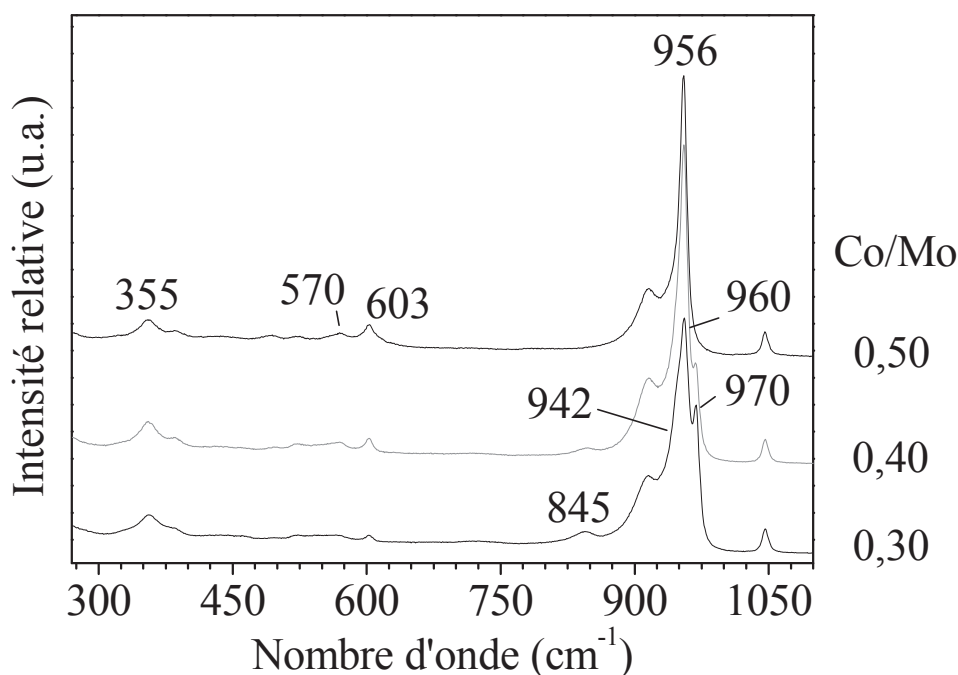


Figure 95 – Spectres Raman normalisés des solutions d'imprégnation à différents rapports Co/Mo pour $[Mo] = 1,2 \text{ M}$ et $pH = 2,4$.

La **Figure 96** présente les spectres Raman d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée à sec par une solution CoMo à différents rapports Co/Mo avec $[Mo] = 1,2 \text{ M}$, ce qui correspond à 2,5 atomes de Mo/nm². Un zoom aux grands nombres d'onde est effectué sur la **Figure 97** pour faciliter l'observation des épaulements. La première remarque sur les résultats obtenus concerne $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ qui n'est pas conservé sur l'alumine puisque ses bandes principales à 970, 960, 908 et 845 cm⁻¹ (**Figure 95**) ne sont pas observées quel que soit le rapport Co/Mo. En revanche, on observe la bande à 943 cm⁻¹ attribuée à $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ainsi qu'une bande à 920 cm⁻¹ (MoO_4 en interaction forte). Cette évolution peut être expliquée par l'effet tampon de l'alumine. En effet, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ n'est stable qu'à des pH acides inférieurs à 3 environ. D'après les imprégnations en excès, pour 2,5 atomes de Mo/nm², le pH dans le filtrat est situé autour de 5,3, valeur pour laquelle ce composé n'est donc pas stable au profit de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ qui lui est stable dans la gamme de concentration considérée.

Par ailleurs, la bande à 603 cm⁻¹ des dimères $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ est observée même pour un rapport Co/Mo de 0,3. La solution d'imprégnation ne contenant que 20% de dimère, cela suggère que la proportion de dimères décomposés lors de l'imprégnation est alors faible. Cette stabilité peut être expliquée par la présence en grande proportion des anions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ qui après adsorption, neutralisent la surface de l'alumine gamma réduisant ainsi son effet tampon et la décomposition des dimères (cf chapitre IV).

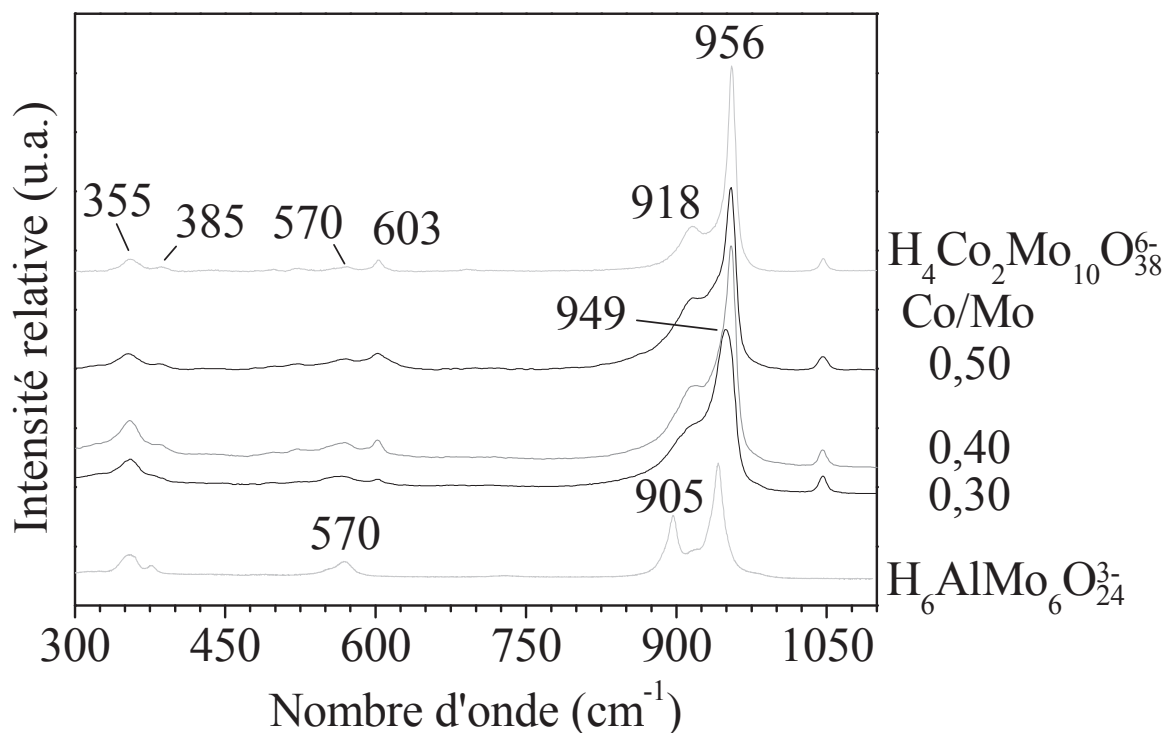


Figure 96 – Spectres Raman normalisés d'échantillons de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ imprégnés à sec par des solutions CoMo à différents rapports Co/Mo avec $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$ et $\text{pH} = 2,4$ et spectres références de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ et $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$.

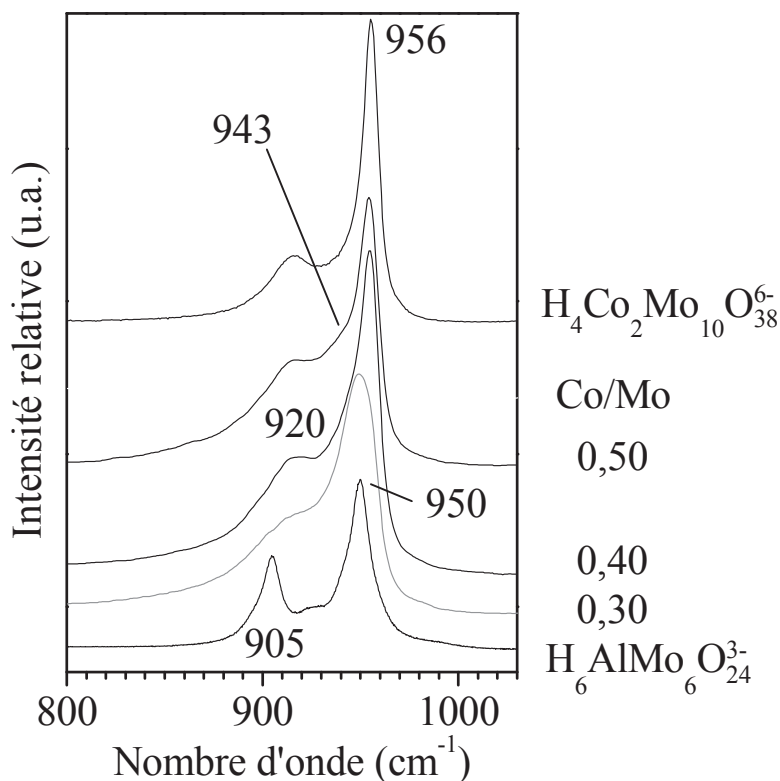


Figure 97 – Zoom des spectres Raman d'échantillons de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ imprégnés à sec par des solutions CoMo à différents rapports Co/Mo et $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$ et $\text{pH} = 2,4$ et spectres références de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ et $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$.

Enfin, on remarque sur la **Figure 98a** qui correspond à un zoom entre 450 et 670 cm^{-1} de la **Figure 96** que la bande large vers 600 cm^{-1} attribuée à des cations Co(II) en interaction avec l'alumine est observée pour $\text{Co/Mo}=0,3$ et augmente logiquement avec le rapport Co/Mo . La **Figure 98b** révèle une diminution du rapport d'amplitudes $\hat{a}_{570}/\hat{a}_{603}$ avec le rapport Co/Mo (pour une solution de dimère il vaut environ 0,45). Cela signifie que la quantité de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ augmente lorsque le rapport Co/Mo diminue au détriment de la quantité de dimère (la contribution de la bande large à 600 cm^{-1} ne peut impacter ce rapport car dans tous les cas les sites de l'alumine sont saturés, la contribution est donc la même).

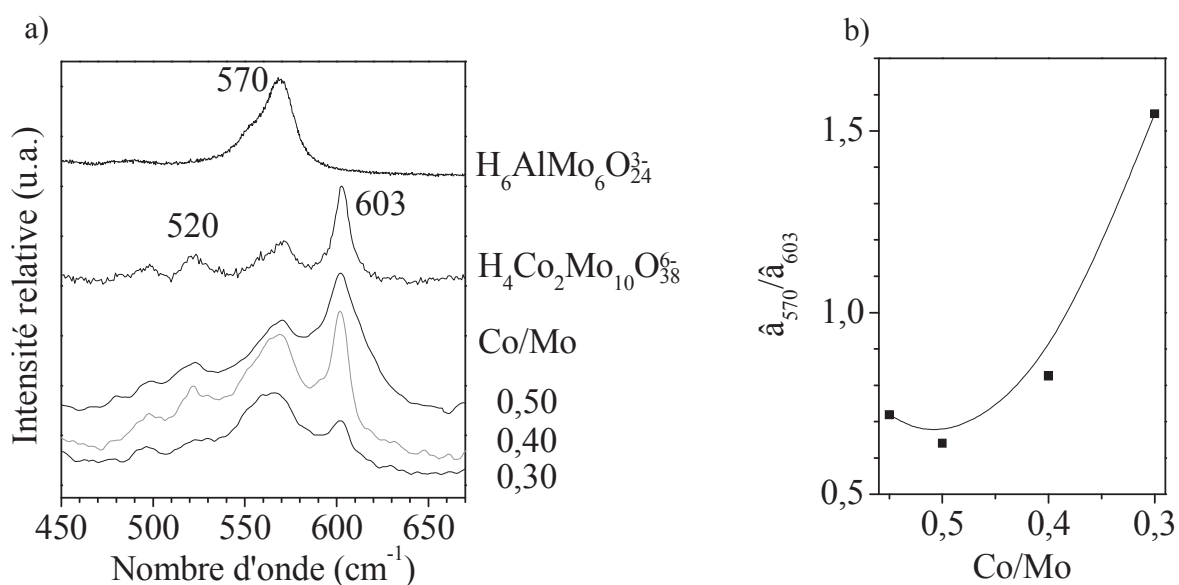


Figure 98 – a) Zoom des spectres Raman d'échantillons de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnés à sec par des solutions CoMo à différents rapports Co/Mo et $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$ et $\text{pH} = 2,4$, et b) Évolution du rapport $\hat{a}_{570}/\hat{a}_{610}$ de l'alumine imprégnée à sec en fonction de Co/Mo pour $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$.

Ainsi, pour les faibles rapports Co/Mo , l'heptamolybdate présent en grande quantité sur le support interagit avec des cations Al^{3+} pour former $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ [63]. En revanche, pour des rapports élevés, le dimère présent en grande quantité n'interagit pas avec les cations Al^{3+} dissous pour former l'aluminomolybdate ; des cations aluminium peuvent alors constituer les contre-ions des anions $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$.

La **Figure 99** présente les spectres UV- visible d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégné à sec par des solutions CoMo à différents rapports Co/Mo avec $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$. Lorsque $\text{Co/Mo} = 0,3$ la bande à 514 nm indique de grandes proportions de Co(II) en environnement octaédrique qui constituent les contre-ions des anions $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ adsorbés. La bande large vers 640 nm a été attribuée à la présence de cations Co(II) en environnement tétraédrique (en interaction avec l'alumine). Sa contribution relative est plutôt faible puisque le facteur de réponse de cette espèce est plus élevé que les autres (cf partie 1.2.1). Quand Co/Mo augmente, la bande de transfert de charge devient très importante rendant difficile l'interprétation des spectres UV-Visible. Toutefois, on remarque que l'intensité de la bande à 605 nm due à Co(III) augmente fortement en accord avec la forte augmentation des bandes Raman du dimère (**Figure 97**) et celle à 514 nm semble diminuer ce qui confirme la stabilisation du dimère.

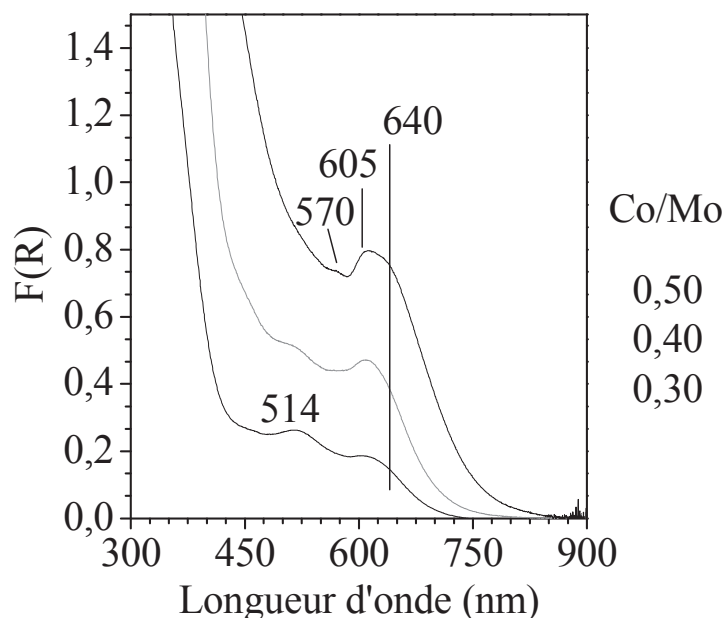


Figure 99 – Spectres UV- Vis d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ –imprégné à sec par des solutions CoMo à différents rapports Co/Mo et $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$.

La **Figure 100** présente les spectres RMN ^{27}Al MAS et CP-MAS d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée par une solution CoMo de rapport $\text{Co/Mo} = 0,3$ avec $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$. Là encore, les spectres RMN ^{27}Al ne permettent pas de mettre en évidence la présence de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ alors que ces anions sont clairement mis en évidence par spectroscopie Raman dans ces conditions. Cela signifie que la présence des cations Co^{2+} paramagnétiques, probablement en contre-ions de l'aluminomolybdate, ne permet pas son observation (singulet 14 ppm ^[63]) par RMN ^{27}Al pour cette étude.

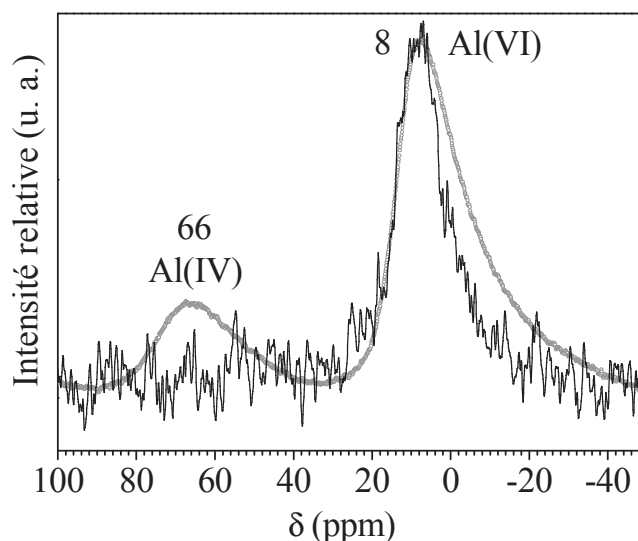


Figure 100 – Spectres RMN 27 Al, MAS (gris), CP MAS (noir) d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégnée par une solution CoMo de rapport Co/Mo = 0,3 avec $[\text{Mo}] = 1,2 \text{ M}$.

2.4.2 Influence du pH de la solution (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$)

Nous avons vu grâce à l'étude en solution et les résultats des imprégnations en excès, que le dimère se décomposait à des valeurs de pH au moins supérieures à 5,5. Dans la mesure où le contact avec le support lors de l'imprégnation génère une remontée de pH, il est intéressant de se demander si le dimère ne sera pas plus facilement conservé lorsque la solution d'imprégnation est plus acide que le pH naturel (3,5). Ainsi, nous avons étudié par spectroscopie Raman l'influence d'une diminution de pH d'une solution de (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) sur la nature des espèces présentes après imprégnation à sec de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour différentes concentrations en molybdène pour un rapport Co/Mo de 0,5.

La **Figure 101** présente tout d'abord les spectres Raman obtenus pour une concentration $[\text{Mo}] = 0,4 \text{ M}$ en fonction du pH. Les spectres Raman enregistrés correspondent à un mélange d'heptamolybdates ($940, 898, 355 \text{ cm}^{-1}$), de monomolybdates ($920 - 896, 320 \text{ cm}^{-1}$), et de la phase dispersée d'oxyde de cobalt (massif large autour de 600 cm^{-1}). Pour les faibles valeurs de pH et notamment à $\text{pH} = 1,52$, une bande supplémentaire est observée vers 570 cm^{-1} attribuée à $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$. On observe également un décalage de la bande principale de 940 à 950 cm^{-1} qui va dans le sens de la formation de l'aluminomolybdate (raie principale à 949 cm^{-1}).

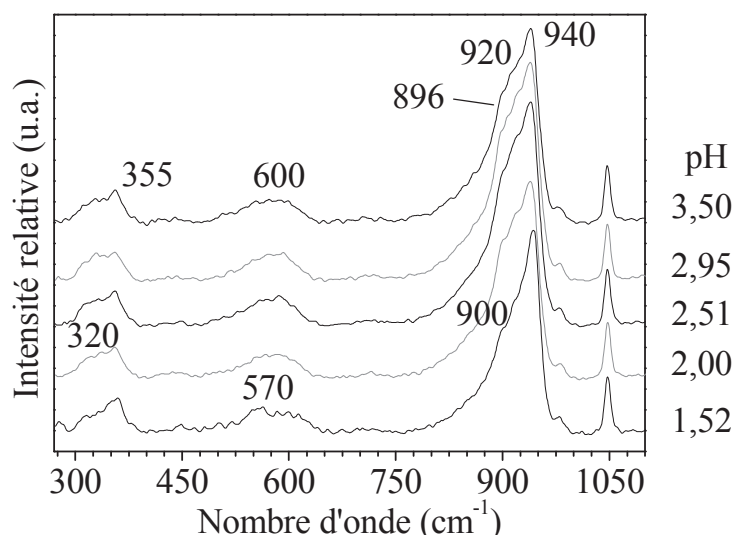


Figure 101 – Spectres Raman normalisés d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégné à sec en fonction du pH de la solution d'imprégnation (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) à 0,4 M en Mo.

La **Figure 102** présente les spectres obtenus pour $[\text{Mo}] = 0,8 \text{ M}$, à des valeurs de pH équivalentes au cas précédent, pour laquelle le dimère est mieux conservé sur l'alumine. Le spectre de l'alumine imprégnée par une solution de (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) correspond à un mélange de dimère ($955, 603, 355 \text{ cm}^{-1}$) d'heptamolybdates ($940\text{-}943, 355 \text{ cm}^{-1}$), de monomolybdates ($920 - 9896, 320 \text{ cm}^{-1}$), et de la phase dispersée d'oxyde de cobalt (massif large autour de 600 cm^{-1}). D'après l'intensité relative de la bande à 956 cm^{-1} , le dimère semble être mieux conservé pour un pH de 2,5. Cependant, lorsque le pH est en dessous de 2, nous observons là encore la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ ($950, 570 \text{ cm}^{-1}$) au détriment de $\text{Mo}_4\text{O}_{24}^{6-}$.

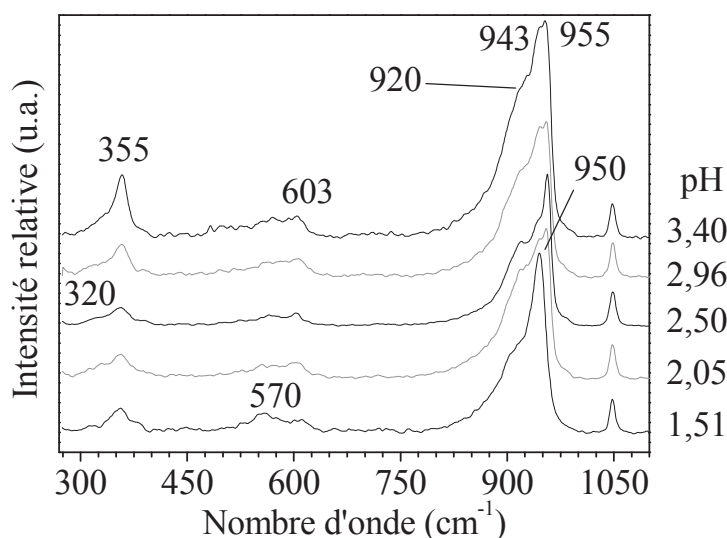


Figure 102 – Spectres Raman normalisés d'un échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ imprégné en fonction du pH de la solution d'imprégnation (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) à 0,8 M en Mo.

Enfin, la **Figure 103** présente les spectres obtenus pour $[Mo] = 1,2 M$ pour laquelle le dimère est encore mieux conservé sur l'alumine. Le spectre de l'alumine imprégnée par une telle solution contient bien les caractéristiques du dimère ($955, 603, 355 \text{ cm}^{-1}$), et dans une moindre mesure, d'heptamolybdates ($940-943, 355 \text{ cm}^{-1}$), de monomolybdates ($320, 896 - 920 \text{ cm}^{-1}$), et de la phase dispersée d'oxyde de cobalt (massif large autour de 600 cm^{-1}). Quand le pH est diminué en dessous de 2, nous observons toujours la formation de $H_6AlMo_6O_{24}^{3-}$ ($950, 570 \text{ cm}^{-1}$).

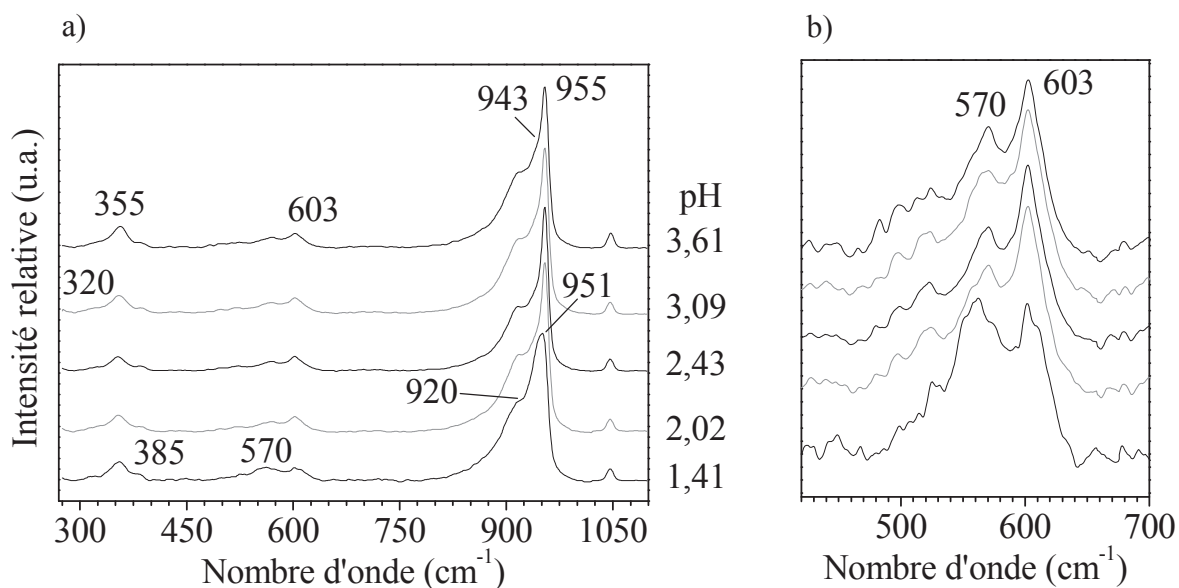


Figure 103 – a) Spectres Raman normalisés d'un échantillon de $\gamma-Al_2O_3$ imprégné en fonction du pH de la solution d'imprégnation ($3 Co^{2+}$; $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$) à $1,2 M$ en Mo, et b) zoom entre 400 et 700 cm^{-1} .

Ainsi, alors que l'on pouvait penser que la diminution du pH initial améliorerait la conservation du dimère en limitant la remontée de pH dû à l'effet tampon de l'alumine, cela n'a finalement que peu d'effet. Au contraire, un pH trop acide favorise la dissolution de l'alumine et donc la formation de $H_6AlMo_6O_{24}^{3-}$.

3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à comprendre les phénomènes physico-chimiques complexes se produisant lors de l'étape d'imprégnation en travaillant par étapes. La première a consisté à étudier l'imprégnation en excès qui constitue le cas intermédiaire entre la simulation réalisée en solution et l'imprégnation à sec utilisée industriellement tout en obtenant des informations à la fois sur la solution (pH, concentrations) et sur le support. Ces informations récoltées ont permis de construire l'isotherme d'adsorption du molybdène et du cobalt sur l'alumine en imprégnant ce support avec une solution de (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) et ainsi d'élaborer les hypothèses de réactions mises en jeu. Nous avons ensuite validé ces hypothèses en étudiant le cas de l'imprégnation à sec, qui constitue le mode de préparation réaliste des catalyseurs d'hydrotraitement. Le lien entre ces deux méthodes d'imprégnation réside dans le paramètre Mo/nm^2 .

Les résultats montrent que les évolutions observées sur les catalyseurs par spectroscopie Raman et UV-Vis sont similaires pour une même densité surfacique de Mo/nm^2 quelle que soit la méthode d'imprégnation. De plus, contrairement à ce qui a été observé en solution, c'est-à-dire la conservation du dimère sur une large gamme de concentration en molybdène, il s'avère que la nature des espèces adsorbées sur l'alumine dépend fortement de la concentration initiale des différents éléments et donc de leur densité surfacique sur le support.

En effet, lorsque la teneur surfacique Mo/nm^2 est faible (inférieure à 2,5 atomes de Mo/nm^2), l'effet tampon du support ($\text{PCN} = 8$) est prédominant. Comme l'ont montré les mesures de pH réalisées lors de l'étude de l'imprégnation en excès, le pH de la solution contenu dans les pores lors d'une imprégnation à sec dépasse alors très probablement une valeur se situant autour de 4,5-5 pour laquelle le dimère devient instable, d'après l'étude en solution. C'est ici que la cohérence se fait entre les résultats des études en solution et d'imprégnations. En effet, plus que la concentration, c'est le pH engendré par celle-là au contact de l'alumine qui détermine le devenir des espèces lors de l'imprégnation. Ainsi, les premières molécules de dimères $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ qui rencontrent la surface de l'alumine se voient décomposées en molybdates MoO_4^{2-} et Co^{2+} , adsorbés à la fois faiblement (interactions électrostatiques via liaisons hydrogène et paire d'ions) et fortement (interactions covalentes via la formation de complexes de surface) avec l'alumine. La surface de l'alumine étant chargée positivement (pH des solutions $< \text{pH}_{\text{PCN}}$), les anions

auront tendance à mieux s'adsorber et ainsi modifier la charge de surface. Les cations pourront également être adsorbés significativement.

Lorsque la densité surfacique se rapproche puis dépasse 2,5 atomes de Mo par nm², les monomolybdates formés commencent à se condenser en heptamolybdates Mo₇O₂₄⁶⁻ qui sont alors adsorbés sur l'alumine via des interactions électrostatiques. La présence des heptamolybdates va également permettre la formation de H₆AlMo₆O₂₄³⁻ dont la quantité reste toutefois négligeable.

Ensuite, lorsque la densité surfacique en molybdène se rapproche de 3,8 atomes de Mo par nm², le dimère commence à être conservé, et l'est de façon très majoritaire au-delà de 4 atomes de Mo / nm². Malgré tout, cette conservation n'est jamais totale car les premières molécules de dimères sont toujours décomposées en monomolybdates (formant éventuellement des heptamolybdates) au contact de l'alumine, ce qui a pour conséquence de modifier la surface et notamment de neutraliser les sites capables de décomposer le dimère.

Enfin, la formation d'une phase amorphe à base de cobalt en interaction avec l'alumine a été observée dans le cas des imprégnations à sec et en excès et ce, dès l'arrivée des premières molécules sur le support.

Par conséquent, la quantité de défauts du support, son point de charge nulle, et plus généralement ses propriétés de surface, vont impacter la conservation du dimère et la quantité de la phase amorphe contenant le cobalt.

Nous avons ensuite cherché à généraliser ces résultats en étudiant des imprégnations de solution avec des pH et des rapports Co/Mo différents. Il apparaît que, lorsque le rapport Co/Mo diminue, les mêmes phénomènes se produisent, et il faut toujours tenir compte de la spéciation de la solution d'imprégnation de départ. Effectivement, lorsque Co/Mo < 0,5 la solution d'imprégnation contient d'autant plus de Mo₈O₂₆⁴⁻ que le rapport Co/Mo est faible. Or, cet octamolybdate, stable en milieu acide uniquement, se transforme en molybdates puis heptamolybdates au contact de l'alumine (favorisant l'apparition de l'aluminomolybdate). La quantité de ces espèces augmente alors. Par ailleurs, cette augmentation est renforcée car les heptamolybdates se forment également par décomposition de H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻, d'autant plus à Co/Mo = 0,3 où le dimère d'Anderson est largement décomposé.

Quant au pH des solutions d'imprégnation, sa diminution aurait pu améliorer la conservation des espèces (stables en milieu acide) après imprégnation du support. Or, il s'est avéré que cela favorisait la dissolution de l'alumine et ainsi la formation de H₆AlMo₆O₂₄³⁻ à partir d'heptamolybdates.

En conséquence, pour obtenir la meilleure conservation possible du dimère présent à 100% dans une solution dont $\text{Co/Mo} = 0,5$, il est nécessaire que la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation soit assez élevée pour que l'effet tampon soit minimisé, c'est-à-dire pour que le nombre de sites de surface soit négligeable par rapport au nombre de molécules de dimères en solution. De plus, il est préférable de ne pas réduire le pH naturel des solutions d'imprégnation en ajoutant un acide afin de ne pas favoriser la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$, ni d'augmenter ce pH en ajoutant une base afin d'éviter la décomposition du dimère en MoO_4^{2-} et Co^{2+} ainsi que la formation de la phase amorphe de cobalt et de précipités.

Afin d'améliorer la conservation du dimère et de réduire la quantité de phase amorphe à base de cobalt, plusieurs propositions sont avancées. Ainsi, la modification des propriétés du support est envisagée : point de charge nulle, teneur en défauts, densité de sites de surface, etc. Radicalement, d'autres supports peuvent être utilisés. L'ajout d'additifs, de plus en plus étudié, est également envisageable, et permettrait de complexer par exemple le cobalt pour diminuer ses interactions avec le support, en évitant de créer une phase amorphe.

Chapitre V – Effet de la méthode de préparation des catalyseurs CoMo sur la phase active sulfure

Pour comprendre l'intérêt d'utiliser des HPA particuliers lors de la synthèse des catalyseurs d'hydrotraitement et leur impact sur l'activité, nous avons préparé d'une part des catalyseurs à base de HMA et de nitrate de cobalt de façon standard (appelée par la suite *voie HMA*) ; et d'autre part des catalyseurs à base de dimère d'Anderson (appelé par la suite *voie HPA*), avec les mêmes teneurs en métaux. Pour pouvoir comparer les résultats avec des travaux antérieurs, nous nous focaliserons sur les catalyseurs préparés par imprégnation à sec, qui constitue le mode de préparation industriel des catalyseurs d'hydrotraitement.

Ainsi, après une présentation de la préparation des catalyseurs et de leur caractérisation à l'état séché et calciné par spectroscopie Raman, nous avons estimé leur activité catalytique en hydrotraitement, via des tests sur molécule modèle. Le choix s'est porté sur l'hydrogénation du toluène à taux de soufre constant où les catalyseurs sont sulfurés *in situ*. Cette réaction est en effet indicatrice de l'activité hydrogénante du catalyseur testé et donc indirectement du caractère hydrodésulfurant du catalyseur, puisque l'hydrodésulfuration des molécules soufrées réfractaires (type alkyl DBT) s'effectue selon deux voies ^[142]. L'une est la désulfuration directe, et l'autre passe préalablement par l'hydrogénation des cycles aromatiques, ce qui favorise alors l'élimination du soufre. Les informations sont ainsi intéressantes car ces catalyseurs peuvent être mis en œuvre pour l'hydrodésulfuration des gazoles.

Avant de réaliser les tests, nous avons conservé une partie des catalyseurs que nous avons préparés dans le but de les sulfurer *ex situ* pour pouvoir caractériser leur phase active. A cette fin, des clichés MET ont été effectués pour déterminer la morphologie des feuillettes de MoS₂. Puis, des analyses XPS ont été réalisées afin d'identifier la nature et de quantifier les différentes phases à base de molybdène et de cobalt formées au cours de l'activation (sulfuration) des catalyseurs. Ces données nous ont permis de dégager l'apport essentiel de la préparation à base d'HPA par rapport à la voie HMA, ainsi que le rôle des paramètres expérimentaux (concentration, Co/Mo, pH) choisis lors de préparation des catalyseurs.

1. Choix des catalyseurs

Afin de dégager les informations les plus pertinentes sur la relation entre l'étape d'imprégnation (à sec) et l'activité des catalyseurs à base d'HPA d'Anderson, nous avons choisi de préparer des échantillons présentant des caractéristiques significativement différentes (**Tableau 20**), en nous appuyant sur les études des chapitres précédents.

Tableau 20 – Les différents catalyseurs CoMo préparés et leurs caractéristiques.

Méthode de préparation	État avant sulfuration	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution			Teneur massique	
		[Mo] mol/L	Co/Mo	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈ ⁶⁻	%Mo	%Co
Voie HMA	séché	1,6	0,3	100 %	-	-	10,0	1,8
Voie HMA	calciné	1,6	0,3	100 %	-	-	10,0	1,8
Voie HMA	séché	1,6	0,5	100 %	-	-	9,5	3,0
Voie HMA	calciné	1,6	0,5	100 %	-	-	9,5	3,0
Voie HPA	séché	1,6	0,3	-	80 %	20 %	10,0	1,8
Voie HPA	calciné	1,6	0,3	-	80 %	20 %	10,0	1,8
Voie HPA	séché	1,6	0,5	-	-	100 %	9,5	3,0
Voie HPA	calciné	1,6	0,5	-	-	100 %	9,5	3,0
Voie HPA	séché	0,8	0,5	-	-	100 %	5,4	1,7
Voie HPA	séché	0,8	0,3	-	80 %	20 %	5,5	1,0

Notes : ici,

10,0 % Mo correspond environ à 17,5 % MoO₃ ou à 3,0 atomes de Mo par nm²

5,5 % Mo correspond environ à 9,6 % MoO₃ ou encore 1,5 atomes de Mo par nm²

3,0 % Co correspond environ à 4,5 % CoO ou à 1,1 atome de Co par nm²

1,8 % Co correspond environ à 2,5 % CoO ou à 0,6 atome de Co par nm².

Pour comparaison, deux catalyseurs préparés classiquement à partir de solutions de HMA et nitrate de cobalt (voie HMA) avec une concentration en molybdène de 1,6 M ont été caractérisés et testés. L'un avec un rapport Co/Mo de 0,3 et l'autre de 0,5, ce qui correspond respectivement à des catalyseurs CoMo aux teneurs massiques de 10,0 % MoO₃ et 1,8 % CoO, ainsi que 9,5 % MoO₃ et 3,0 % CoO. En parallèle, deux catalyseurs à base de dimère d'Anderson avec la même teneur en molybdène ([Mo] = 1,6 M) ont également été préparés (voie HPA). La variation du rapport Co/Mo entraîne par contre une répartition d'espèces différente sur l'alumine. Ainsi, avec un rapport Co/Mo = 0,3 la solution d'imprégnation contient 20 % de dimère d'Anderson et 80 % d'octamolybdate ; et avec un rapport Co/Mo = 0,5 la solution d'imprégnation contient 100 % de dimère d'Anderson (d'après l'étude des solutions du chapitre III). Nous avons également pu montrer que la

concentration en molybdène de la solution d'imprégnation jouait un rôle important dans la conservation des espèces sur le support après imprégnation. Nous avons donc préparé deux catalyseurs supplémentaires à base de dimère d'Anderson à plus faible teneur : $[\text{Mo}] = 0,8$ M avec $\text{Co/Mo} = 0,3$ pour l'un et $0,5$ pour l'autre, ce qui correspond à des teneurs massiques respectives de $5,5\%$ MoO_3 et $1,0\%$ CoO , ainsi que $5,4\%$ MoO_3 et $1,7\%$ CoO . Les solutions d'imprégnation sont identiques à celles où $[\text{Mo}] = 1,6$ M mais le dimère est presque entièrement décomposé après imprégnation lorsque $[\text{Mo}] = 0,8$ M alors qu'il est conservé en grande proportion quand $[\text{Mo}] = 1,6$ M (cf chapitre IV).

2. Préparation des catalyseurs

2.1 Imprégnation et maturation

Les tests catalytiques étant réalisés à l'aide d'une unité pilote existante conçue pour des tests sur extrudés, ils ne peuvent pas être effectués sur des poudres car elles entraîneraient des problèmes de bouchages. Par ailleurs, les supports industriels des catalyseurs d'hydrotraitement se présentent sous forme d'extrudés. Pour ces raisons et contrairement à toutes les préparations réalisées précédemment, les catalyseurs pour les tests catalytiques ont été préparés par imprégnation à sec d'extrudés d'alumine γ (extrudés trilobes de diamètres $1,2$ mm). Il a donc d'abord fallu vérifier que le passage de l'alumine en poudre à l'alumine extrudée donnait des catalyseurs aux caractéristiques identiques en terme d'espèces de surface. Différents temps de maturation ont été étudiés pour comparer les résultats obtenus sur poudre et sur extrudés, allant de 5 heures à 5 jours. Nous avons ainsi caractérisé par spectrométrie Raman les extrudés d'alumine imprégnés par une solution au rapport Co/Mo de $0,5$ avec $[\text{Mo}] = 1,6$ M sur 10 points d'analyse répartis de manière aléatoires sur les extrudés (*Figure 104* et *Figure 105*). Qualitativement, les allures des spectres sont toutes voisines.

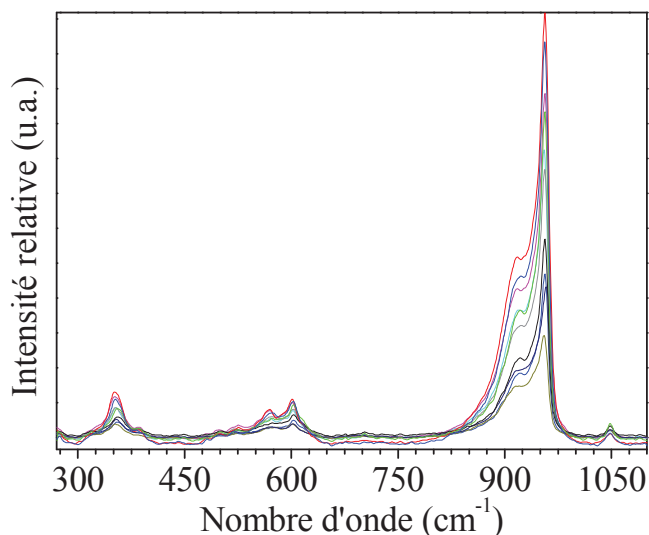


Figure 104 – Spectres Raman normalisés réalisés en 10 points d'un échantillon d'extrudés d'alumine imprégnée par une solution CoMo-0,5 avec $[Mo] = 1,6 M$ après 5 jours de maturation.

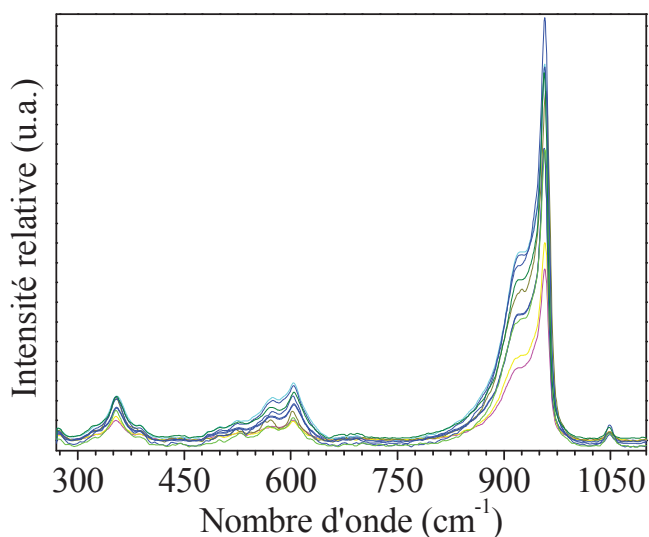


Figure 105 – Spectres Raman réalisés en 10 points d'un échantillon d'extrudés d'alumine imprégnée par une solution 0,5Co:Mo avec $[Mo] = 1,6 M$ après 5 heures de maturation

Quantitativement, nous observons que l'amplitude des bandes à 956 cm^{-1} (dimère d'Anderson) et à 920 cm^{-1} (MoO_4 déformé par l'interaction forte avec la surface du support) est similaire à moins de 5% près sur poudre et sur extrudés, et ce quel que soit le temps de maturation considéré (**Tableau 21**). Pour la réalisation des tests, nous avons donc préparé les catalyseurs par imprégnation à sec d'extrudés trilobés d'alumine γ en réalisant une maturation de 5 heures à pression et température ambiantes en atmosphère saturée en vapeur d'eau.

Tableau 21 – Valeurs moyennes et écarts types des rapports d'amplitude $\hat{a}_{956}/\hat{a}_{920}$ obtenus sur 10 points d'analyse d'un échantillon d'alumine imprégnée par une solution CoMo-0,5 avec $[Mo] = 1,6 M$.

Granulométrie	Temps de maturation	Moyenne $\hat{a}_{956}/\hat{a}_{920}$	Écart-type $\hat{a}_{956}/\hat{a}_{920}$
Poudre	3 heures	$2,33 \pm 0,10$	0,11
Poudre	48 heures	$2,30 \pm 0,10$	0,16
Extrudés	5 heures	$2,23 \pm 0,10$	0,10
Extrudés	5 jours	$2,27 \pm 0,10$	0,11

2.2 Séchage

Les différents échantillons ont ensuite été séchés à pression ambiante et à 110°C pendant 5 heures pour éliminer l'eau. La **Figure 106** rassemble les spectres Raman des échantillons séchés.

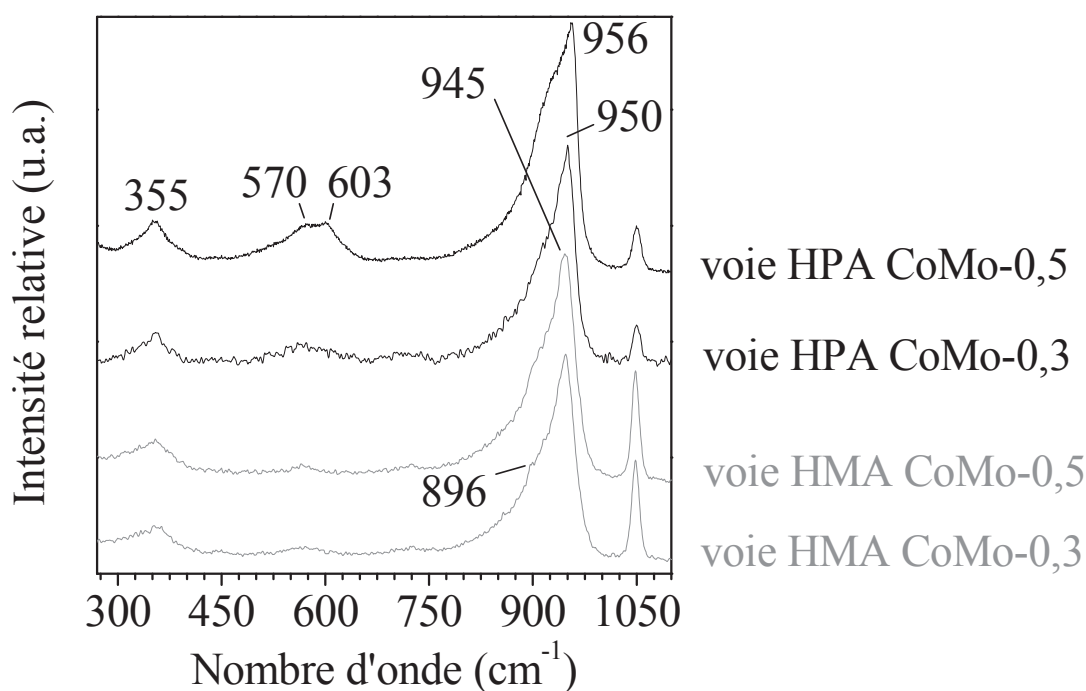


Figure 106 – Spectres Raman des différents échantillons séchés préparés à partir d'une solution de molybdène à 1,6 M (voie HMA ou HPA) et de rapports Co/Mo = 0,3 et 0,5.

Quel que soit le rapport Co/Mo (0,3 ou 0,5), les catalyseurs séchés préparés à partir de HMA présentent une bande intense large principale centrée autour de 945 cm^{-1} et une bande de faible intensité à 355 cm^{-1} , indiquant une phase dispersée de polymolybdates ; ainsi qu'un épaulement à 896 cm^{-1} , indiquant la présence de monomolybdates. La bande du nitrate (vers 1050 cm^{-1}) est logiquement plus intense dans le cas de ces préparations utilisant du nitrate

de cobalt par rapport aux préparations à base de dimère d'Anderson (voie HPA) où le nitrate n'est apporté que par l'étalon interne (nitrate de sodium). Précisons que pour les tests catalytiques, nous n'avons pas introduit de nitrate de sodium dans les catalyseurs.

En ce qui concerne les catalyseurs préparés par la voie HPA, une partie des dimères d'Anderson est conservée et dispersée sur les supports séchés lorsque le rapport Co/Mo = 0,5 car une bande intense large principale est centrée autour de 956 cm^{-1} et deux bandes larges se distinguent à 603 et 570 cm^{-1} en plus de celle à 355 cm^{-1} . De plus, on observe un massif vers 580 cm^{-1} attribué à des vibrations Co-O-Al et qui correspond à des cations Co^{2+} en interaction forte avec le support. Cette bande a une intensité relative importante contrairement à l'échantillon préparé par voie HMA pour un même rapport Co/Mo ce qui révèle une grande différence d'interaction des cations Co^{2+} suivant le mode de préparation ; l'utilisation de nitrate de cobalt pour la voie HMA induisant probablement la reformation de ce sel lors du séchage.

Lorsque Co/Mo = 0,3 la bande principale de l'échantillon préparé par voie HPA est décalée autour de 950 cm^{-1} et les bandes à 570 et 603 cm^{-1} sont inexistantes, indiquant l'absence du dimère d'Anderson sur le support. Ces signaux montrent plutôt la présence d'une phase dispersée de polymolybdates et d'une faible quantité de cobalt en interaction avec l'alumine. Ainsi, les catalyseurs HMA-1,6Mo-0,5Co, HMA-1,6Mo-0,3Co et HPA-1,6Mo-0,3Co ont des espèces molybdéniques de surface de nature voisine.

Ces résultats de spectrométrie Raman sont confirmés par spectroscopie UV-visible comme le montrent les spectres des mêmes échantillons représentés sur la **Figure 107**. En effet, une bande large intense de Co(II) octaédrique centrée autour de 545 nm est présente sur les spectres UV-visible du catalyseur séché CoMo-0,3 préparé par la voie HPA ainsi que pour CoMo-03 et CoMo-0,5 préparés par la voie HMA. Ces trois spectres ont la même allure. Par contre, le spectre du catalyseur séché CoMo-0,5 préparé par la voie HPA est bien similaire au spectre d'une solution de dimère d'Anderson (bande vers 605 nm). Enfin, nous remarquons sur tous les spectres UV-visible un épaulement vers 640 nm attribué à Co(II) tétraédrique.

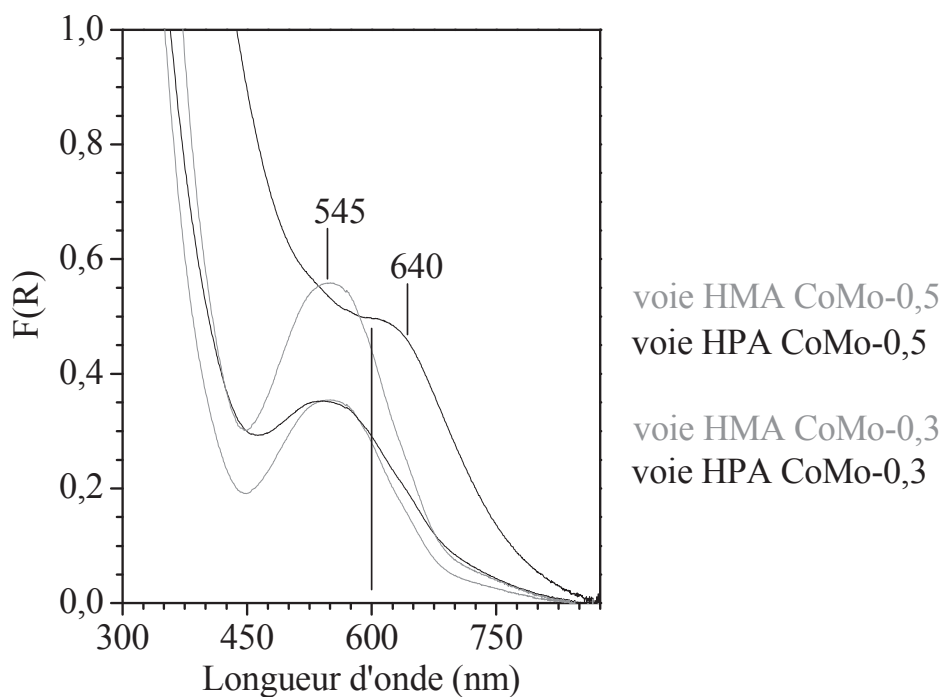


Figure 107- Spectres UV-visible des différents échantillons séchés préparés à partir d'une solution de molybdène à 1,6 M (voie HMA ou HPA) et de rapports Co/Mo = 0,3 et 0,5.

2.3 Calcination

Les échantillons ont été calcinés à 450°C pendant 2 heures afin de comparer leurs activités avec celles des catalyseurs uniquement séchés. La calcination est une étape généralement réalisée lors de la préparation des catalyseurs d'hydrotraitement. En fonction de la préparation, cette opération peut en effet être nécessaire pour éliminer les contre-ions gênants amenés par les sels utilisés dans la préparation des catalyseurs notamment pour la voie HMA (ammonium, nitrate). De plus, cette étape modifie la structure des espèces de surface et leurs interactions avec le support. La **Figure 108** présente les spectres Raman les plus représentatifs des échantillons calcinés.

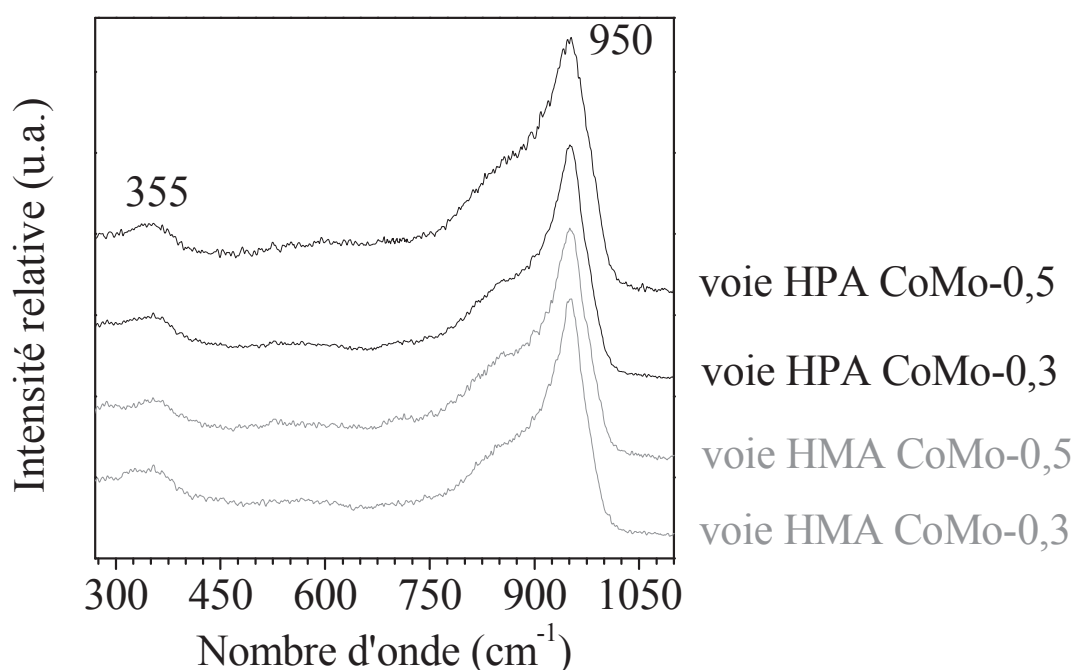


Figure 108 – Spectres Raman des différents échantillons séchés puis calcinés préparés à partir d'une solution de molybdène à 1,6 M (voie HMA ou HPA) avec des rapports Co/Mo = 0,3 et 0,5.

Quels que soient le rapport Co/Mo (0,3 ou 0,5) et la méthode de préparation, les composés calcinés présentent tous une bande intense large principale centrée autour de 950 cm⁻¹ et une bande de faible intensité à 355 cm⁻¹, indiquant une phase dispersée de polymolybdates^[24]. La bande des nitrates (vers 1050 cm⁻¹) est logiquement absente puisqu'ils ont été éliminés à la calcination. On remarque que pour l'échantillon préparé par la voie HPA avec un rapport Co/Mo de 0,5, la bande large vers 580 cm⁻¹ n'est plus observée ce qui signifie que le cobalt à l'origine de cette bande (Co²⁺ en interaction forte avec l'alumine, cf **Figure 106**) est présent sous une autre forme.

Par ailleurs, à l'exception du composé préparé à base de dimère d'Anderson avec $\text{Co/Mo} = 0,5$, les catalyseurs présentent des hétérogénéités à l'échelle du micron dues à la formation des cristallites de $\alpha\text{-MoO}_3$ dont les bandes caractéristiques sont observées à 995, 820, 665, 375, 335 et 290 cm^{-1} (**Figure 109**).

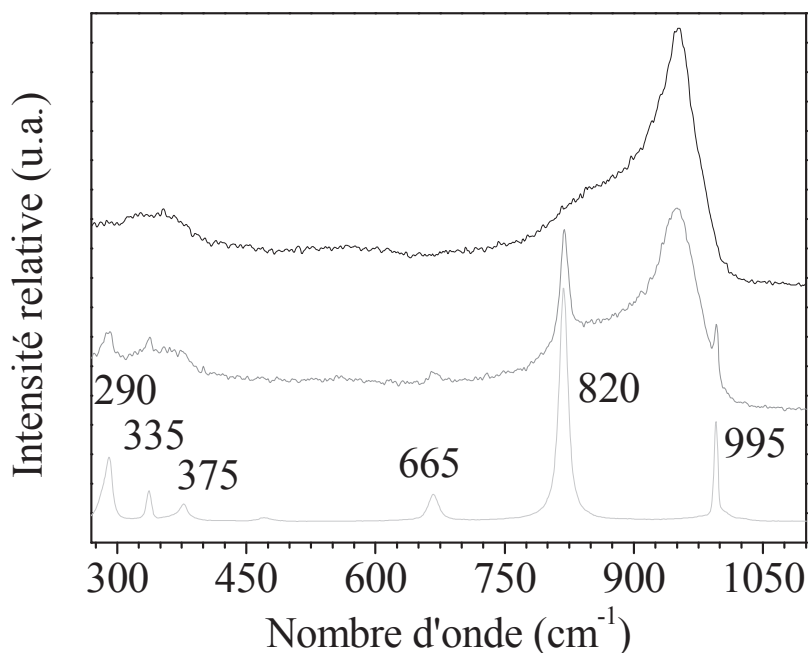


Figure 109 – Spectres Raman de différentes zones d'analyse d'un composé calciné préparé à base d'une solution de HMA et nitrate de cobalt, avec $[\text{Mo}] = 1,6 \text{ M}$ et $\text{Co/Mo} = 0,3$. En noir : phase polymolybdates ; en gris foncé : mélange de phases polymolybdates et $\alpha\text{-MoO}_3$; en gris clair : phase $\alpha\text{-MoO}_3$.

Notons toutefois que la phase $\alpha\text{-MoO}_3$ n'est observée qu'en quelques points ce qui suggère que la phase dispersée de polymolybdates est majoritaire. Finalement, tous les spectres sont équivalents, ce qui signifie que la calcination nivelle les structures de surface des composés à base de molybdène.

La spectroscopie UV-visible nous permet de caractériser le cobalt dans les catalyseurs. Les spectres correspondants sont représentés sur la **Figure 110**. Ils présentent tous la même allure quelle que soit la méthode de préparation et le rapport Co/Mo . Trois principales bandes larges sont observées : 545, 590, et 640 nm. Celles-ci dénotent la présence de Co(II) tétraédrique dans une phase CoAl_2O_4 . Le fait que la calcination nivelle les structures de surface des composés est donc confirmé.

Cependant, le cobalt en environnement tétraédrique répond fortement en absorption UV-visible et masque très probablement les bandes caractéristiques d'autres espèces. Les outils de caractérisation utilisés ici ne permettent pas d'effectuer une analyse fine des différences entre les échantillons après séchage.

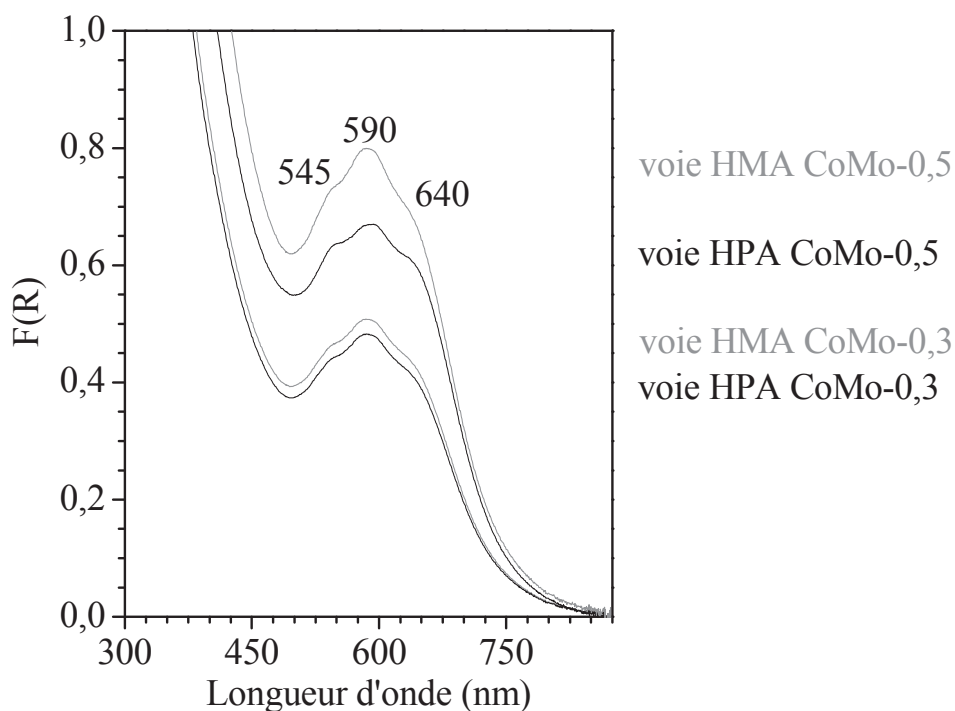


Figure 110 – Spectres UV-visible des différents échantillons séchés puis calcinés préparés à partir d'une solution de molybdène à 1,6 M (voie HMA ou HPA) avec des rapports Co/Mo = 0,3 et 0,5.

3. Performances catalytiques

Les tests catalytiques ont été effectués selon les conditions présentées au chapitre II (sulfuration *in-situ* des catalyseurs) où les détails des calculs d'activités sont également indiqués. Dans chaque cas, nous donnerons la constante de vitesse massique, appelée K_{act-1} , exprimée en mole de toluène convertie par gramme de catalyseur et par heure ; et la constante de vitesse intrinsèque, appelée K_{act-2} , exprimée en mole de toluène convertie par mole de molybdène et par heure. Nous exposons tout d'abord les données récoltées sur les catalyseurs séchés en fonction des différents paramètres de préparation, puis nous comparons ces données à celles des catalyseurs calcinés pour lesquels les HPA sont détruits, comme vu au paragraphe précédent.

3.1 Catalyseurs séchés

3.1.1 Impact des précurseurs : voie HMA vs voie HPA

Le **Tableau 22** nous permet de comparer les résultats des tests catalytiques obtenus lors de la préparation classique en utilisant une solution de HMA et de nitrate de cobalt (voie HMA) avec la préparation optimisée de la solution d'imprégnation du dimère d'Anderson (voie HPA). Les catalyseurs ont ici été directement testés après séchage. Pour des teneurs identiques en métaux et un rapport Co/Mo = 0,5, un gain d'activité massique de 46 % (de $9,1 \cdot 10^{-3}$ à $13,3 \cdot 10^{-3}$ mol/g/h) est observé lorsque l'on passe de la méthode de préparation classique à celle de l'HPA. L'activité intrinsèque est également améliorée. Ceci confirme bien l'intérêt de l'utilisation de cette méthode de préparation ^{[24],[27],[46]}.

Tableau 22 – Résultats des tests catalytiques effectués sur deux catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HMA et la voie HPA.

Méthode de Préparation	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution		Présence de $H_4Co_2 Mo_{10}O_{38}^{6-}$ sur Al_2O_3	K_{act-1} mol/g/h ± 10%	K_{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	$Mo_7O_{24}^{6-}$	$H_4Co_2 Mo_{10}O_{38}^{6-}$			
Voie HMA	1,6	0,5	100 %	-	0	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,92
Voie HPA	1,6	0,5	-	100 %	+++	$13,3 \cdot 10^{-3}$	1,34

3.1.2 Effet du rapport Co/Mo

Dans le chapitre III, nous avons montré que le rapport Co/Mo initial des solutions d'imprégnation préparées selon la voie HPA avait une forte influence sur la spéciation en solution aqueuse, puis sur la nature des espèces adsorbées sur les catalyseurs séchés. De même, deux catalyseurs à base de dimère d'Anderson, préparés de la même façon mais de rapports Co/Mo différents, ont des activités différentes comme le montre le **Tableau 23**.

Tableau 23 – Résultats des tests catalytiques effectués sur de catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HMA et la voie HPA.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution			Présence de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ sur Al_2O_3	$K_{\text{act-1}}$ mol/g/h $\pm 10\%$	$K_{\text{act-2}}$ mol/molMo/h $\pm 10\%$
	[Mo] mol/L	Co/Mo	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	$\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$			
Voie HPA	1,6	0,3	-	80 %	20 %	0	$10,6 \cdot 10^{-3}$	1,01
Voie HPA	1,6	0,5	-	-	100 %	+++	$13,3 \cdot 10^{-3}$	1,34
Voie HMA	1,6	0,3	100 %	-	-	0	$7,7 \cdot 10^{-3}$	0,74
Voie HMA	1,6	0,5	100 %	-	-	0	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,92

Rappelons que la solution d'imprégnation du catalyseur pour lequel $\text{Co/Mo} = 0,3$ contient seulement 20 % de dimère contre 100 % pour $\text{Co/Mo} = 0,5$. Or nous observons que l'activité augmente de 26 % (de $10,6 \cdot 10^{-3}$ à $13,3 \cdot 10^{-3}$ mol/g/h) lorsque l'on passe de $\text{Co/Mo} = 0,3$ à $0,5$. Cette augmentation significative semble être liée non seulement à la spéciation en Mo dans la solution d'imprégnation mais également au rapport Co/Mo, ces deux paramètres étant liés.

En revanche, pour les catalyseurs préparés par la voie HMA, le gain d'activité n'est que de 18 % (de $7,7 \cdot 10^{-3}$ à $9,1 \cdot 10^{-3}$ mol/g/h) lorsque le rapport Co/Mo passe de 0,3 à 0,5. Ainsi, le rapport Co/Mo a un impact plus important sur l'activité catalytique dans le cas de la voie HPA comparé à la voie HMA. Cette observation est intéressante puisque les travaux d'Anne Gandubert ^[14] menaient à la conclusion selon laquelle le rapport Co/Mo optimal était de 0,3 et que l'augmentation de la teneur en cobalt au-delà de cette valeur ne permettait pas d'améliorer l'activité du catalyseur. Même si les résultats ne semblent pas conforter ceux obtenus pour la préparation classique (HMA + nitrates), la tendance est plus significative avec l'utilisation du dimère d'Anderson comme précurseur qui permet d'augmenter la teneur en cobalt efficace et ainsi d'améliorer l'activité catalytique. Cela semble effectivement être le cas pour les préparations classiques (HMA + nitrates) ou avec ajout de phosphore, mais l'utilisation du dimère d'Anderson comme précurseur permet d'augmenter de façon plus significative la teneur en cobalt efficace et ainsi d'améliorer l'activité catalytique. Les

caractérisations physico-chimiques de la phase sulfure permettront d’approfondir ce point. Notons toutefois que nous ne pouvons pas augmenter la teneur en cobalt au-delà d'un rapport Co/Mo = 0,50 ±0,05 car le carbonate de cobalt ne se dissout plus lors de la préparation le cas échéant.

3.1.3 Effet de la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation

Dans le chapitre IV, nous avons montré que la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation, qui joue directement sur la teneur surfacique, avait un effet sur la conservation des espèces sur le support après imprégnation, et ce malgré une spéciation en solution identique. Ainsi, nous avons comparé un catalyseur préparé selon la voie HPA avec Co/Mo = 0,5 (100 % de dimère en solution) pour lequel la proportion de dimères d'Anderson conservés est très importante après imprégnation grâce à une concentration initiale de 1,6 M en molybdène, à un autre préparé selon la même méthode (Co/Mo = 0,5 et 100 % de dimère en solution) mais dont la teneur en métaux est diminuée (0,8 M en molybdène) et pour lequel la proportion de dimères conservés est très faible (**Tableau 24**). L'augmentation de la concentration en métaux d’un facteur 2 double presque l’activité catalytique (de 7,6.10⁻³ à 13,3.10⁻³ mol/g/h). On pourrait alors penser que cette augmentation est due uniquement à la teneur en métaux plus qu’à la nature des espèces sur le support, d’autant plus que les activités intrinsèques sont identiques (1,35 et 1,34 mol/molMo/h).

Tableau 24 – Résultats des tests catalytiques effectués sur des catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HPA avec différentes teneurs en métaux à Co/Mo de 0,5.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈ ⁶⁻	Présence de H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈ ⁶⁻ sur Al ₂ O ₃	K _{act-1} mol/g/h ± 10%	K _{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo				
Voie HPA	0,8	0,5	100 %	+	7,6.10⁻³	1,35
Voie HPA	1,6	0,5	100 %	+++	13,3.10⁻³	1,34

Compte tenu du paragraphe précédent qui a montré l’impact fort du rapport Co/Mo et de la nature des espèces en solution, il est intéressant de comparer des catalyseurs à concentration variable (0,8 M et 1,6 M en Mo) mais dont le rapport Co/Mo vaut 0,3, ce qui conduit à la déstabilisation complète du dimère à la surface du support (**Tableau 25**). Ici, malgré une teneur doublée en molybdène, l’activité massique est loin d’être augmentée d’un facteur 2 (7,2.10⁻³ à 10,6.10⁻³ mol/g/h).

Tableau 25 – Résultats des tests catalytiques effectués sur des catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HPA avec différents teneurs en métaux à Co/Mo de 0,3.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution		Présence de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ sur Al_2O_3	K_{act-1} mol/g/h $\pm 10\%$	K_{act-2} mol/molMo/h $\pm 10\%$
	[Mo] mol/L	Co/Mo	$Mo_8O_{26}^{4-}$	$H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$			
Voie HPA	0,8	0,3	80 %	20 %	0	$7,2 \cdot 10^{-3}$	1,25
Voie HPA	1,6	0,3	80 %	20 %	0	$10,6 \cdot 10^{-3}$	1,01

Dans ce cas, la qualité des sites actifs diminue (1,25 à 1,01 mol/mol Mo/h) alors que la teneur en molybdène augmente, suggérant une moins bonne dispersion des espèces sur la surface de l'alumine.

Pour comparer conjointement l'effet de la concentration et du rapport Co/Mo et se rendre compte de l'importance de la conjugaison de la spéciation en solution et des espèces dispersées sur le support, nous avons rassemblées les données des deux précédents tableaux (**Tableau 26**).

Tableau 26 – Résultats des tests catalytiques effectués sur deux catalyseurs séchés à base de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ en fonction de la concentration en Mo de la solution d'imprégnation et du rapport Co/Mo.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution		Présence de $H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$ sur Al_2O_3	K_{act-1} mol/g/h $\pm 10\%$	K_{act-2} mol/molMo/h $\pm 10\%$
	[Mo] mol/L	Co/Mo	$Mo_8O_{26}^{4-}$	$H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$			
Voie HPA	0,8	0,3	80 %	20 %	0	$7,2 \cdot 10^{-3}$	1,25
Voie HPA	1,6	0,3	80 %	20 %	0	$10,6 \cdot 10^{-3}$	1,01
Voie HPA	0,8	0,5	-	100 %	+	$7,6 \cdot 10^{-3}$	1,35
Voie HPA	1,6	0,5	-	100 %	+++	$13,3 \cdot 10^{-3}$	1,34

Nous pouvons noter que, pour les faibles teneurs en molybdène (0,8 M en Mo), le rapport Co/Mo n'a aucune influence sur l'activité catalytique ($7,6 \cdot 10^{-3}$ et $7,2 \cdot 10^{-3}$ mol/g/h), contrairement aux catalyseurs pour lesquels [Mo] = 1,6 M. Cette observation signifie que le rapport Co/Mo n'a pas d'importance pour les faibles teneurs en métaux qui ne permettent pas la conservation du dimère où la dispersion des espèces sur l'alumine est sensiblement la même. Il est possible que dans ce cas, le cobalt se retrouve majoritairement sous une forme ne permettant pas une bonne promotion des feuilletts de MoS_2 . Lorsque la teneur en molybdène est plus forte (1,6 M en Mo), l'activité massique ainsi que l'activité intrinsèque augmentent avec le rapport Co/Mo, traduisant une meilleure dispersion et/ou une meilleure qualité de site actif.

Ce même niveau d'activité, que le catalyseur soit séché ou calciné, souligne le fait que la calcination ne nivelle pas les activités et que le catalyseur "garde en mémoire" [140] la nature de la solution et l'étape d'imprégnation qui sont donc primordiales lors de la préparation des catalyseurs.

3.1.4 Effet du pH de la solution d'imprégnation

Dans le chapitre IV, nous avons montré que la diminution du pH de la solution d'imprégnation à base de dimère d'Anderson n'avait pas d'influence significative sur la nature des espèces supportées, la proportion de dimères conservés restant similaire. Les activités de catalyseurs obtenus à partir d'une solution d'imprégnation de dimère d'Anderson ([Mo]= 0,8 M) à un pH naturel de 3,6 et à pH 2,0 se sont avérées être également similaires ($7,6 \cdot 10^{-3}$ et $8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/g/h), comme le montre le **Tableau 27** et conformément aux spectres Raman respectifs des catalyseurs qui sont identiques.

Tableau 27 – Résultats des tests catalytiques effectués sur des catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HPA avec différents pH.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution		Présence de $\text{H}_4\text{CO}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ sur Al_2O_3	$\mathbf{K}_{\text{act-1}}$ mol/g/h ± 10%	$\mathbf{K}_{\text{act-2}}$ mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	pH	$\text{H}_4\text{CO}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$			
Voie HPA	0,8	0,5	3,6	100 %	+	$7,6 \cdot 10^{-3}$	1,35
Voie HPA	0,8	0,5	2,0	100 %	+	$8,0 \cdot 10^{-3}$	1,43

3.2 Catalyseurs calcinés

Nous avons comparé dans le **Tableau 28** l'activité des différents catalyseurs séchés et calcinés. Bien que les HPA et isopolyanions soient détruits après calcination, comme l'ont montré les caractérisations Raman et UV-visible, peu de différences d'activités sont observées, en cohérence avec les résultats de la thèse d'Anne Gandubert (catalyseurs à base de HMA et HPA, avec et sans phosphore). Cette similitude entre les activités, que le catalyseur soit séché ou calciné, souligne le fait que la nature de la solution et l'étape d'imprégnation sont primordiales lors de la préparation des catalyseurs.

Tableau 28 – Résultats des tests catalytiques effectués sur différentes préparations de catalyseurs CoMo – Comparaison séchage et calcination : **lignes grises = catalyseurs séchés et lignes blanches = catalyseurs calcinés.**

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Spéciation en solution			K_{act-1} mol/g/h ± 10%	K_{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	$Mo_7O_{24}^{6-}$	$Mo_8O_{26}^{4-}$	$H_4Co_2Mo_{10}O_{38}^{6-}$		
Voie HMA Séché	1,6	0,3	100 %	-	-	$7,7.10^{-3}$	0,74
Voie HMA Calciné	1,6	0,3	100 %	-	-	$7,6.10^{-3}$	0,73
Voie HMA Séché	1,6	0,5	100 %	-	-	$9,1.10^{-3}$	0,92
Voie HMA Calciné	1,6	0,5	100 %	-	-	$8,6.10^{-3}$	0,87
Voie HPA Séché	1,6	0,3	-	80 %	20 %	$10,6.10^{-3}$	1,01
Voie HPA Calciné	1,6	0,3	-	80 %	20 %	$11,8.10^{-3}$	1,13
Voie HPA Séché	1,6	0,5	-	-	100 %	$13,3.10^{-3}$	1,34
Voie HPA Calciné	1,6	0,5	-	-	100 %	$14,9.10^{-3}$	1,50

3.3 Conclusion sur les tests catalytiques

L'intérêt de l'utilisation d'HPA pour la préparation de catalyseurs d'hydrotraitement a été mis en évidence par une meilleure activité de ces catalyseurs par rapport à leurs homologues à base de HMA, conformément à la littérature [46]. De plus, des gains significatifs d'activité ont été observés sur les catalyseurs préparés à base de dimère d'Anderson lorsque le rapport Co/Mo est augmenté de 0,3 à 0,5. Or ceci n'a pas été le cas pour des catalyseurs à iso-teneur en Mo préparés à base d'HMA où l'activité augmente moins lorsque le rapport Co/Mo passe de 0,3 à 0,5. Cela implique que la méthode de préparation HPA impacte positivement l'activité catalytique. En effet, la présence du dimère, à la fois dans la solution d'imprégnation, puis sa conservation sur l'alumine après imprégnation, a un effet bénéfique sur la dispersion, sur les interactions des métaux vis-à-vis du support, et finalement sur les performances catalytiques. Pour comprendre les mécanismes associés à ce gain, nous avons caractérisé les phases actives des catalyseurs par MET et XPS. Les résultats obtenus sont présentés et discutés en regard des performances catalytiques dans la partie suivante de ce chapitre.

4. Caractérisations des catalyseurs sulfurés

Dans le but de comprendre l'origine des activités observées en hydrogénation du toluène, les catalyseurs préparés par les voies HMA et HPA avec $[\text{Mo}] = 1,6 \text{ M}$ et différents rapports Co/Mo ont été séchés puis directement sulfurés *ex-situ* pendant 2 heures à 400°C sous flux gazeux 15 % $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ avec un débit de $2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ par gramme de catalyseur afin d'être caractérisés par MET et XPS.

4.1 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La répartition en taille des feuillets (longueur et empilement) des particules de MoS_2 promues par le cobalt ont été déterminées à partir d'images MET pour les différents catalyseurs (cf chapitre II pour les conditions expérimentales).

4.1.1 Voie HMA

Les phases sulfures contenues dans les catalyseurs préparés par la voie HMA sont structurées en feuillets répartis de manière homogène (bonne dispersion), visibles sur les clichés MET (*Figure 111* et *Figure 112*).

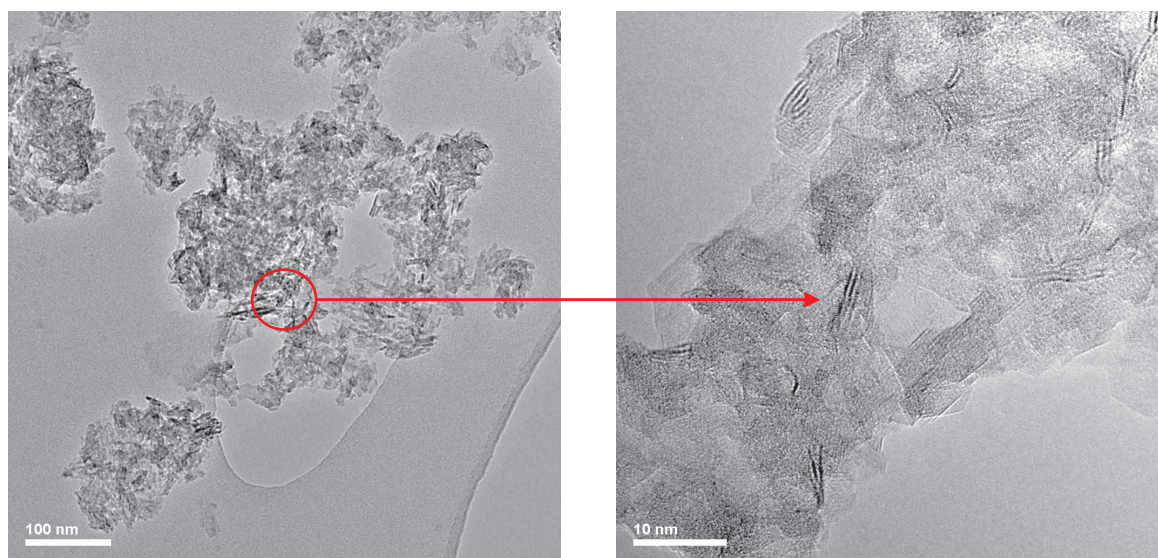


Figure 111 – Clichés MET de catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HMA avec $[Mo] = 1,6 M$ et $Co/Mo = 0,3$.

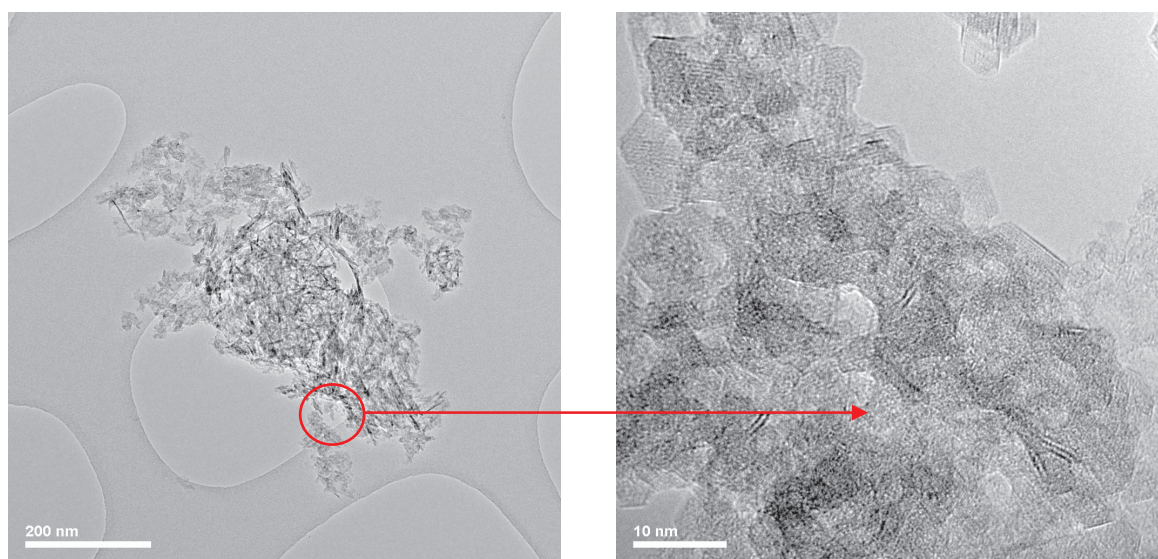


Figure 112 – Clichés MET de catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HMA avec $[Mo] = 1,6 M$ et $Co/Mo = 0,5$.

A partir de ces clichés MET, la taille des feuillets MoS₂ visibles a pu être mesurée et leur empilement déterminé. La **Figure 113** présente ces données recueillies sur au moins 220 particules, et le **Tableau 29** résume les principaux résultats obtenus. Les longueurs des feuillets sont de l'ordre de 3,9 et 3,7 nm respectivement pour les catalyseurs avec un rapport Co/Mo de 0,3 et 0,5. Leur empilement est de 2,1 feuillets en moyenne. Ces valeurs sont donc similaires, non seulement entre elles, mais elles sont également similaires aux valeurs obtenues pour des catalyseurs CoMo et CoMoP à teneurs équivalentes et sulfurés dans des conditions identiques ^[122].

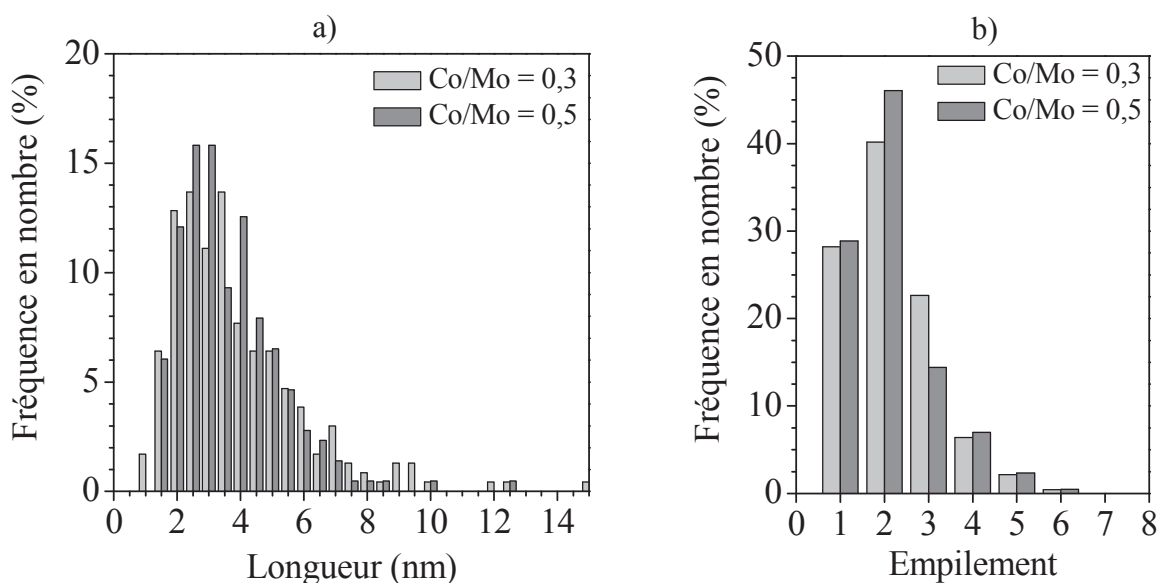


Figure 113 – Répartition des longueurs de feuillets de MoS₂ a) et de leurs empilements b). Comparaison en fonction du rapport Co/Mo initial de catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HMA avec [Mo] = 1,6 M.

Tableau 29 – Longueurs et empilements des feuillets de MoS₂ dans des catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HMA.

	Co/Mo = 0,3		Co/Mo = 0,5	
	Longueur (nm)	Empilement	Longueur (nm)	Empilement
Moyenne	3,9	2,1	3,7	2,1
Min	0,9	1,0	1,2	1,0
Max	15	6,0	18	9,0
Ecart type	2,1	1,0	1,8	1,2

4.1.2 Voie HPA

Dans le cas des catalyseurs préparés par la voie HPA, les phases sulfures sont également structurées en feuillets répartis de manière homogène, visibles sur les clichés MET (*Figure 114* et *Figure 115*).

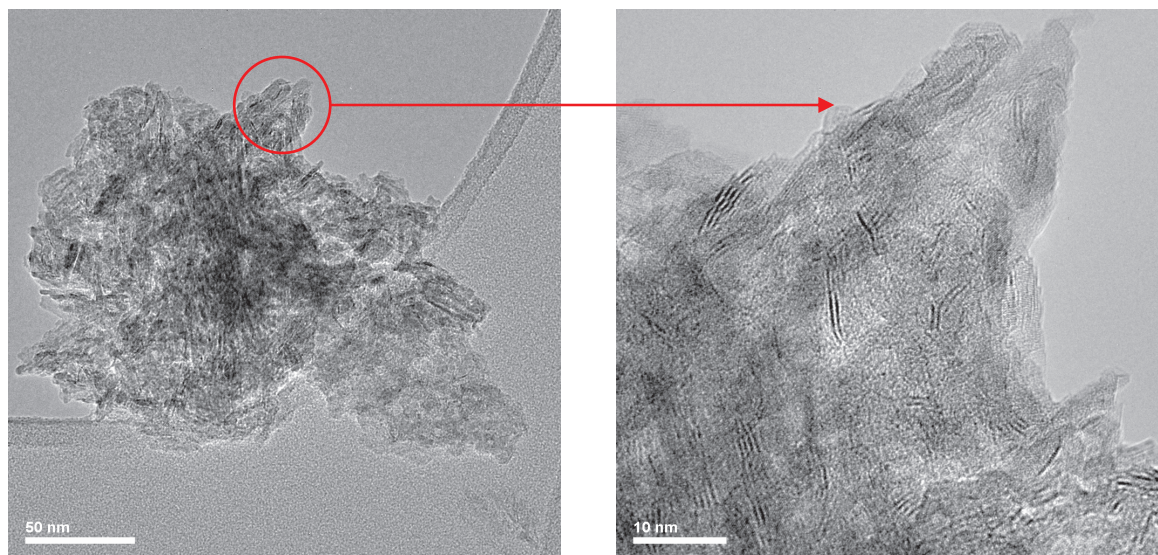


Figure 114 – Clichés MET de catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HPA avec $[Mo] = 1,6 M$ et $Co/Mo = 0,3$.

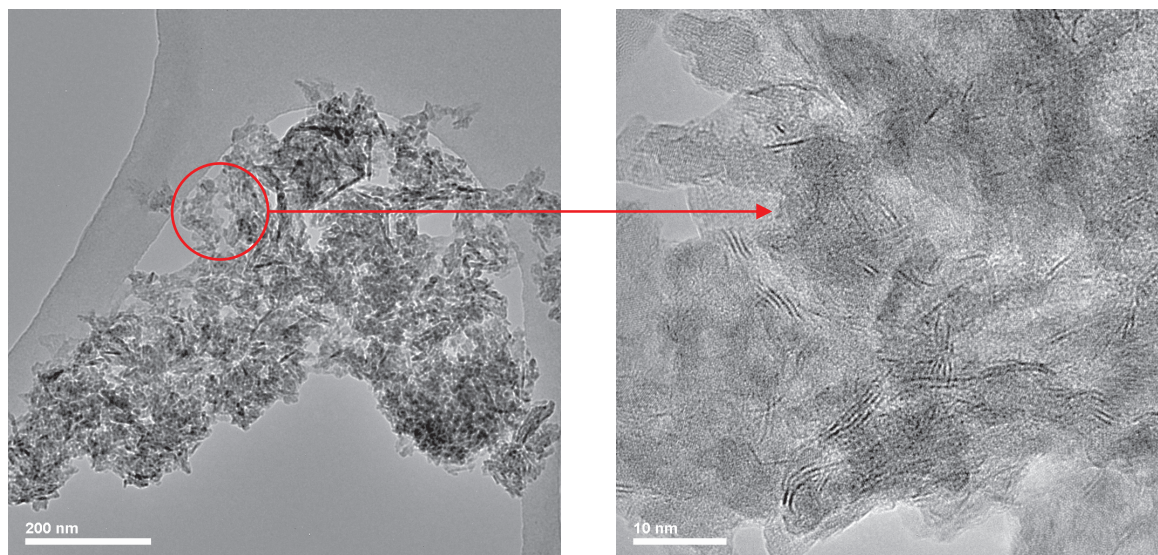


Figure 115 – Clichés MET de catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HPA avec $[Mo] = 1,6 M$ et $Co/Mo = 0,5$.

A partir de ces clichés MET, la taille des feuillets MoS₂ visibles a pu être mesurée et leur empilement déterminé. La **Figure 116** présente les données recueillies sur au moins 220 particules (**Tableau 30**). Là encore, aucune différence significative n'est observée entre les valeurs des rapports Co/Mo 0,3 et 0,5 (longueurs de feuillets respectives de 3,4 et 3,7 nm, empilements de 2,1 feuillets). Ces longueurs de feuillets et d'empilements sont par ailleurs similaires à celles obtenues via la voie HMA. Les analyses MET nous indiquent donc que malgré des proportions de dimère très différentes dans la solution d'imprégnation, (cinq fois moins pour Co/Mo = 0,3 par rapport à Co/Mo = 0,5 et inexistant pour la voie HMA), la morphologie des phases MoS₂ dans les catalyseurs sulfurés préparés ici sont tout à fait comparables.

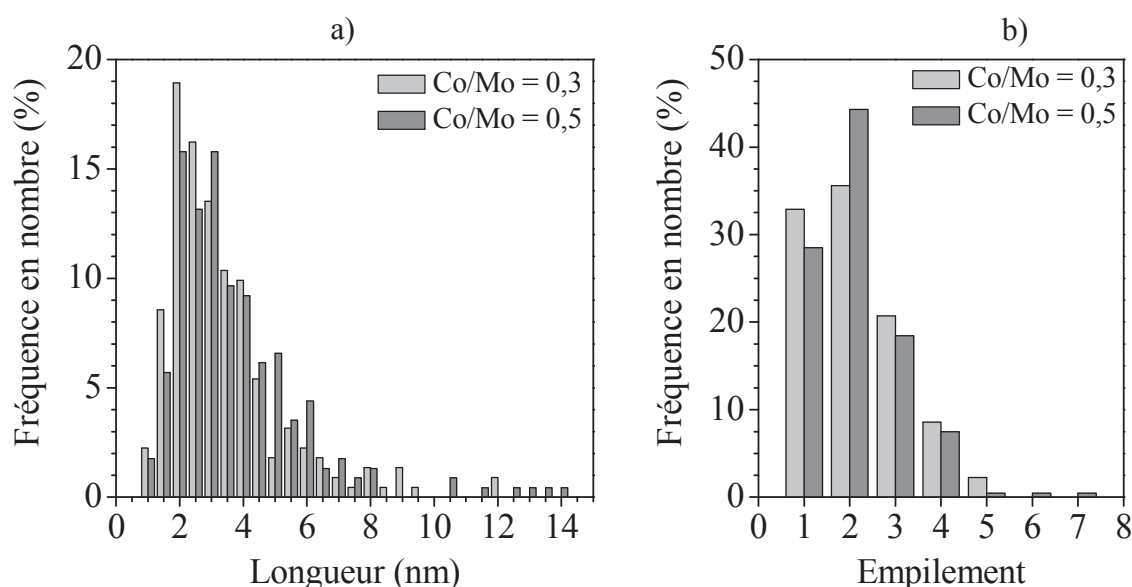


Figure 116 – Répartition des longueurs de feuillets de MoS₂ a) et de leurs empilements b). Comparaison en fonction du rapport Co/Mo initial de catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HPA avec [Mo] = 1,6 M.

Tableau 30 – Longueurs et empilements des feuillets de MoS₂ dans des catalyseurs séchés et sulfurés préparés par la voie HPA.

	Co/Mo = 0,3		Co/Mo = 0,5	
	Longueur (nm)	Empilement	Longueur (nm)	Empilement
Moyenne	3,4	2,1	3,7	2,1
Min	1,0	1,0	0,9	1,0
Max	12	5,0	14	7,0
Ecart type	1,9	1,0	2,1	1,0

Les feuillets de MoS₂ présents dans des catalyseurs préparés selon les deux méthodes, HMA et HPA, présentent donc les mêmes caractéristiques morphologiques d'après les caractérisations MET. Leur activité catalytique ne semble donc pas déterminée par la morphologie des feuillets (taille et empilement), ce qui permet de discuter de différences éventuelles en XPS. Notons toutefois que la MET ne permet pas d'observer des objets dont la taille est inférieure au nanomètre.

4.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Comme introduit dans le chapitre II, la technique XPS consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis sous l'effet d'une irradiation de rayons X. Chaque photoélectron émis possède une énergie cinétique déterminée qui dépend de l'énergie du flux incident de rayons X et de l'énergie de liaison de l'électron dans l'orbitale considérée. L'énergie de liaison varie selon la nature de l'atome, son environnement chimique, et son degré d'oxydation. Nous allons ainsi pouvoir déterminer les différentes phases des catalyseurs en analysant l'environnement du cobalt et du molybdène.

4.2.1 Spectres Mo 3d

Quelques exemples de spectres XPS au seuil Mo 3d sont donnés sur la **Figure 117** pour la méthode dite HPA, avec les attributions aux espèces correspondantes. Ces spectres ont la même allure pour tous les catalyseurs quelle que soit la méthode de préparation utilisée (HMA ou HPA).

La décomposition des spectres en utilisant les paramètres décrits dans le chapitre II permet l'identification de molybdène tétraédrique sulfuré MoS₂ (Mo⁴⁺), majoritairement présent dans les catalyseurs. Des phases oxydes et/ou oxysulfures octaédriques (Mo⁶⁺ et Mo⁵⁺) catalytiquement inactives sont présentes en moindre quantité. On remarque également un pic sulfure S 2s à 225,6 eV.

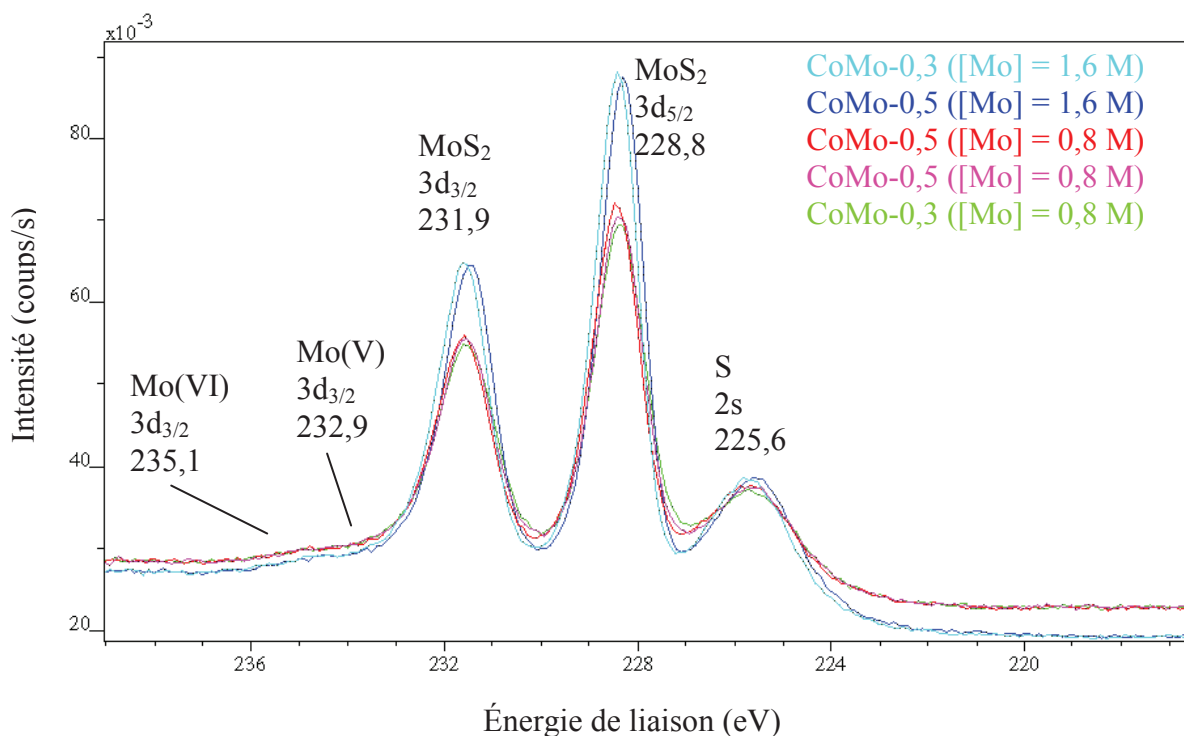


Figure 117 – Spectres XPS Mo3d de quelques catalyseurs préparés par la voie HPA.

4.2.2 Spectres Co2p

La **Figure 118** compare des spectres XPS au seuil Co2p de différents catalyseurs préparés par la voie HPA. La décomposition des spectres en utilisant les paramètres décrits dans le chapitre II met en évidence la présence de la phase mixte CoMoS, du sulfure de cobalt Co_9S_8 par exemple, et de Co(II) non sulfuré en environnement oxygène résiduel. La **Figure 119** montre une telle décomposition pour le catalyseur CoMo-0,5 ([Mo] = 1,6 M) préparé par la voie HMA où l'on voit bien la différence d'intensité des pics décomposés qui sont attribués à la phase CoMoS par rapport à la **Figure 120** qui montre la décomposition pour le catalyseur CoMo-0,5 ([Mo] = 1,6 M) préparé par la voie HPA.

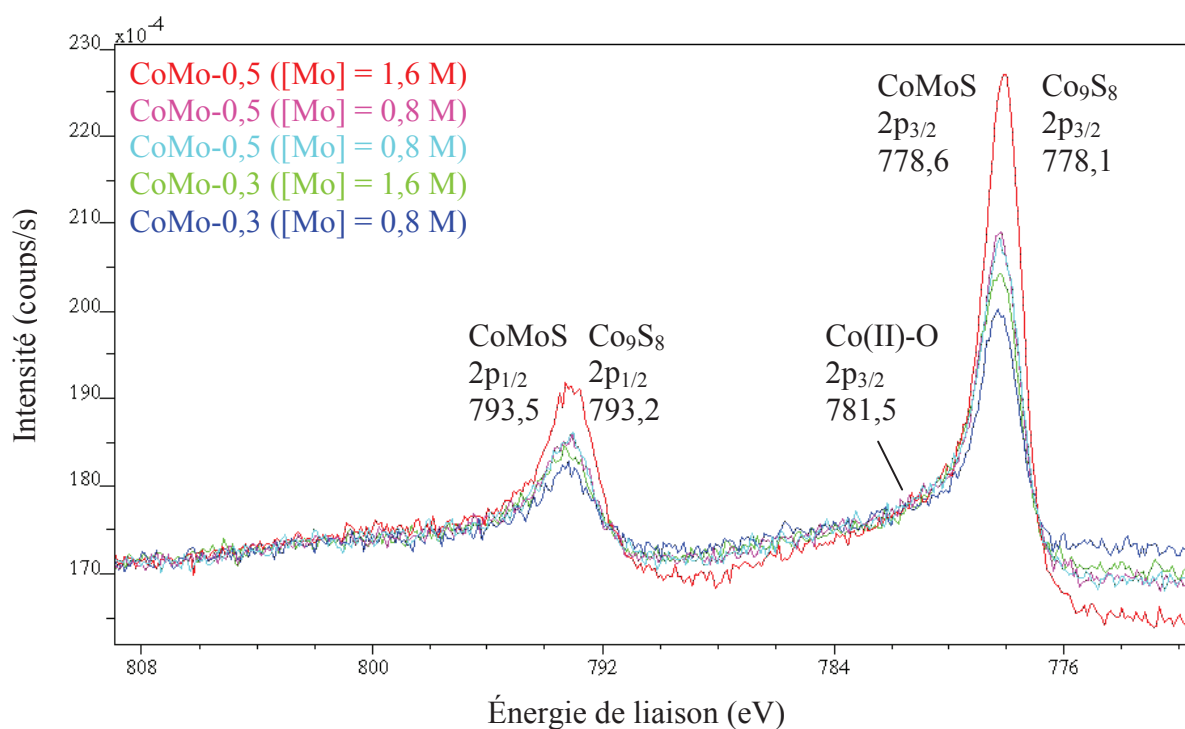


Figure 118 – Spectres XPS Co2p de quelques catalyseurs préparés par la voie HPA.

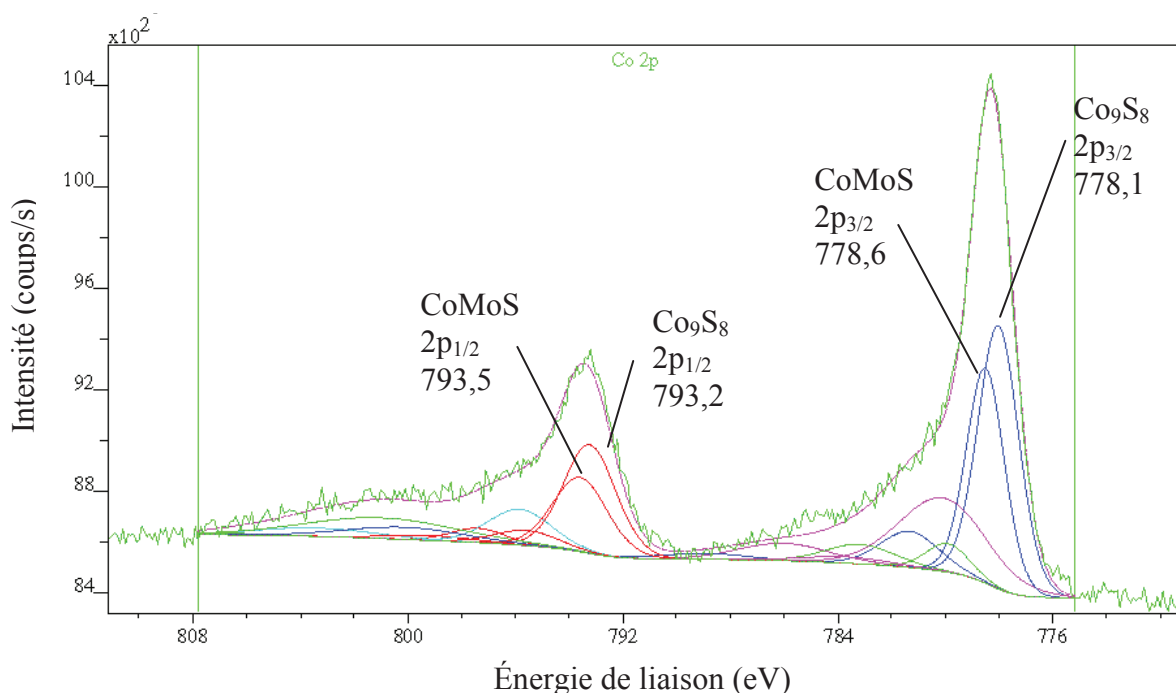


Figure 119 – Spectres XPS Co2p du catalyseur CoMo-0,5 voie HMA ([Mo] = 1,6 M) – le spectre brut est en vert.

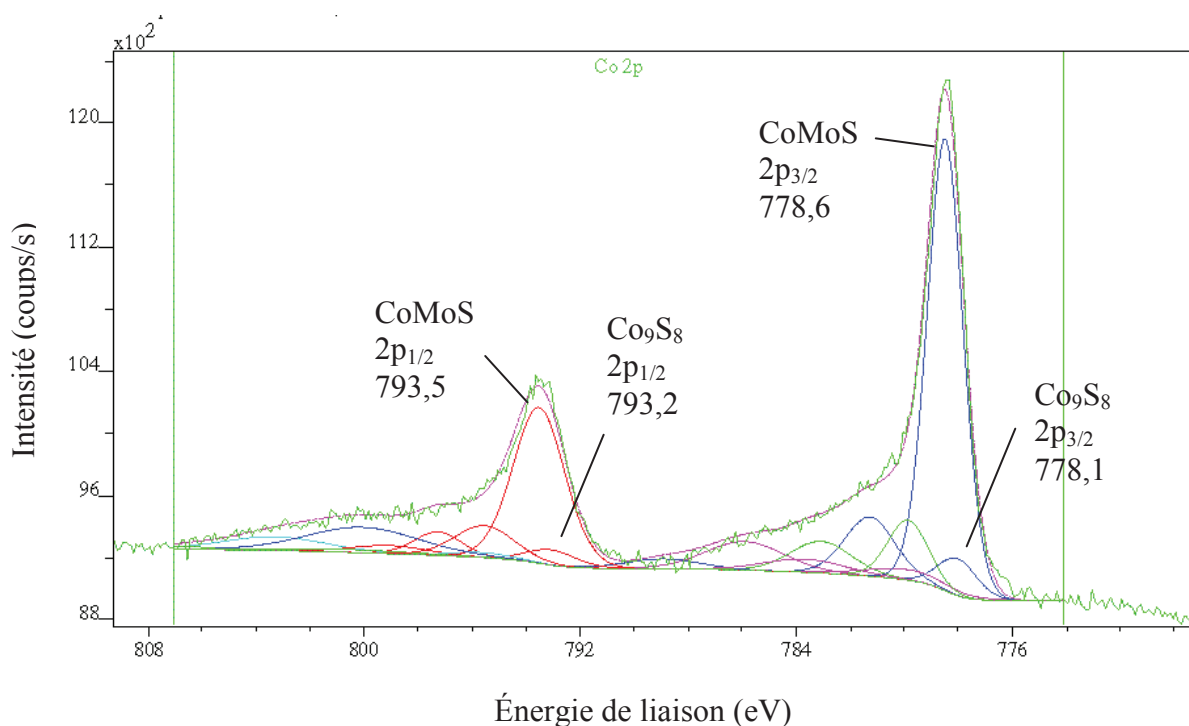


Figure 120 – Spectres XPS Co2p du catalyseur CoMo-0,5 voie HPA ([Mo] = 1,6 M) – le spectre brut est en vert.

Nous allons maintenant pouvoir examiner plus en détail les résultats obtenus par la décomposition des spectres XPS, et en particulier de façon quantitative. **Toutes les valeurs suivantes ont été obtenues selon les conditions, paramètres, et calculs expliqués dans le chapitre II.**

4.2.3 Quantification élémentaire

Les rapports massiques Al/Mo et Al/Co déterminées par XPS sont présentés dans la *Figure 121 a et b*. Lorsque l'on compare les valeurs des rapports Al/Mo, nous pouvons nous rendre compte que les plus faibles sont associées aux catalyseurs préparés par la voie HPA. Cela signifie que le molybdène est mieux dispersé à la surface du support γ -Al₂O₃.

Dans le cas des rapports Al/Co, on remarque plus de différences. Le plus faible rapport Al/Co est obtenu pour le catalyseur de la voie HPA-Mo=1,6 M-CoMo-0,5 et se détache nettement des autres. Ce catalyseur pour lequel le dimère est conservé après imprégnation possède donc une phase cobalt très bien dispersée à la surface de γ -Al₂O₃ par rapport à tous les autres. Le rapport Al/Co est logiquement plus élevé lorsque le rapport Co/Mo diminue. Néanmoins, pour les catalyseurs avec Co/Mo = 0,3 sans dimère d'Anderson après imprégnation, le rapport Al/Co plus élevé indique une plus faible dispersion du cobalt.

La dispersion globale des catalyseurs préparés par la voie HMA est donc moins bonne que celle des catalyseurs préparés par la voie HPA, contrairement à ce que les analyses MET pourraient laisser supposer. Étant donné que la MET ne permet pas d'observer des objets de taille inférieure au nanomètre (limite de résolution), nous pouvons suggérer que d'après l'XPS, des objets de cet ordre de grandeur contenant du molybdène, du cobalt, et du soufre, sont présents en plus grande quantité et bien dispersés en surface dans le cas des catalyseurs préparés par la voie HPA.

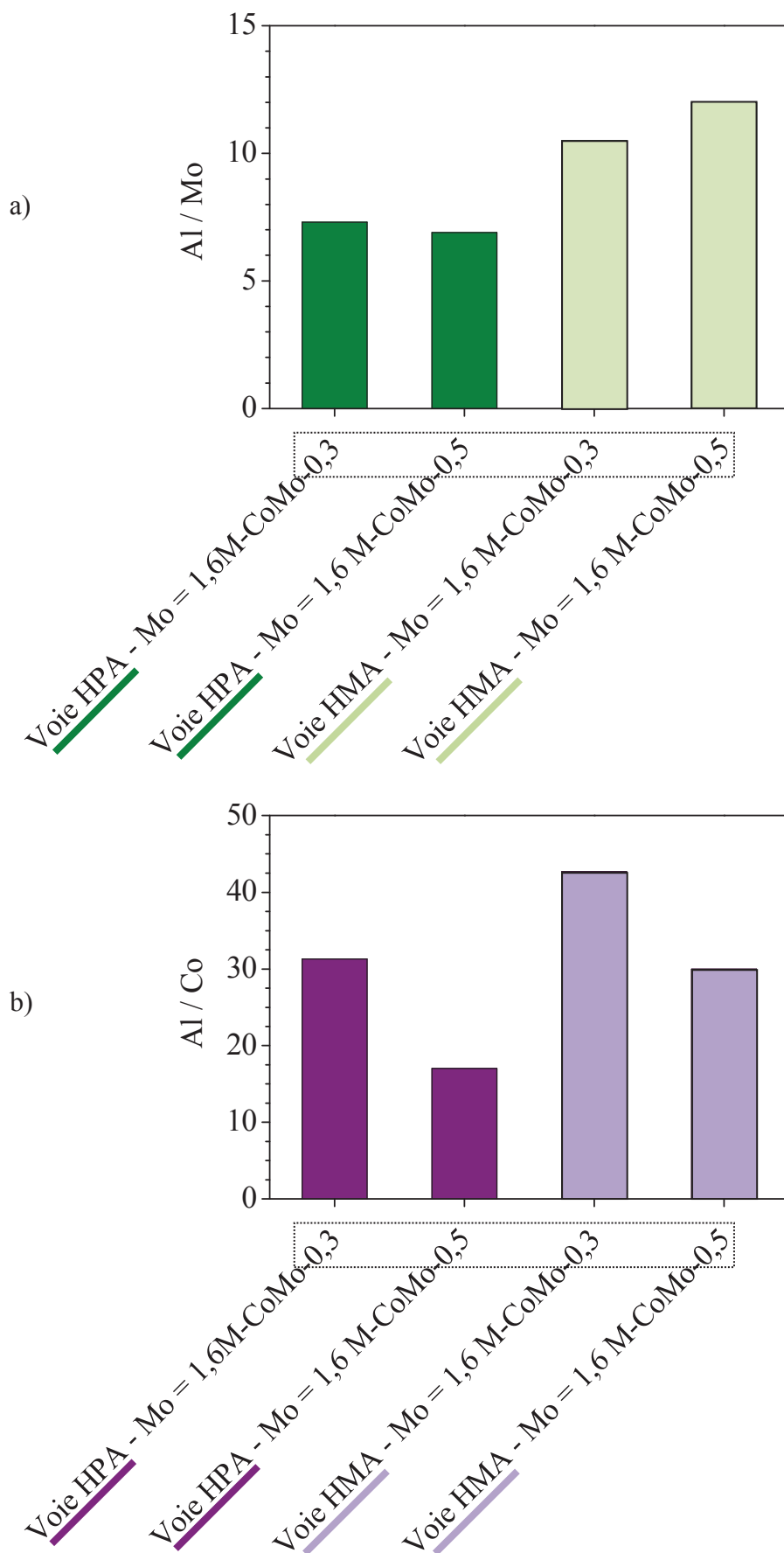


Figure 121 – Comparaison des rapports massiques Al/Mo a) et Al/Co b) déterminées par XPS pour des catalyseurs préparés selon la méthode HMA ou HPA en fonction du rapport Co/Mo.

4.2.4 Taux de sulfuration et de promotion

Après ces analyses élémentaires par XPS, nous allons nous intéresser de plus près à la nature des phases dispersées sur les catalyseurs et leurs teneurs relatives pour pouvoir dégager les paramètres qui peuvent influencer les activités des catalyseurs précédemment présentés, tels que le taux de sulfuration et la qualité de la promotion.

Sur la **Figure 122**, nous avons reporté les taux de sulfuration et de promotion des différents échantillons analysés (calculs détaillés au chapitre II).

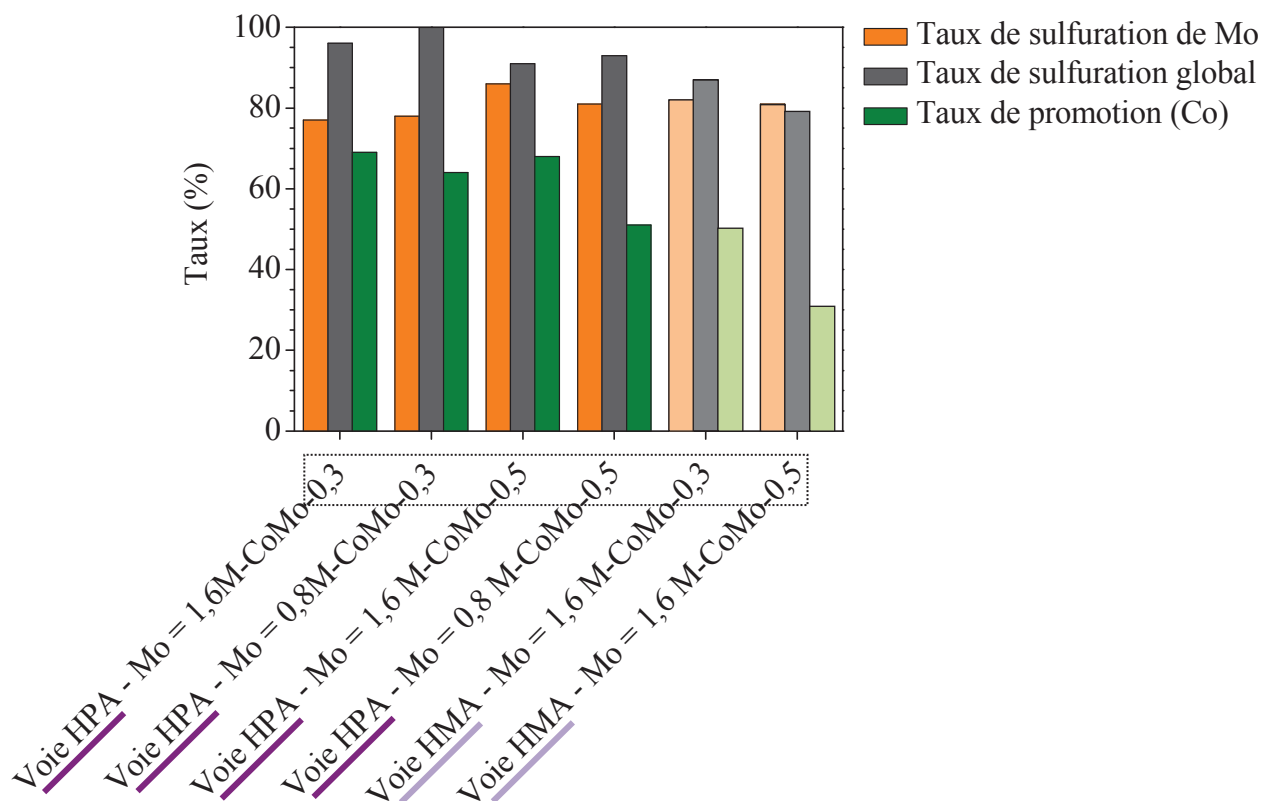


Figure 122 – Evolution des taux de sulfuration de Mo, taux de sulfuration global, et taux de promotion des feuillets MoS_2 par Co en fonction de la méthode de préparation et des caractéristiques des solutions d'imprégnation.

Les catalyseurs préparés par la voie HPA ont de meilleurs taux de sulfuration globale supérieurs à 90%, par rapport à la préparation selon la voie HMA. Quant au taux de sulfuration du molybdène, il reste similaire pour tous les catalyseurs étudiés. Enfin, les taux de promotion des feuillets sont meilleurs pour les catalyseurs synthétisés par la voie HPA. L'analyse XPS permet de déterminer le rapport Co/Mo dans les feuillets, en ne tenant compte que du cobalt engagé dans la phase mixte CoMoS et du molybdène sulfuré MoS_2 , comme détaillé dans la partie expérimentale. Le **Tableau 31** met ainsi en regard les taux de promotion et le rapport Co/Mo effectif dans les feuillets pour tous les catalyseurs.

Tableau 31 – Taux de promotion (TP) et rapport Co/Mo dans les feuillets MoS₂ promus.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Résultats XPS	
	[Mo] mol/L	Co/Mo	TP (%)	Co/Mo feuillets
Voie HPA	1,6 M	0,3	69	0,34
Voie HPA	1,6 M	0,5	68	0,51
Voie HMA	1,6 M	0,3	50	0,25
Voie HMA	1,6 M	0,5	30	0,25
Voie HPA	0,8 M	0,3	64	0,35
Voie HPA	0,8 M	0,5	52	0,47

Le catalyseur préparé à base d'une solution de dimère d'Anderson dont [Mo] = 1,6 M et Co/Mo = 0,5 reste celui dont l'activité est la plus élevée (cf **Tableau 28**), avec un rapport Co/Mo dans les feuillets également élevé (0,51 contre 0,25 pour les catalyseurs à base d'HMA, **Tableau 31**). Effectivement, cette teneur en métaux permet de bien conserver l'HPA sur le support avec une bonne dispersion des espèces, tout en atteignant un rapport efficace Co/Mo de 0,5.

Nous allons discuter par la suite plus en détail la nature des espèces de surface en fonction des différents paramètres de préparation (HMA vs HPA, impact du Co/Mo, de la concentration) en regard des activités catalytiques (massique et intrinsèque) trouvées dans la partie précédente.

4.2.5 Comparaison : voie HMA vs voie HPA

Les échantillons considérés ont été préparés à partir d'une solution de concentration 1,6 M en molybdène avec un rapport Co/Mo de 0,5 par la voie HMA ou la voie HPA. Lorsque l'on considère les teneurs relatives des différentes phases de molybdène présentes après sulfuration (**Tableau 32**)¹, elles sont tout à fait similaires, notamment pour la phase Mo(IV) qui correspond à MoS₂ (81 et 86 %). Cependant, les valeurs absolues montrent des quantités de MoS₂ nettement supérieures dans le cas de la préparation selon la voie HPA (1,23 %) par rapport à la voie HMA (0,74 %) en lien avec une meilleure dispersion du molybdène à la surface du catalyseur.

Tableau 32 – Résultats de la quantification XPS en Mo pour deux catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HMA et HPA.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Teneur molaire				K _{act-1} mol/g/h ± 10%	K _{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	% mol. Mo _{total}	% mol. (% rel.) Mo(VI)	% mol. (% rel.) Mo(V)	% mol. (% rel.) Mo(IV)		
Voie HMA	1,6 M	0,5	0,91	0,08 (9)	0,09 (10)	0,74 (81)	9,1.10⁻³	0,92
Voie HPA	1,6 M	0,5	1,43	0,09 (6)	0,11 (8)	1,23 (86)	13,3.10⁻³	1,34

Tableau 33 – Résultats de la quantification XPS en Co pour deux catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HMA et HPA.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Teneur molaire				K _{act-1} mol/g/h ± 10%	K _{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	% mol. Co _{total}	% mol. (%rel.) Co-O	% mol. (%rel.) Co-S	% mol. (% rel.) CoMoS		
Voie HMA	1,6 M	0,5	0,61	0,11 (18)	0,32 (52)	0,18 (30)	9,1.10⁻³	0,92
Voie HPA	1,6 M	0,5	0,93	0,22 (24)	0,07 (8)	0,63 (68)	13,3.10⁻³	1,34

Les quantifications relatives des phases à base de cobalt regroupées dans le

Tableau 33 montrent que la phase sulfure de cobalt Co-S (Co₉S₈) inactive en hydrotraitement a été formée en quantité largement inférieure lors de la sulfuration du catalyseur préparé à base de HPA (8 %) par rapport à la voie HMA (52 %). Ces données

¹ Note : % mol = % molaire ; % rel. = % relatif ou proportion.

vont de paire avec une phase active promue CoMoS beaucoup plus présente dans le cas de la voie HPA (68 % contre 30 % pour la voie HMA). Cela explique l'activité supérieure des catalyseurs préparés à base de dimère d'Anderson (de $13,3 \cdot 10^{-3}$ contre $9,1 \cdot 10^{-3}$ mol/g/h).

4.2.6 Effet du rapport Co/Mo

Pour aller plus loin, nous avons comparé les deux voies de préparation (HMA et HPA) mais à Co/Mo plus faible, en caractérisant les catalyseurs à Co/Mo de 0,3, tout en conservant la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation à 1,6 M.

Le **Tableau 34** résume les données obtenues pour la quantification des phases à base de molybdène. D'une manière générale, les teneurs relatives des différentes phases de molybdène sont similaires pour tous les échantillons, comme précédemment. Le rapport Co/Mo n'a donc que peu d'influence sur la formation des phases molybdène.

Tableau 34 – Résultats de la quantification XPS en Mo pour des catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HMA et HPA avec différents rapports Co/Mo.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Teneur molaire				K_{act-1} mol/g/h ± 10%	K_{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	% mol. Mo _{total}	% mol. (% rel.) Mo(VI)	% mol. (% rel.) Mo(V)	% mol. (% rel.) Mo(IV)		
Voie HPA	1,6 M	0,3	1,37	0,11 (8)	0,21 (15)	1,05 (77)	$10,6 \cdot 10^{-3}$	1,01
Voie HPA	1,6 M	0,5	1,43	0,09 (6)	0,11 (8)	1,23 (86)	$13,3 \cdot 10^{-3}$	1,34
Voie HMA	1,6 M	0,3	1,05	0,08 (8)	0,11 (10)	0,86 (82)	$7,7 \cdot 10^{-3}$	0,74
Voie HMA	1,6 M	0,5	0,91	0,08 (9)	0,09 (10)	0,74 (81)	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,92

Concernant le cobalt, le **Tableau 35** résume les données quantitatives obtenues et la **Figure 123** montre visuellement l'évolution des teneurs relatives des différentes phases à base de cobalt. Dans le cas de la préparation par la voie HPA, la variation du rapport Co/Mo n'a pas d'influence sur les quantités relatives des phases cobalt (68-69 %).

Dans le cas de la préparation à base de HMA, l'augmentation du rapport Co/Mo de 0,3 à 0,5 ne permet pas une meilleure promotion mais provoque au contraire la formation en grande quantité de phase Co-S, qui passe respectivement de 27 à 52 %, au détriment de la

promotion des feuillets MoS₂ qui conduisent à la phase active CoMoS (respectivement 50 puis 30 %).

Tableau 35 – Résultats de la quantification XPS en Co pour des catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HMA et HPA avec différents rapports Co/Mo.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Teneur molaire				K _{act-1} mol/g/h ± 10%	K _{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	% mol Co _{total}	% mol. (% rel.) Co-O	% mol. (% rel.) Co-S	% mol. (% rel.) CoMoS		
Voie HPA	1,6 M	0,3	0,52	0,12 (24)	0,04 (7)	0,36 (69)	10,6.10 ⁻³	1,01
Voie HPA	1,6 M	0,5	0,93	0,22 (24)	0,07 (8)	0,63 (68)	13,3.10 ⁻³	1,34
Voie HMA	1,6 M	0,3	0,43	0,10 (23)	0,12 (27)	0,22 (50)	7,7.10 ⁻³	0,74
Voie HMA	1,6 M	0,5	0,61	0,11 (18)	0,32 (52)	0,18 (30)	9,1.10 ⁻³	0,92

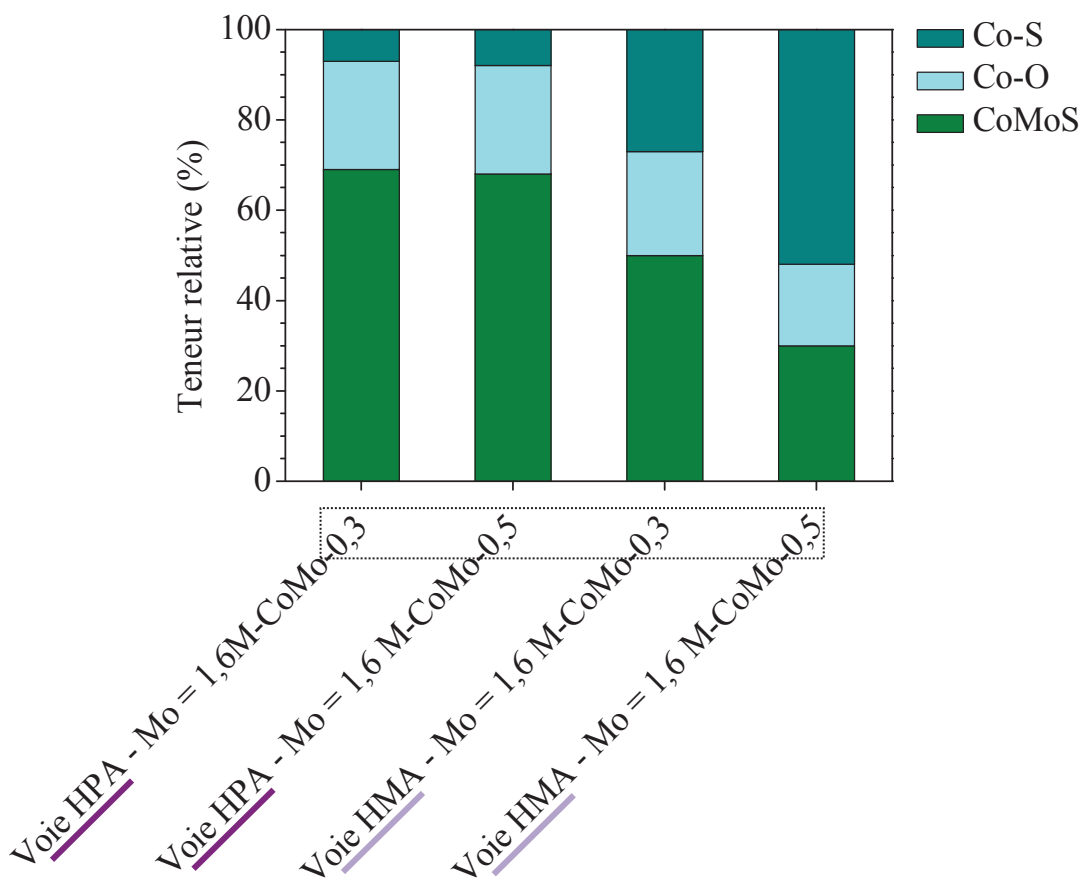


Figure 123 – Evolution des teneurs molaires relatives des phases de cobalt sulfuré Co-S (Co₉S₈), Co-O, et CoMoS en fonction de la méthode de préparation et des caractéristiques des solutions d'imprégnation.

Pour autant, il est difficile de corréliser les teneurs relatives des différentes phases avec les activités catalytiques. Pour cela, mieux vaut raisonner en teneur absolue. Dans ce but, nous avons représenté l'évolution de la teneur molaire des phases les plus pertinentes en fonction de l'activité catalytique, pour les différents échantillons. La **Figure 124** reporte le cas des phases actives CoMoS et MoS₂.

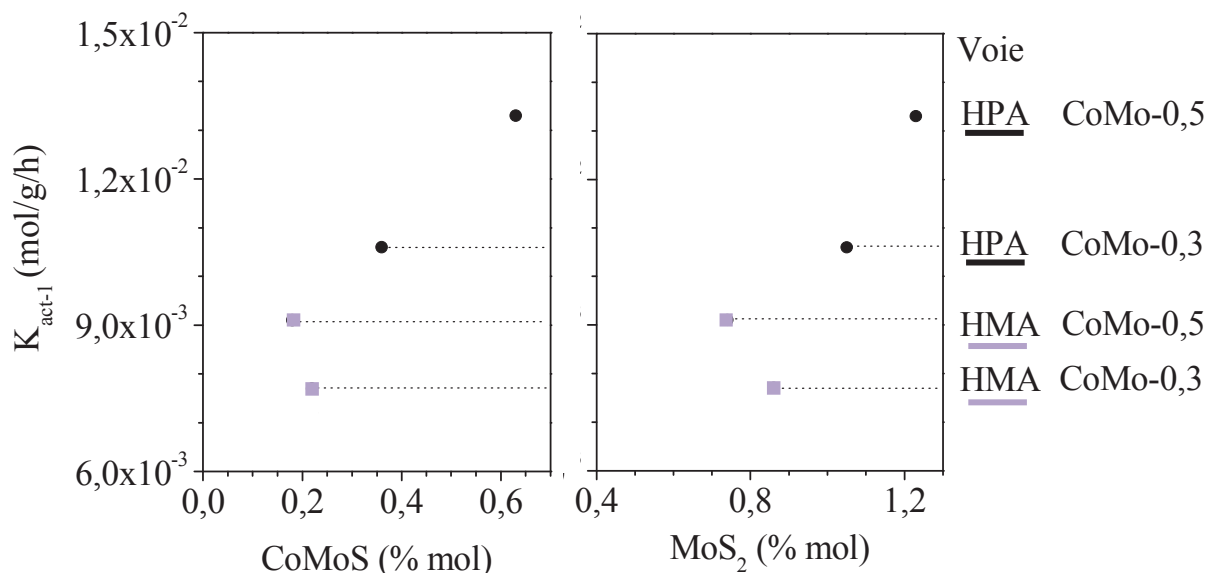


Figure 124 – Évolution des teneurs molaires de la phase CoMoS (gauche) et de la phase MoS₂ (droite), en fonction de l'activité des catalyseurs préparés selon la voie HMA et HPA avec Co/Mo = 0,3 et 0,5 pour [Mo] = 1,6 M.

Un point se détache des autres : c'est le catalyseur préparé à base de dimère d'Anderson avec Co/Mo = 0,5 qui est le plus actif et qui possède effectivement le plus de phases actives CoMoS et MoS₂. Lorsque ce ratio Co/Mo est diminué à 0,3, l'activité diminue avec la baisse en teneurs molaires des phases actives, surtout de la phase CoMoS. Ceci n'est pas le cas pour la préparation à base de HMA où les valeurs d'activité et de teneurs en phase active sont proches quand le rapport Co/Mo passe de 0,3 à 0,5. Cela signifie que le cobalt ajouté est inutile vis-à-vis de l'activité catalytique finale, puisqu'il est sulfuré en Co₉S₈ comme nous l'avons vu précédemment, avec un rapport Co/Mo dans les feuillets identique de 0,25 (cf **Tableau 31**), ce qui est cohérent avec les résultats d'Anne Gandubert. Dans le cas des catalyseurs préparés par la voie HPA, le cobalt ajouté se retrouve bien en décoration des feuillets MoS₂, et le rapport Co/Mo des feuillets passe de 0,34 à 0,51, en cohérence avec le rapport Co/Mo introduit. La voie HPA permet donc d'augmenter la teneur en cobalt et molybdène actifs dans ce type de catalyseurs, entraînant une amélioration de l'activité catalytique.

4.2.7 Effet de la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation

Enfin, les études des chapitres précédents sur les solutions et leurs imprégnations nous ayant montré l'importance de la densité de surface des métaux, nous avons préparé deux échantillons à teneur réduite en molybdène en utilisant une solution d'imprégnation préparée par la voie HPA à 0,8 M avec des rapports Co/Mo de 0,3 et 0,5. Le **Tableau 36** regroupe les valeurs obtenues pour la quantification des phases à base de molybdène, dans un premier temps pour un rapport Co/Mo de 0,5, puis dans un deuxième temps de 0,3 car nous rappelons que le rapport Co/Mo a un effet important, comme vu au paragraphe précédent.

Les teneurs relatives des différentes phases de molybdènes sont similaires pour tous les échantillons, comme précédemment. Cependant, pour Co/Mo = 0,5, la teneur molaire en phase MoS₂ double (0,66 à 1,23 %) lorsque la teneur en molybdène globale double (0,8 M à 1,6 M) en lien avec l'activité catalytique.

Pour Co/Mo = 0,3, par contre, la teneur molaire de phase MoS₂ ne double pas (0,63 et 1,05 %) avec la quantité de molybdène introduit, en lien également avec l'évolution des performances catalytiques. Ces observations montrent ainsi un lien fort entre la quantité de feuilletts MoS₂ formés lors de la sulfuration et l'activité catalytique. Par ailleurs, la formation de la phase MoS₂ semble bien favorisée lorsque la nature des espèces en solution est optimisée.

Tableau 36 – Résultats de la quantification XPS en Mo pour des catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HPA avec différentes concentrations en Mo et rapports Co/Mo.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Teneur molaire				K_{act-1} mol/g/h ± 10%	K_{act-2} mol/molMo/h ± 10%
	[Mo] mol/L	Co/Mo	% mol. Mo _{total}	% mol. (% rel.) Mo(VI)	% mol. (% rel.) Mo(V)	% mol. (% rel.) Mo(IV)		
Voie HPA	1,6 M	0,5	1,43	0,09 (6)	0,11 (8)	1,23 (86)	13,3.10⁻³	1,34
Voie HPA	0,8 M	0,5	0,81	0,06 (8)	0,09 (11)	0,66 (81)	7,6.10⁻³	1,35
Voie HPA	1,6 M	0,3	1,37	0,11 (8)	0,21 (15)	1,05 (77)	10,6.10⁻³	1,01
Voie HPA	0,8 M	0,3	0,81	0,08 (10)	0,10 (12)	0,63 (78)	7,2.10⁻³	1,25

Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats, il convient de s'intéresser aux phases cobalt (**Tableau 37**).

Pour $\text{Co/Mo} = 0,5$, la phase Co_9S_8 atteint des proportions plus élevées (22 % contre 8 %) lorsque la teneur en molybdène diminue (de 1,6 M à 0,8 M) au détriment de la phase CoMoS (68 % contre 51 %).

Nous pouvons relier ces observations au fait que le dimère n'est que très peu conservé lorsque l'alumine est imprégnée avec une solution CoMo préparée par la voie HPA à la concentration $[\text{Mo}] = 0,8 \text{ M}$. La conservation du dimère sur le support jouerait donc un rôle important sur la qualité de la promotion.

Tableau 37 – Résultats de la quantification XPS en Co pour des catalyseurs CoMo séchés préparés par la voie HPA avec différentes concentrations en Mo et rapports Co/Mo.

Méthode de préparation	Solution d'imprégnation		Teneur molaire				$K_{\text{act-1}}$ mol/g/h $\pm 10\%$	$K_{\text{act-2}}$ mol/molMo/h $\pm 10\%$
	[Mo] mol/L	Co/Mo	% Co total	% mol. (% rel.) Co-O	% mol. (% rel.) Co-S	% mol. (% rel.) CoMoS		
Voie HPA	1,6 M	0,5	0,93	0,22 (24)	0,07 (8)	0,63 (68)	$13,3 \cdot 10^{-3}$	1,34
Voie HPA	0,8 M	0,5	0,61	0,16 (27)	0,13 (22)	0,31 (51)	$7,6 \cdot 10^{-3}$	1,35
Voie HPA	0,8 M	0,3	0,35	0,08 (24)	0,04 (12)	0,22 (64)	$7,2 \cdot 10^{-3}$	1,25
Voie HPA	1,6 M	0,3	0,52	0,12 (24)	0,04 (7)	0,36 (69)	$10,6 \cdot 10^{-3}$	1,01

Lorsque $\text{Co/Mo} = 0,3$, on observe moins de différences de proportions entre les différentes phases selon la teneur en molybdène (de 0,8 M à 1,6 M) et les taux de promotion restent élevés.

Ces résultats sous-entendent également que la présence du cobalt en interaction forte avec l'alumine (cf chapitre IV) n'est pas néfaste à l'activité catalytique. Ainsi, du fait de la méthode de préparation, le cobalt déposé à la surface de l'alumine reste suffisamment proche du molybdène afin de promouvoir correctement les feuillets MoS_2 .

Enfin, avec les nouvelles données obtenues, nous avons pu compléter la **Figure 124** précédente qui représente l'évolution de la teneur absolue des phases CoMoS et MoS₂ en fonction de l'activité catalytique (**Figure 125**).

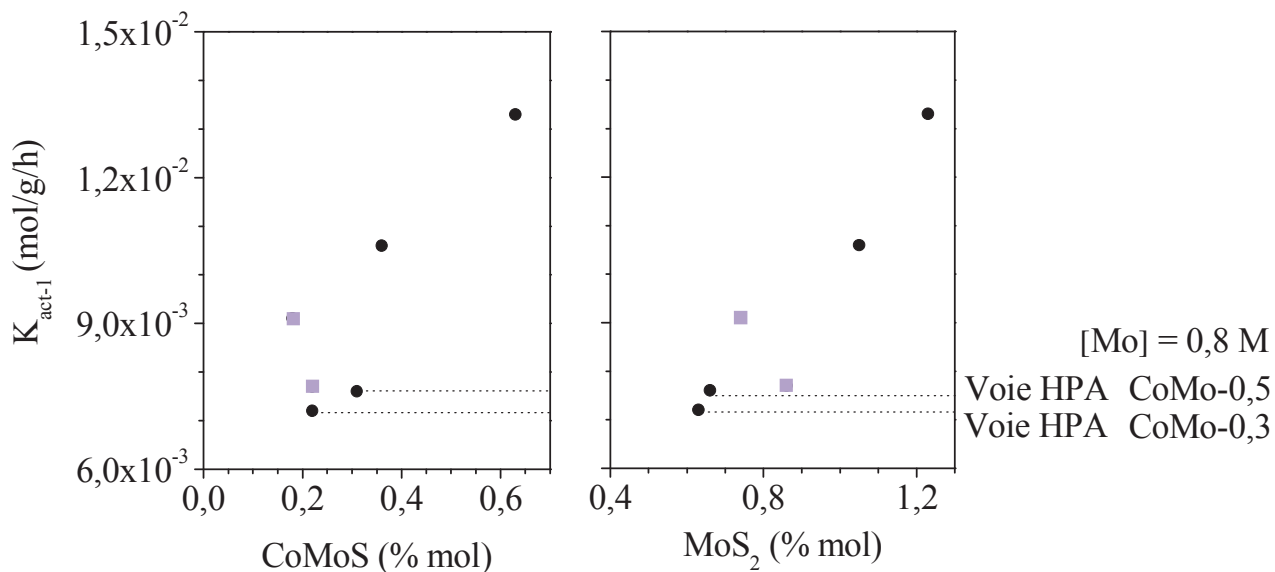


Figure 125 – Evolution des teneurs absolues molaires de la phase CoMoS (gauche) et de la phase MoS₂ (droite), en fonction de l'activité des différents catalyseurs préparés.

Bien que les catalyseurs (Co/Mo = 0,5) préparés à base d'HPA à [Mo] = 0,8 M aient une teneur en métaux valant la moitié de ceux préparés à [Mo] = 1,6 M, il apparaît que leur teneur en phase CoMoS est équivalente à celle des catalyseurs préparés à base de HMA (0,31 et 0,36 %). De même, la quantité de phase MoS₂ des catalyseurs HPA à [Mo] = 0,8 M est proche de celle des catalyseurs HMA à [Mo] = 1,6 M.

Tout cela confirme que la dispersion des catalyseurs préparés par la méthode dite HPA est meilleure et permet d'optimiser la formation de feuillets MoS₂ ainsi que leur promotion par le cobalt, et ce même si le dimère d'Anderson n'est pas conservé sur le support. Ceci amène à penser qu'une bonne proximité du cobalt et du molybdène est conservée malgré la déstabilisation du dimère près imprégnation de l'alumine par les solutions préparés par la voie HPA. Néanmoins, lorsque les conditions de préparation favorisent la conservation du dimère sur le support, les performances catalytiques sont optimales grâce à une qualité de phase active encore améliorée (taux de promotion, dispersion).

5. Conclusion

D'après la MET, les feuillets (Co)MoS₂ sont dispersés de façon homogène sur l'alumine et de façon similaire quel que soit le mode de préparation des catalyseurs (voie HMA ou HPA). Cependant, les résultats XPS laissent supposer que les catalyseurs synthétisés selon la voie HMA seraient moins bien dispersés. La limite de détection des objets en MET étant de l'ordre du nanomètre, cela sous-entend que la voie HPA permettrait d'obtenir des petits feuillets bien dispersés.

La phase Mo(IV)S₂, active en hydrotraitement, constitue la phase majoritaire contenant du molybdène, à hauteur de 80 %. Les autres phases à base de Mo(V) et Mo(VI), peu actives en hydrotraitement, restent minoritaires. Les mêmes proportions relatives sont observées pour tous les échantillons, quel que soit le mode de préparation et les paramètres étudiés. Cependant du fait d'une meilleure dispersion, la conservation du dimère à la surface du support favorise la formation des feuillets de MoS₂ en plus grande quantité.

Par ailleurs, dans le cas des catalyseurs préparés par la voie HPA, la phase CoMoS (phase MoS₂ promue par le cobalt), très active en hydrotraitement, constitue la phase majoritaire (jusqu'à 70 %). Pour ceux préparés à partir de HMA, la proportion de cette phase diminue au profit de la phase sulfurée de cobalt Co₉S₈, inactive en hydrotraitement, et ce d'autant plus que la teneur en cobalt est élevée. En effet, le rapport Co/Mo = 0,3 est un seuil au-delà duquel un ajout supplémentaire de cobalt ne contribue plus à la promotion des feuillets MoS₂, comme Anne Gandubert a pu le montrer dans ses travaux de thèse pour cette méthode de préparation. Au contraire, le cobalt supplémentaire semble être sulfuré en Co₉S₈ n'améliorant pas ainsi l'activité catalytique. Finalement, cela met en relief l'avantage de la préparation à base de dimère d'Anderson. En effet, grâce à cette méthode, le rapport Co/Mo dans les feuillets peut être augmenté à 0,5 en favorisant la formation de la phase active CoMoS, permettant ainsi au cobalt de contribuer à l'amélioration de l'activité catalytique finale.

De plus, d'après les résultats obtenus dans les chapitres précédents, nous pouvons ajouter que la présence d'une partie du cobalt au sein du dimère d'Anderson et la forte interaction de cet anion avec les contre-cations Co^{2+} permet de minimiser les interactions avec le support. Ceci permet notamment de limiter la formation de la phase Co_9S_8 catalytiquement inactive.

La méthode de préparation à base de dimère d'Anderson permet donc d'obtenir des catalyseurs dont la phase active est hautement dispersée avec une proximité molybdène-cobalt dès l'état séché qui favorise la promotion des feuillets MoS_2 par le cobalt lors de l'activation des catalyseurs. La phase active est donc optimisée par cette méthode de préparation.

Conclusion et Perspectives

Les travaux réalisés sur l'étape d'imprégnation de catalyseurs d'hydrotraitement CoMo/Al₂O₃, préparés à base de l'hétéropolyanion d'Anderson H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻, ont été menés dans le but de rationaliser la préparation de ces catalyseurs, de comprendre l'origine de leurs bonnes propriétés catalytiques tout en évaluant l'impact de l'étape d'imprégnation sur ces propriétés.

La première étape de l'étude a consisté à optimiser la synthèse de la solution de dimère (3 Co²⁺ ; H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻) de rapport Co/Mo = 0,5 afin de l'obtenir pure, c'est-à-dire sans la co-présence du monomère H₆CoMo₆O₂₄³⁻ comme cela était le cas auparavant. Le contrôle de la température tout au long du processus de synthèse de la solution s'est révélé être le paramètre clef pour obtenir uniquement le dimère H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻ en solution à partir de MoO₃, CoCO₃ et H₂O₂ (voie HPA). Ce premier verrou levé, nous avons pu ensuite nous concentrer sur la chimie gouvernant la formation du dimère et sa déstabilisation.

La deuxième étape a donc consisté à étudier la stabilité de cette solution (3 Co²⁺ ; H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻) de rapport Co/Mo = 0,5. Ce travail préliminaire a permis de simuler les différents phénomènes pouvant se produire lors de l'imprégnation tout en s'affranchissant des interactions avec le support en obtenant ainsi des signaux analytiques quantifiables. Différents paramètres physico-chimiques ont été examinés pour comprendre leurs impacts sur la spéciation des métaux dans les solutions d'imprégnation, et par suite sur les propriétés catalytiques.

Un verrou important a concerné la quantification des différentes espèces en solution. Il a été levé en combinant les spectroscopies Raman et UV-visible ainsi qu'un traitement des données via un algorithme d'analyse factorielle (SIMPLISMA).

Le rapport Co/Mo s'est révélé être un facteur déterminant vis-à-vis de la quantité de H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻ formée. De 100 % pour Co/Mo = 0,5 elle chute à seulement 20 % lorsque Co/Mo = 0,3 ; des isopolymolybdates Mo₈O₂₄⁴⁻ sont alors co-produits. L'étude quantitative des solutions préparées a permis de déterminer l'équation chimique mise en jeu lors de la formation des dimères d'Anderson à partir de peroxomolybdates et de carbonate de cobalt et de montrer que les quantités relatives de chaque anion dépendent de la quantité de cations Co²⁺ disponibles pour assurer l'électro-neutralité.

Une fois formé, $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ reste stable dans une large gamme de pH. Les anions $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$ présents lorsque $\text{Co}/\text{Mo} < 0,5$ se transforment quant à eux en d'autres anions molybdates (notamment $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-}) dont la stabilité dépend du pH de manière analogue à celle d'une solution à base de molybdène seul et à un pH donné. Au-delà de $\text{pH}=4,5$, $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ se décompose en MoO_4^{2-} et Co^{2+} ce qui aboutit à la formation de précipités.

La variation de la concentration en molybdène de la solution a permis de montrer la grande stabilité de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ en solution dans une large gamme de concentration (de 1,6 à 0,02 mol.L⁻¹ en Mo). Une variation du rapport Co/Mo consécutive à la formation du dimère n'entraîne pas sa déstabilisation.

Le comportement de la solution (3Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) ayant été étudié de façon approfondie, nous avons ensuite pu la mettre en contact avec une alumine γ (285 m².g⁻¹, $\text{pH}_{\text{PCN}} = 8,2$) pour déterminer les phénomènes se produisant lors de l'étape d'imprégnation.

Pour réaliser cette troisième étape, deux types d'imprégnation ont été effectués. Ici, la difficulté consistait à caractériser les catalyseurs dans un état imprégné (non séché). Pour cela, une cellule analytique étanche a été mise au point. Puis, des imprégnations en excès (ou à l'équilibre) ont été mises en œuvre afin de faire le lien entre l'étude en solution et l'imprégnation à sec qui est la méthode industrielle de préparation des catalyseurs. De plus, l'excès de solution a permis d'accéder à des informations supplémentaires essentielles, comme le pH après imprégnation et la quantification élémentaire ainsi que l'identification des espèces dans le filtrat. Ces données ont été utiles à la compréhension des imprégnations et ont pu mener à la détermination de courbes d'isotherme d'adsorption. Complétées par des caractérisations Raman et UV-visible principalement, nous avons obtenu de nombreuses informations sur l'étape d'imprégnation.

Ainsi, il s'est révélé que le dimère d'Anderson n'est pas conservé sur l'alumine gamma après imprégnation pour une densité de surface inférieure à 2,5 atomes de Mo / nm², où il est décomposé en monomolybdate MoO_4^{2-} et Co^{2+} adsorbés à la fois faiblement (interactions électrostatique) et fortement (interactions covalentes) avec l'alumine. Le cobalt en interaction forte avec l'alumine occupe alors des sites tétraédriques pouvant correspondre à des défauts présents dans le support. La mesure du pH de l'excès de solution a montré une remontée de pH à des valeurs telles que le dimère devient instable du fait du contact avec le support, traduisant ainsi les phénomènes à l'intérieur des pores du support. L'effet tampon de l'alumine est donc prédominant.

Lorsque la densité surfacique en métaux est augmentée, le monomolybdate formé commence à se condenser en heptamolybdates $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ qui sont alors adsorbés sur l'alumine via des interactions électrostatiques. Puis lorsque la densité surfacique en molybdène se rapproche de 3,8 atomes de Mo / nm^2 , le dimère commence à être conservé, et l'est de façon très majoritaire au-delà de 4 atomes de Mo / nm^2 . Malgré tout, cette conservation n'est jamais totale car les premières molécules de dimères sont toujours décomposées en monomolybdates (formant éventuellement des heptamolybdates) au contact de l'alumine, ce qui a pour conséquence de modifier la surface et notamment de neutraliser les sites à l'origine de la décomposition du dimère. Par ailleurs, l'interaction d'une solution (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) avec l'alumine est faible puisque seulement 50 % des métaux se retrouvent sur le solide après une imprégnation à l'équilibre. De plus, cette étude a permis de mettre en évidence la formation d'une phase amorphe à base de cobalt en interaction forte avec l'alumine qui pourrait avoir des conséquences sur l'activité catalytique à cause d'une indisponibilité pour promouvoir la phase active.

Les mêmes résultats ont été observés lors des imprégnations à sec de solutions idéales (contenant 100% de dimère), à isoteneur surfacique en molybdène. Nous avons également montré que la présence d'heptamolybdates engendre la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ dont la quantité reste toutefois négligeable.

Pour aller plus loin, nous avons fait varier certains paramètres afin de s'éloigner de la solution idéale. Ainsi, alors que la diminution du pH des solutions d'imprégnation aurait pu améliorer la conservation des espèces (stables en milieu acide) après imprégnation sur le support, il s'est avéré que cette diminution favorisait plutôt la dissolution de l'alumine et ainsi la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$ à partir d'heptamolybdates. Par ailleurs, lorsque le rapport Co/Mo est diminué, nous avons montré que les espèces présentes en solutions étaient le dimère d'Anderson ainsi que l'octamolybdate. Ce dernier est plus présent lorsque le rapport Co/Mo diminue, au détriment du dimère. Cependant, après imprégnation l'octamolybdate n'est plus du tout conservé sur l'alumine puisque la remontée de pH engendrée par ce support déstabilise ce dernier qui est alors transformé en heptamolybdate. La formation de cette espèce est un facteur favorisant l'apparition de l'aluminomolybdate, comme nous l'avons dit plus haut, d'autant plus pour Co/Mo = 0,3, valeur pour laquelle le dimère d'Anderson est décomposé lui aussi très majoritairement en heptamolybdate.

Par conséquent, la quantité de défauts du support, son point de charge nulle, et plus généralement ses propriétés de surface, vont fortement influencer la conservation du dimère et la formation de la phase amorphe contenant le cobalt. Ainsi, pour obtenir la meilleure

conservation possible du dimère présent à 100% dans une solution dont $\text{Co/Mo} = 0,5$, il est nécessaire que la concentration en molybdène de la solution d'imprégnation soit assez élevée pour que l'effet tampon du support soit minimisé, c'est-à-dire pour que le nombre de sites de surface soit négligeable par rapport au nombre de molécules de dimères. De plus, il est préférable de ne pas réduire le pH naturel des solutions d'imprégnation en ajoutant un acide afin de ne pas favoriser la formation de $\text{H}_6\text{AlMo}_6\text{O}_{24}^{3-}$, ni d'augmenter ce pH en ajoutant une base afin d'éviter la décomposition du dimère en MoO_4^{2-} et Co^{2+} ainsi que la formation de la phase amorphe de cobalt et de précipités.

Enfin, nous avons étudié l'impact de l'étape d'imprégnation sur les performances catalytiques des solides obtenus. Les résultats ont confirmé la meilleure activité des catalyseurs préparés à base de dimère d'Anderson (voie HPA) par rapport à des catalyseurs classiques préparés à partir d'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et de nitrate de cobalt (voie HMA).

Ces performances ont été reliées aux caractérisations XPS des catalyseurs sulfurés qui ont permis de mettre en évidence que la teneur en cobalt efficace (utile à l'activité catalytique) pouvait être augmentée en utilisant la voie de préparation du dimère d'Anderson. En effet, avec la préparation conventionnelle, un seuil est atteint à $\text{Co/Mo} = 0,3$ au-delà duquel l'ajout de cobalt n'a plus d'influence sur les performances catalytiques et le cobalt excédentaire est sulfuré en Co_9S_8 inactif. En revanche, pour la voie HPA, l'activité augmente nettement lorsque le rapport Co/Mo augmente de 0,3 à 0,5 en raison de la formation d'une plus grande quantité de phase active CoMoS et donc de peu de Co_9S_8 . Cela semble prouver d'une part que la phase amorphe de cobalt formée lors de la préparation selon la voie HPA ne semble pas néfaste à la promotion, et d'autre part l'importance des espèces présentes en solution d'imprégnation vis-à-vis des performances catalytiques. L'importance de la dispersion des espèces sur le support a également été mise en évidence en comparant deux catalyseurs composés des mêmes teneurs en métaux et sensiblement des mêmes espèces de surface sur le support : l'un préparé par la voie HPA dans des conditions telles qu'il n'est pas conservé sur l'alumine et l'autre par la voie HMA. Les résultats montrent en effet que l'activité catalytique des catalyseurs correspondants est notablement moins élevée lorsque l'on utilise des sels de HMA et de nitrate de cobalt que pour l'autre voie qui n'en utilise pas.

Finalement, la méthode de préparation à base de dimère d'Anderson permet donc de synthétiser des précurseurs pour lesquels une proximité molybdène-cobalt est conservée

après imprégnation et favorise la promotion des feuillettes de MoS₂ par le cobalt lors de la sulfuration donnant lieu à une phase active hautement promue et dispersée. Ainsi, le meilleur catalyseur obtenu est celui pour lequel la conservation de H₄Co₂Mo₁₀O₃₈⁶⁻ sur le support était la meilleure, conduisant à un taux de promotion de 70 %.

Ainsi, la nature des espèces en solution d'imprégnation et leur dispersion sur le support sont les deux effets qui apparaissent comme les plus influents sur l'activité catalytique finale. Pour un contrôle efficace de la préparation d'un catalyseur, il est donc primordial de connaître la spéciation des espèces en solution en fonction du pH, de la concentration élémentaire, ainsi que de la teneur relative entre les différents éléments, tout en sachant que tous ces paramètres sont liés.

Afin d'améliorer la conservation du dimère et de réduire la quantité de phase amorphe à base de cobalt, plusieurs perspectives sont avancées. Ainsi, la modification des propriétés du support est envisagée : point de charge nulle, teneur en défauts, densité de sites de surface, etc. La nature et les propriétés du support, notamment acido-basiques, et par conséquent la densité de sites de surface, sont en effet des caractéristiques à prendre en compte puisqu'elles ont un impact sur la spéciation des espèces lors de l'imprégnation. Il serait ainsi pertinent de confirmer ces effets en imprégnant un support avec un point isoélectrique différent de celui de l'alumine gamma utilisée ici, par exemple des silices-alumines ou en modifiant le point isoélectrique de l'alumine utilisée en ajoutant en surface d'autres éléments.

Le rôle de l'interaction du cobalt avec le support sur la formation de la phase CoMoS reste également à préciser puisque les catalyseurs séchés et calcinés ont une activité similaire alors qu'au moins une partie du cobalt se retrouve sous la forme CoAl₂O₄. Pour cela des caractérisations par EXAFS permettraient de compléter les informations provenant de la spectroscopie UV-Visible et des suivis de sulfuration par spectroscopie Raman *in situ* pourraient permettre de comprendre comment s'effectue la promotion de la phase MoS₂ par le cobalt. Par ailleurs, pour limiter la formation de phase amorphe, l'ajout d'additifs, de plus en plus étudié, est envisageable et permettrait de complexer par exemple le cobalt pour diminuer ses interactions avec le support.

Pour finir, la méthodologie adoptée au cours de ce travail est transposable à la préparation de tout type de catalyseur supporté. Le but ultime étant de rationaliser la préparation de ces matériaux afin de cibler les paramètres clefs impactant leurs performances et de les rendre ainsi les catalyseurs plus actifs.

Références

- [1] K. P. de Jong, « Synthesis of solid catalysts », *Wiley*, **2009**.
- [2] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, « Hydrotreating Catalysis », *Science and Technology*, Springer, **1996**.
- [3] F. Besenbacher, M. Brorson, B. S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, P. G. Moses, J. K. Nørskov, H. Topsøe, « Recent STM, DFT and HAADF-STEM studies of sulfide based hydrotreating catalysts: Insight into mechanistic, structural and particle size effects », *Catalysis Today*, **2008**, vol. 130, p. 86-96.
- [4] H. Topsøe, Candia R., N.-Y. Topsøe, B. S. Clausen, « On the state of the Co-Mo-S model », *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, **1984**, vol. 93, p. 783-806.
- [5] H. Topsøe, B. S. Clausen, « Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization », *Catalysis Reviews – Science and Engineering*, **1984**, vol. 26, n°3-4, p. 395-420.
- [6] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, « A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts », *Applied Catalysis*, **1984**, vol. 13, n°1, p. 127-159.
- [7] S. Kasztelan, « A descriptive model of surface sites on MoS₂ (WS₂) particles », *Langmuir*, **1984**, vol. 6, n°3, p. 127-159.
- [8] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud, « Mixed sites and promoter segregation: A DFT study of the manifestation of Le Chatelier's principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions », *Catalysis Today*, **2008**, vol. 130, p. 160-169.
- [9] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, « Optimal promoter edge decoration of CoMo catalysts: A combined theoretical and experimental study », *Catalysis Today*, **2008**, vol. 130, p. 149-159.
- [10] P. Raybaud, « Understanding and predicting improved sulfided catalysts: Insights from first principles modeling », *Applied Catalysis A: General*, **2007**, vol. 322, p. 76-91.
- [11] H. Topsøe, « The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts », *Applied Catalysis A: General*, **2007**, vol. 322, p. 3-8.
- [12] C. Calais, N. Matsubayashi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada, A. Nishijima, M. Lacrois, M. Breyse, « Crystallite size determination of highly dispersed MoS₂ catalysts », *Journal of Catalysis*, **1998**, vol. 174, p.130-141.
- [13] J. C. Vedrine, Y. Jugnet, « La spectroscopie de photoélectrons – Application à l'étude des catalyseurs », *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*, **1988**, p. 365-406.
- [14] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen, « X-Ray Photoelectron Spectroscopy surface - Quantification of sulfided CoMoP catalysts – Relation between activity and promoted sites – Part I: Influence of the Co/Mo ratio », *Oil and Gas Science and Technology*, **2007**, vol. 62, n°1, p. 79-89.

- [15] A. Travert, F. Maugé, « IR study of hydrotreating catalysts in working conditions: Comparison of the acidity present on the sulfided phase and on the alumina support », *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1999**, vol. 127, p. 269-277.
- [16] A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, « CO adsorption on CoMo and NiMo catalysts: A combined IR and DFT study », *Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, vol. 110, n°3, p. 1261-1270.
- [17] H. Topsøe, N.-Y. Topsøe, « Importance Adsorption studies on hydrodesulfurization catalysts. 1. Infrared and volumetric study of NO adsorption on alumina supported Co, Mo, and Co-Mo catalysts in their calcined state », *Journal of Catalysis*, **1982**, vol. 75, n°2, p. 354-374.
- [18] N.-Y. Topsøe, A. Tuxen, B. Hinnemann, J. V. Lauritsen, K. G. Knudsen, F. Bensenbacher, H. Topsøe, « Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS₂ and Co-Mo-S hydrotreating catalysts », *Journal of Catalysis*, **2011**, vol. 279, n°2, p. 337-351.
- [19] B. Müller, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, H Knözinger, « Characterization of sulfided Mo/Al₂O₃ catalysts by temperature-programmed reduction and low-temperature Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide », *Journal of Physical Chemistry*, **1993**, vol. 97, p. 9028-9033.
- [20] D. E. Katsoulis, « A survey of application of polyoxometallates », *Journal of Physical Chemical Reviews*, **1998**, vol. 98, n°1, p. 359-396.
- [21] N. Mizuno, M. Misono, « Heterogeneous Catalysis », *Journal of Physical Chemical Reviews*, **1998**, vol. 98, n°1, p. 199-217.
- [22] C. I. Cabello, M. Muñoz, E. Payen, H. J. Thomas, « Influence of cobalt content on the hydrotreatment catalytic activity of CoMo₆/γ-Al₂O₃ heteropolyoxomolybdate-based catalyst », *Catalysis Letters*, **2004**, vol. 92, n°1-2, p. 69-73.
- [23] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, « Preparation and characterization of 6-molybdocobaltate and 6-molybdoaluminate cobalt salts. Evidence of a new heteropolymolybdate structure », *Inorganic Chemistry*, **2004**, vol. 43, p. 4636-4644.
- [24] J. Mazurelle, C. Lamonier, C. Lancelot, E. Payen, C. Pichon, D. Guillaume, « Use of the cobalt salt of the heteropolyanion [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ for the preparation of CoMo HDS catalysts supported on Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ », *Catalysis Today*, **2008**, vol. 130, p. 41-49.
- [25] M. H. Alizadeh, A. R. Salimi, « Theoretical studies on the geometry, vibrational frequencies and electronic properties of [X(OH)₆Mo₆O₁₈]^{4-/3-} (X = Fe^{II}/Co^{III}) Anderson-type anions », *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, **2007**, vol. 809, p. 1-10.
- [26] I. L. Botto, C. I. Cabello, H. J. Thomas, « (NH₄)₆(TeMo₆O₂₄·7H₂O Anderson phase as precursor of the TeMo₅PO₁₆ catalytic phase: thermal and spectroscopic studies », *Materials Chemistry and Physics*, **1997**, vol. 47, p. 37-45.
- [27] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, « Evidence and characterization of a new decamolybdate cobalt salt : an efficient precursor for hydrotreatment catalyst preparation », *Chemical Materials*, **2005**, vol. 17, p. 4438-4448.

- [28] V. Harle, C. Martin, E. Payen, C. Lamonier, P. Blanchard, *European Patent Office, EP 1 393 802 A1*, **2004**.
- [29] E. Payen, D. Guillaume, C. Lamonier, K. Marchand, *European Patent Office, EP 1 892 038 A1*, **2008**.
- [30] L. A. Combs-Walker, C. L. Hill, « Stabilization of the defect ("lacunary") complex $\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. Isolation, purification, stability characteristics, and metalation chemistry », *Inorganic Chemistry*, **1991**, vol. 30, n°21, p. 2916-2921.
- [31] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, « Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure », *Inorganic Chemistry*, **1983**, vol. 22, p. 207-216.
- [32] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vásquez, C. Cáceres, « Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone », *Applied Catalysis A: General*, **2004**, vol. 270, p. 101-111.
- [33] P. Vitoria, M. Ugalde, J.-M. Gutiérrez-Zorrilla, P. Román, A. Luque, L. S. Felices, J. García-Tjal Burns, G. A. Lawrence, « Organic-inorganic hybrids based on four electron reduced Keggin β -isomer phosphodecamolybdates and diazines », *New Journal of Chemistry*, **2003**, vol. 27, p. 399-408.
- [34] G.-G. Gao, L. Xu, W.-J. Wang, X.-S. Qu, H. Liu, Y.-Y. Yang, « Cobalt(II)/Nickel(II)-centered Keggin-type heteromolybdates: syntheses, crystal structure, magnetic and electrochemical properties », *Inorganic Chemistry*, **2008**, vol. 47, p. 2325-2333.
- [35] K. Murata, S. Ikeda, « Studies on yellow and colourless molybdophosphate complexes in the aqueous solution by laser Raman spectroscopy », *Polyhedron*, **1983**, vol. 2, N°10 p. 1005-1008.
- [36] S. Himeno, T. Hashimoto, T. Ueda, « Formation and conversion of molybdophosphate and -arsenate complexes in aqueous solution », *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, vol. 284, p. 237-245.
- [37] R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchard, J.-P. Ciabrini, M. Fournier, « ^{31}P NMR studies on molybdic and tungstic heteropolyanions. Correlation between structure and chemical shift », *Inorganic Chemistry*, **1977**, vol. 16, n°11, p. 2916-2921.
- [38] J. B. Cooper, D. M. Way, A. M. Bond, A. G. Wedd, « A green heteropoly-blue: Isolation of a stable, odd oxidation level in a Dawson molybdate anion, $[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{5-}$ », *Inorganic Chemistry*, **1993**, vol. 32, p. 2416-2420.
- [39] T. Hori, S. Himeno, O. Tamada, « Crystal structure of sodium tris(tetramethylammonium) pentamolybdodisulfate(VI) tetrahydrate, $\text{Na}[\text{NMe}_4]_3\text{S}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ », *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **1992**, p. 275-280.

- [40] K. Nomiya, T. Takahashi, T. Shirai, M. Miwa, « Anderson-type heteropolyanions of molybdenum(VI) and tungsten(VI) », *Inorganic Chemistry*, **1987**, vol. 6, N°2, p. 213-218.
- [41] M. Misono, N. Mizuno, K. Katamura, A. Kasai, Y. Konishi, K. Sakata, T. Okuhara, Y. Yoneda « Catalysis by heteropolycompounds. III. The structure and properties of 12-heteropolyacids of molybdenum and tungsten ($H_3PMo_{12-x}W_xO_{40}$) and their salt pertinent to heterogeneous catalysis », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1982**, vol. 55, p. 400-406.
- [42] A. L. Nolan, R. C. Burns, G. A. Lawrence, « Oxidation of $[Co^{II}W_{12}O_{40}]^{6-}$ to $[Co^{III}W_{12}O_{40}]^{5-}$ by peroxomonosulfate in strong and weak acid solutions, an example of zero-order kinetics », *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **1998**, p. 3041-3047.
- [43] G. Baronetti, L. Briand, U. Sedran, H. Thomas, « Heteropolyacid-based catalysis. Dawson acid for MTBE synthesis in gas phase », *Applied Catalysis A: General*, **1998**, vol. 172, p. 265-272.
- [44] I. Creaser, M. C. Heckel, R. J. Neitz, M. T. Pope, « Rigid non-labile polyoxometallate $[ZP_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ exhibit unprecedented selectivity for certain lanthanides and other multivalent cations », *Inorganic Chemistry*, **1993**, vol. 32, p. 1573-1578.
- [45] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, « New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: a molecular approach », *Applied Catalysis A: General*, **2007**, vol. 322, p. 33-45.
- [46] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, « Molybdocobaltate cobalt salts: new starting materials for hydrotreating catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, vol. 70, p. 548-556.
- [47] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, « Anderson type heteropolymolybdates in catalysis: 1. $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6] \cdot 7H_2O/\gamma-Al_2O_3$ as alternative of Co-Mo/ $\gamma-Al_2O_3$ hydrotreating catalysts », *Applied catalysis A: General*, **2000**, vol. 197, p. 79-86.
- [48] J. J. Bravo-Surez, E. A. Pez-Mozo, S. T. Oyama « Intercalation of decamolybdodicobaltate(III) anion in layered double hydroxides », *Chemistry of Materials*, **2004**, vol. 16, N°7, p. 1214-1225.
- [49] E. Coronado, S. Curelizzo, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, J. Roth « A new BEDT-TTF salt and polypyrrole films containing the chiral polyoxometalate $[H_4Co_2Mo_{10}O_{38}]^{6-}$ », *Synthetic Metals*, **2005**, vol. 154, p. 241-244.
- [50] M. Arab, D. Bougeard, J. M. Aubry, J. Marco, J. F. Paul, E. Payen, « Structure and Raman spectra of transient species in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions », *Journal of Raman Spectroscopy*, **2002**, vol.33, p. 390-396.
- [51] M. H. Dickman, M. T. Pope, « Peroxo and superoxo complexes of chromium, molybdenum and tungsten », *Chemistry Review*, **1994**, vol.94, p. 569-584.
- [52] V. Nardello, J. Marko, G. Vermeersch, J. M. Aubry, « ^{95}Mo NMR and kinetic studies of peroxomolybdic intermediates involved in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions », *Inorganic Chemistry*, **1995**, vol.34, p. 4950-4957.

- [53] K. Nomiya, M. Wada, H. Murasaki, M. Miwa, « Synthesis of Co(III) molybdoheteropolyanions using carbonato-ammine Co(III) complexes as starting materials », *Polyhedron*, **1987**, vol. 6, n°6, p. 1343-1345.
- [54] A. L. Nolan, R. C. Burns, G. A. Lawrence, « Reaction kinetics and mechanism of formation of $[\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$ by peroxomonosulfate oxidation of Co^{II} in the presence of molybdate », *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, p. 2629-2936.
- [55] S. Himeno, H. Niiya, T. Ueda, « Raman studies on the identification of isopolymolybdates in aqueous solution », *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, **1997**, vol. 70, n°3, p. 631-637.
- [56] I. L. Botto, A. C. Garcia, H. J. Thomas, « Spectroscopical approach to some heteropolymolybdates with the Anderson structure », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1992**, vol. 53, n°8, p. 1075-1080.
- [57] S. Sheik Saleem, « Infrared and Raman spectroscopic studies of the polymorphic forms of Nickel, Cobalt and Ferric molybdates », *Infrared Physics*, **1987**, vol. 27, n°5, p. 309-315.
- [58] J. A. Bergwerff, T. Visser, B. M. Weckhuysen, « On the interaction between Co- and Mo-complexes in impregnation solutions used for the preparation of Al_2O_3 -supported HDS catalysts : a combined Raman / UV-vis-NIR spectroscopy study », *Catalysis Today*, **2008**, vol. 130, p. 117-125.
- [59] L. Pettersson, I. Andersson, L.-O. Öhman, « Multicomponent polyanions. 39. Speciation in the aqueous H^+ - MoO_4^{2-} - HPO_4^{2-} system as deduced from a combined Emf- ^{31}P NMR study », *Inorganic Chemistry*, **1986**, vol. 25, p. 4726-4733.
- [60] L.-O. Öhman, « Equilibrium and structural studies of silicon(IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 21. A potentiometric and ^{27}Al NMR study of the system H^+ - Al^{3+} - MoO_4^{2-} », *Inorganic Chemistry*, **1989**, vol. 28, p. 3629-3632.
- [61] K. H. Tytko, G. Baethe, J. J. Cruywagen, « Equilibrium studies of aqueous polymolybdate solutions in 1 M NaCl medium at 25°C », *Inorganic Chemistry*, **1985**, vol. 24, p. 3132-3136.
- [62] D. M. de Wilmar, O. Clause, « Adaptation of ^{27}Al CP/MAS NMR to the investigation of the adsorption of molybdate ions at the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /water interface », *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, vol. 102, p. 7023-7027.
- [63] X. Carrier, J. F. Lambert, M. Che, « Ligand-promoted alumina dissolution in the preparation of $\text{MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts : evidence for the formation and deposition of an Anderson-type alumino heteropolymolybdate », *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, vol. 119, p. 10137-10146.
- [64] L. Le Bihan, P. Blanchard, M. Fournier, J. Grimblot, E. Payen, « Raman spectroscopic evidence for the existence of 6-molybdoaluminate entities on an $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxidic precursor », *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, **1998**, vol. 94, n°7, p. 937-940.

[65] A. A. Khassin, V. F. Anufrienko, V. N. Ikorskii, L. M. Plyasova, G. N. Kustova, T. V. Larina, I. Y. Molina, V. N. Parmon, « Physico-chemical study on the state of cobalt in a precipitated cobalt-aluminium oxide system », *Physical Chemical Chem Phys*, **2002**, vol. 4, p. 4236-4243.

[66] J. A. Bergwerff, T. Visser, B. R. G. Leliveld, B. D. Rossenaar, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, « Envisaging the physicochemical processes during the preparation of supported catalysts : Raman microscopy on the impregnation of Mo onto Al₂O₃ extrudates », *Journal of American Chemical Society*, **2004**, vol. 126, p. 14548-14556.

[67] J. A. R. van Veen, O. Sudmeijer, C. A. Emeis, H. de Wit « On the identification of molybdophosphate complexes in aqueous solution », *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, **1986**, p. 1825-1831.

[68] K. Bourikas, H. K. Matralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, « Mechanisms of deposition of species containing catalytically active ions on the oxidic/electrolytic solution interfaces : a unified approach based on the two-pK/one-site and triple-layer models », *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, vol. 100, p. 11711-11719.

[69] K. Bourikas, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, « The mechanism of the protonation of metal (hydr)oxides in aqueous solutions studied for various interfacial/surface ionization models and physicochemical parameters : a critical review and a novel approach », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, vol. 121, p. 111-130.

[70] J. Vakros, K. Bourikas, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, « Influence of the impregnation pH on the surface characteristics and the catalytic activity of the Mo/ γ -Al₂O₃ and CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulphurisation catalysts prepared by equilibrium deposition filtration (EDF) », *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, vol. 107, p. 1804-1813.

[71] S. D. Kohler, J. G. Ekerdt, D. S. Kim, I. E. Wachs « Relationship between structure and point of zero surface charge for molybdenum and tungsten oxides supported on alumina », *Catalysis Letters*, **1992**, vol. 16, p. 231-239.

[72] J. A. Bergwerff, « Spatially resolved Spectroscopy on the preparation of CoMo/Al₂O₃ hydrodesulfuration catalysts », *Thèse de l'université d'Utrecht aux Pays-Bas*, **2007**.

[73] G. A. Parks, « The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems », *Chemical Review*, **1965**, vol. 65, p. 177-198.

[74] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, G. H. Bolt, « Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (Hydr)oxides : A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants », *Journal of Colloid Interface Science*, **1989**, vol. 133, p. 91-104.

[75] T. Hiemstra, J. C. M. De Wit, W. H. Van Riemsdijk, « Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (Hydr)oxides : A new approach. II. Application to various important (Hydr)oxides », *Journal of Colloid Interface Science*, **1989**, vol. 133, p. 105-117.

- [76] T. Hiemstra, P. Venema, W. H. Van Riemsdijk, « Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr)oxides: The bond valence principle », *Journal of Colloid Interface Science*, **1996**, vol. 184, p. 680–692.
- [77] K. Bourikas, T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, « Adsorption of molybdate monomers and polymers on titania with a multisite approach », *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, vol. 105, n°12, p. 2393-2403.
- [78] M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, « The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis », *Catalysis Today*, **2003**, vol. 86, p. 173-189.
- [79] K. Bourikas, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, « The role of the liquid-solid interface in the preparation of supported catalysts », *Catalysis Reviews*, **2006**, vol. 48, p. 363-444.
- [80] G. E. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. I. MacCarthy, K. H. Nealson, D. A. Sverjensky, M. F. Toney, J. M. Zachara, « Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms », *Chemical Reviews*, **1999**, vol. 99, p. 77–174.
- [81] J. Westall, H. Hohl, « A Comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface », *Advances in Colloid and Interface Science*, **1980**, vol. 12, p. 265–294.
- [82] K. Bourikas, Ch. Kordulis, J. Vakros, A. Lycourghiotis, « Adsorption of Cobalt species on the interface, which is developed between aqueous solution and metal oxides used for the preparation of supported catalysts : a critical review », *Advances in Colloid and Interface Science*, **2004**, vol. 110, p. 97-120.
- [83] T. Hiemstra, W. H. Van Riemsdijk, « A Surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model », *Journal of Colloid Interface Science*, **1996**, vol. 179, p. 488–508.
- [84] L. Pauling, « The principles determining the structure of complex ionic crystals », *Journal of American Chemical Society*, **1929**, vol. 51, p. 1010–1026.
- [85] N. Spanos, L. Vordonis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, « Molybdenum oxo-species deposited on alumina by adsorption. I. Mechanism of the adsorption », *Journal of Catalysis*, **1990**, vol. 124, p. 301-314.
- [86] J. A. P. Bergwerff, A. A. Lysova, L. Espinosa-Alonso, I. V. Koptug, B. M. Weckhuysen, « Monitoring transport phenomena of paramagnetic metal-ion complexes inside catalyst bodies with magnetic resonance imaging », *Chemistry A European Journal*, **2008**, vol. 14, p. 2363-2374.
- [87] L. Portela, P. Grange, B. Delmont, « XPS and NO adsorption studies on alumina-supported Co-Mo catalysts sulfided by different procedures », *Journal of Catalysis*, **1995**, vol. 156, p. 243-254.
- [88] A. D. Gandubert, C. Legens, D. Guillaume, S. Rebours, E. Payen, « X-Ray Photoelectron Spectroscopy surface - Quantification of sulfided CoMoP catalysts – Relation between activity and promoted sites – Part II: Influence of the sulfidation temperature », *Surface and Science Analysis*, **2006**, vol. 38, n°4, p. 206-209.

- [89] H. Schweiger, P. Raybaud, G. Kresse, H. Toulhoat, « Shape and edge sites modifications of MoS₂ catalytic nanoparticles induced by working conditions: a theoretical study », *Journal of Catalysis*, **2002**, vol. 207, p. 76-87.
- [90] J.V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Lægsgaard, K. W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, « Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts, », *Journal of Catalysis*, **2004**, vol. 421, p. 510-522.
- [91] L. P. Nielsen, M. Schønning, S.V. Christensen, S.V. Hoffmann, Z. Li, P. Hofmann, B.S. Clausen, F. Besenbacher, « Combined TPS, XPS, EXAFS, and NO-TPD study of the sulfiding of Mo/Al₂O₃ », *Catalysis Letters*, **2001**, vol. 73, p. 85-90.
- [92] I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B.S. Clausen, « A combined X-Ray Photoelectron and Mossbauer Emission Spectroscopy study of the state of Cobalt in sulfided, supported, and unsupported Co-Mo catalysts », *Journal of Catalysis*, **1982**, vol. 77, p. 397-409.
- [93] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, « Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts », *Catalysis Letters*, **1994**, vol. 26, p. 25-35.
- [94] J. A. Bergwerff, L. G. A. van de Water, T. Visser, P. de Peinder, B. R. G. Leliveld, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, « Spatially resolved Raman and UV-visible-NIR spectroscopy on the preparation of supported catalyst bodies : controlling the formation of H₂PtMo₁₁CoO₄₀⁵⁻ inside Al₂O₃ pellets during impregnation », *Chemistry – A European Journal*, **2005**, vol. 11, p. 4591-4601.
- [95] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, « Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: Comparison with phosphorus doped catalysts », *Applied Catalysis A : General*, **2001**, vol. 217, p. 173-183.
- [96] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, « Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation », *Catalysis Today*, **1998**, vol. 45, p. 277-283.
- [97] P. Da Costa, C. Potvin, J.-M. Manoli, J.-L. Lemberon, G. Pérot, G. Djéga Mariadassou, « New catalysts for deep hydrotreatment of diesel fuel. Kinetics of 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, vol. 184, p. 323-333.
- [98] A.-F. Lamic, A. Daudin, S. Brunet, C. Legens, C. Bouchy, E. Devers, « Effect of H₂S partial pressure on the transformation of a model FCC gasoline olefin over unsupported molybdenum sulfide-based catalysts », *Applied Catalysis A: General*, **2008**, vol. 344, p. 198-204.
- [99] D. Soogund, P. Lecour, A. Daudin, B. Guichard, C. Legens, C. Lamonier, E. Payen, « New Mo-V based oxidic precursor for the hydrotreatment of residues », *Applied Catalysis B: Environmental*, **2010**, vol. 98, p. 39-48.

- [100] M. Delhaye, J. Barbillat, F. Fillaux, P. Dhamelincourt, D. Bougeart, G. Buntix, « Spectrométrie Raman », *Techniques de l'Ingénieur – base documentaire Techniques d'analyses*, **1999**.
- [101] J. W. Niemantsverdriet, « Spectroscopy in catalysis: An introduction », *Wiley*, **2007**.
- [102] L.-T. Lin, C.K. Mann, T.J. Vickers, « Feasibility of quantitative UV resonance Raman spectroscopy with a KrF excimer Laser », *Applied Spectroscopy*, **1987**, vol. 41, p. 422-427.
- [103] Z. Wu, C. Zhang, P. C. Stair, « Influence of absorption on quantitative analysis in Raman spectroscopy », *Catalysis Today*, **2006**, vol. 113, p. 40-47.
- [104] P. H. C. Eilers, « A perfect Smoother », *Analytical Chemistry*, **2003**, vol. 75, n°14, p. 3631-3936.
- [105] W. Windig, D.A. Stephenson, « Self-modeling mixture analysis of second derivative near-infrared spectral data using the simplisma approach », *Analytical Chemistry*, **1992**, vol. 64, p. 2735-2742.
- [106] E. Widjaja, C. Li, W. Chew, M. Garland, « Band-Target Entropy Minimization. A robust algorithm for pure component spectral recovery », *Analytical Chemistry*, **2003**, vol. 75, p. 4499-4507.
- [107] W. Windig, J. Guilment, « Interactive self-modeling mixture analysis », *Analytical Chemistry*, **1991**, vol. 63, p. 1425-1432.
- [108] E.R. Malinowski, « Obtaining the key set of typical vectors by factor-analysis and subsequent isolation of component spectra », *Analytica Chimica Acta*, **1982**, vol. 134, p. 129-137.
- [109] D. Bu, C.W. Brown, « Self-modeling mixture analysis by interactive principal component analysis », *Applied Spectroscopy*, **2000**, vol. 54, p. 1214-1221.
- [110] M. Maeder, « Evolving factor analysis for the resolution of overlapping chromatographic peaks », *Analytical Chemistry*, **1987**, vol. 59, p. 527-530.
- [111] Y.Z. Liang, O.M. Kvalheim, « Diagnosis and resolution of multiwavelength chromatograms by rank map, orthogonal projections and sequential rank analysis », *Analytica Chimica Acta*, **1994**, vol. 292, p. 5-15.
- [112] O.M. Kvalheim, Y.Z. Liang, « Heuristic evolving latent projections: Resolving two-way multicomponent data. 1. Selectivity, latent-projective graph, datascope, local rank, and unique resolution », *Analytical Chemistry*, **1992**, vol. 64, p. 936-946.
- [113] H.L. Shen, R. Manne, Q.S. Xu, D.Z. Chen, Y.Z. Liang, « Subwindow factor analysis », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1999**, vol. 45, p. 171-176.
- [114] P.J. Gemperline, « A priori estimates of the elution profiles of the pure components in overlapped liquid-chromatography peaks using target factor-analysis », *Journal of Chemical Information and Computer Science*, **1984**, vol. 24, p. 206-212.

- [115] R. Tauler, B.R. Kowalski, S. Flemming, « Multivariate curve resolution applied to spectral data from multiple runs of an industrial process », *Analytical Chemistry*, **1993**, vol. 65, p. 2040-2047.
- [116] Y.L. Xie, P.K. Hopke, P. Paatero, « Positive matrix factorization applied to a curve resolution problem », *Journal of Chemometrics*, **1998**, vol. 12, p. 357-364.
- [117] W. Windig, C.E. Heckler, F.A. Agblevor, R.J. Evans, « Self-modeling mixture analysis of categorized pyrolysis mass-spectral data with the SIMPLISMA approach », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1992**, vol. 14, p. 195-207.
- [118] W. Windig, S. Markel, « Simple-to-use interactive self-modeling mixture analysis of FTIR microscopy data », *Journal of Molecular Structure*, **1993**, vol. 292, p. 161-170.
- [119] W. Windig, B. Antalek, J.L. Lippert, Y. Batonneau, C. Brémard, « Combined use of conventional and second-derivative data in the SIMPLISMA self-modeling mixture approach », *Analytical Chemistry*, **2002**, vol. 74, p. 1371-1379.
- [120] W. Windig, « Spectral data files for self-modeling curve resolution with examples using the Simplisma approach », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1997**, vol. 36, p. 3-16.
- [121] W. Windig, N.B. Gallagher, J.M. Shaver, B.M. Wise, « A new approach for self-modeling mixture analysis », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **2005**, vol. 77, p. 85-96.
- [122] Anne Gandubert, « Caractérisation et quantification de la phase sulfure des catalyseurs d'hydrotraitement : influence de la nature des précurseurs oxydes et des conditions de sulfuration », *Thèse de l'université de Lille 1*, **2006**.
- [123] M. Echard, « Contribution à la connaissance des catalyseurs d'hydrotraitement CoMo/Al₂O₃ : étude de la sulfuration et de l'adsorption d'H₂S sous flux et sous pression », *Thèse de l'université de Caen*, **2001**.
- [124] L. Portela, P. Grange, B. Delmon, « XPS and NO adsorption studies on alumina-supported Co-Mo catalysts sulfided by different procedures », *Journal of Catalysis*, **1995**, vol. 156, p. 243-254.
- [125] T. Weber, J.-C. Muijsers, J. H. M. C. van Wolput, C. P. J. Verhagen, J. W. Niemantsverdriet, « Basic reaction steps in the sulfidation of crystalline MoO₃ to MoS₂, as studied by X-Ray photoelectron and infrared emission spectroscopy », *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, vol. 100, p. 14144-14150.
- [126] I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B. S. Clausen, « A combined X-Ray photoelectron and Mössbauer emission spectroscopy study of the state of cobalt in sulfided, supported, and unsupported Co-Mo catalysts », *Journal of Catalysis*, **1982**, vol. 77, p. 397-409.
- [127] S. M. A. M. Bouwens, J. A. R. van Veen, D. C. Koningsberger, V. H. J. de Beer, R. Prins, « Extended X-Ray absorption fine structure determination of the structure of cobalt in carbon-supported Co and Co-Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts », *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, vol. 459, p. 123-134.

- [128] O. Y. Khyzhun, V. L. Bekenev, Y. M. Solonin, « Electronic structure of face-centered cubic MoO₂: A comparative study by the full potential-linearized augmented plane wave method, X-Ray emission spectroscopy and X-Ray photoelectron spectroscopy », *Journal of Physical Chemistry*, **1991**, vol. 95, p. 22-28.
- [129] O. Marin-Flores, T. Turba, C. Ellefson, L. Scudiero, J. Breit, M. Grant Norton, S. Ha, « Sulfur poisoning of molybdenum dioxide during the partial oxidation of a Jet-A fuel surrogate », *Applied Catalysis B: Environmental*, **2011**, vol. 105, p. 61-68.
- [130] F. Roelofs, W. Vogelsberger, « Dissolution kinetics of nanodispersed γ -alumina in aqueous solution at different: Unusual kinetic size effect and formation of a new phase », *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, Vol. 303, p. 450-459.
- [131] J. Tyczkowski, R. Kapica, J. Lojewska, « Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, **2007**, Vol. 515, p. 6590-6595.
- [132] M. A. Vuurman, D. J. Stufkens, A. Oskam, G. Deo, I. E. Wachs, « Combined Raman and IR study of Mo_x-V₂O₅/Al₂O₃ (MO_x = MoO₃, WO₃, NiO, CoO) catalysts under dehydrated conditions », *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **1996**, Vol. 92, n° 17, p. 3259-3265.
- [133] H. Ohtsuka, T. Tabata, O. Okada, L. M. F. Sabatino, G. Bellussi, « A study on the roles of cobalt species in NO_x reduction by propane on Co-Beta », *Catalysis Today*, **1998**, Vol. 42, n° 1-2, p. 45-50.
- [134] M. A. Ulla, R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell, H. Knözinger, « Catalytic combustion of methane on Co/MgO: characterisation of active cobalt sites », *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, Vol. 29, n° 3, p. 217-229.
- [135] S. R. Shieh, T. S. Duffy, « Raman spectroscopy of Co(OH)₂ at high pressure: implications for amorphization and hydrogen repulsion », *Physical Review B*, **2002**, Vol. 66, p. 134301-1 à 8.
- [136] J. Yang, T. Sasaki, « Synthesis of CoOOH hierarchically hollow spheres by nanorod self-assembly through bubble templating », *Chemical Material*, **2008**, Vol. 20, p. 2049-2056.
- [137] C. W. Tang, C. B. Wang, S. H. Chien, « Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR, and TG-MS », *Thermochimica Acta*, **2008**, Vol. 473, p. 68-73.
- [138] J. Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost, « Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs », *Journal of Physical Chemistry*, **2010**, Vol. 114, n° 1, p. 111-119.
- [139] D. Minoux, « Préparation de catalyseurs d'hydrotraitement par comalaxage molybdène/boehmite », *Thèse de l'université de Pierre et Marie-Curie à Paris*, **2002**.

- [140] C. Lamonier, « Contrôle de la préparation du précurseur oxyde pour des catalyseurs d'hydrotraitement plus efficaces », *Habilitation à Diriger les Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille*.
- [141] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, *88th edition*, **2007-2008**.
- [142] F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, « Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfuration-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism », *Journal of Catalysis*, **2000**, Vol. 191, p. 409-422.
- [143] E. R. Braithwaite, J. Haber, « Molybdenum: An outline of its chemistry and uses », *Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **1994**, vol. 19.
- [144] R. S. Young, « Cobalt. Its chemistry, metallurgy, and uses », *Monograph Series*, American Chemical Society, **1960**, n° 149.
- [145] C. Marchal-Roch, J.-M. M. Millet, « Phosphomolybdic heteropolycompounds as oxidation catalysts. Effect of transition metals as counter-ions », *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences Série II Fascicule C-Chimie*, **2001**, vol. 4, n°5, p. 321-329.
- [146] M. Mizuno, N. Misono « Heteropolyanions in Catalysis », *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, vol. 86, p. 319-342.
- [147] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, « Hydrotreatment catalysts prepared with heteropolycompound: Characterization of the oxidic precursors », *Journal of Catalysis*, **1999**, vol. 188, p. 102-110.
- [148] A. Selling, I. Andersson, J. H. Grate, L. Petersson, « Reduced Molybdovanadophosphates », *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2002**, p. 743-749.
- [149] J. Wang, C. Hu, M. Jian, J. Zhang, G. Li, « Catalytic oxidation performance of the α -Keggin type vanadium substituted heteropolymolybdates: a density functional theory on $[PV_nMo_{12-n}O_{40}]^{(3+n)-}$ (n= 0-3) », *Journal of Catalysis*, **2006**, vol. 240, p. 23-30.
- [150] M. Muñoz, C. I. Cabello, I. L. Boto, G. Minelli, M. Capron, C. Lamonier, E. Payen, « Synthesis and spectroscopic ^{27}Al NMR and Raman characterization of new materials based on the assembly of $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ isopolycation and Co-Cr and $[AlMo_6O_{24}H_6]^{3-}$ Anderson heteropolyanions », *Journal of Molecular Structure*, **2007**, vol. 841, p. 96-103.
- [151] J.-H. Son, H. Choi, Y.-U. Kwon, O. H. Han, « Characterization of precipitates from the reactions between $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ polycations and $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ polyoxometalate anions », *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**, vol. 318, p. 186-192.

Annexes

ANNEXE 1 – LE MOLYBDENE ET LE COBALT	240
1. LE MOLYBDENE, MO, N° ATOMIQUE 42, GROUPE VIB	240
2. LE COBALT, CO, N° ATOMIQUE 27, GROUPE VIII	243
ANNEXE 2 – LES FAMILLES D’HPA	245
1. STRUCTURE DES HPA	245
1.1 HPA DE KEGGIN : $XN M_{12} O_{40}^{(8-N)-}$	245
1.2 HPA DE DAWSON : $H_M X^N_2 M_{18} O_{62}^{(16-2N-M)-}$	247
1.3 HPA DE STRANDBERG : $H_M X^N_2 M_5 O_{23}^{(16-2N-M)-}$	248
1.4 HPA DE PREYSSLER $L^M X^N_5 M_{30} O_{110}^{(40-5N-M)-}$	249
2. SYNTHÈSE DES HPA	250
2.1 HPA DE KEGGIN	250
2.2 HPA DE DAWSON	252
2.3 HPA DE STRANDBERG	252
2.4 HPA DE PREYSSLER	252
ANNEXE 3 – CONSTANTES THERMODYNAMIQUES	253
1. SPECIATION DES ISOPOLYMOYBDATES EN SOLUTION	254
2. SPECIATION DE L’ALUMINIUM EN SOLUTION (ET MOLYBDENE)	255
ANNEXE 4 – ÉTALONNAGE DE CO(II) EN UV-VIS	256

Annexe 1 – Le molybdène et le cobalt

1. Le molybdène, Mo, n° atomique 42, groupe VIB ^[143]

Le mot "molybdène" est improprement issu du grec "molubdos" signifiant plomb, qui était un terme générique également utilisé pour décrire des minerais de plomb ou de graphite, la confusion provenant certainement des bonnes propriétés lubrifiantes de tous ces matériaux ainsi que de leur aspect similaire. C'est en 1778 que le chimiste suédois Karl Wilhelm Scheele a constaté que la molybdénite et le graphite produisaient des composés différents en réagissant avec de l'acide nitrique. Scheele a ainsi mis en évidence un nouvel élément qui intervient, combiné avec le soufre, dans la composition de la molybdénite, et écarté la présence de plomb dans ce minerai, comme on le pensait alors*. Il a essayé d'isoler ce nouvel élément, mais n'a réussi qu'à obtenir le trioxyde de molybdène MoO_3 . C'est Peter Jacob Hjelm qui a réduit MoO_3 en molybdène métallique Mo en 1782, par réaction avec du carbone. Cette succession de découvertes a naturellement conduit à baptiser le nouvel élément "molybdène", élément constitutif de la molybdénite.

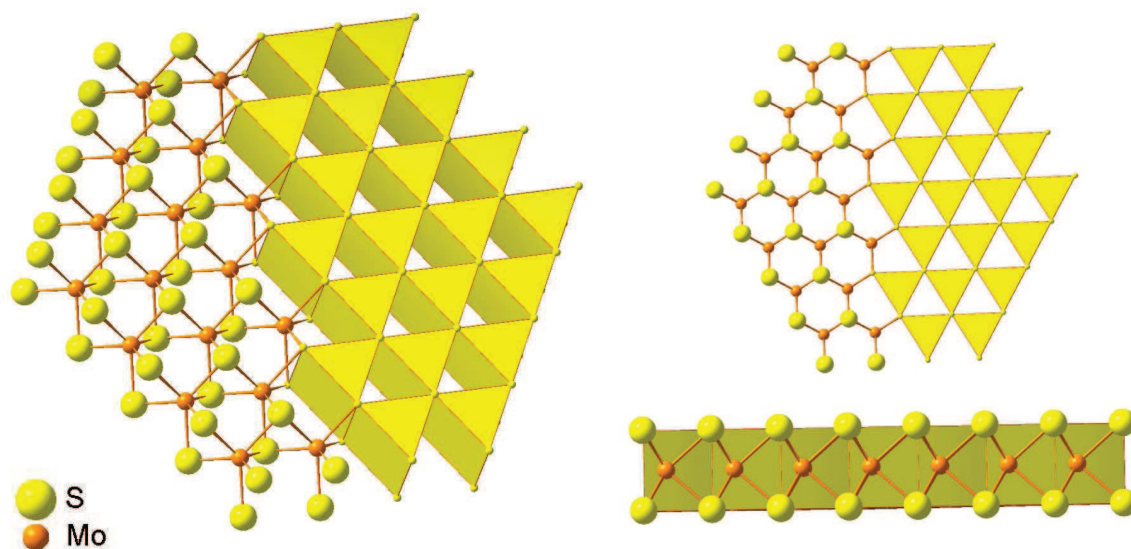
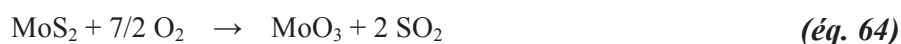


Figure 126 – Structure de la molybdénite.

* Karl Wilhelm Scheele a également déduit que la plombagine ne contenait pas de plomb non plus, mais était une forme cristalline particulière du carbone. Utilisée pour écrire, la plombagine a donc été rebaptisée graphite, du grec "graphein" signifiant écrire.

On peut trouver le molybdène sous différentes formes naturelles comme la wolfenite PbMoO_4 , la powellite $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$, et la ferrimolybdite $\text{Fe}_2\text{MoO}_3\text{O}_{12}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cependant, les minerais commercialement viables sont les porphyres riches en molybdénite que l'on trouve en grande majorité en Amérique du Sud, au Chili (désert d'Atacama) et en Amérique du Nord, aux Etats-Unis, dans l'état du Colorado (montagne Bartlett, source exploitée par Climax). La principale source minérale de molybdène est donc la molybdénite qui se présente sous la forme purifiée de MoS_2 . En effet, un magma d'alcali de silice entraîne généralement un dépôt hydrothermal de ses métaux lourds par précipitation due à des conditions particulières de pression, de température, et de pH. Ce qui résulte dans notre cas à la coprécipitation de silice et de MoS_2 . C'est pourquoi on les trouve souvent ensemble. C'est la capacité du molybdène et du soufre à former des complexes de thiomolybdates en présence d' H_2S qui facilite le transport dans les fluides hydrothermaux, et la subséquente réduction de ces composés en milieu acide produit invariablement MoS_2 . Ainsi, ce dernier est calciné dans un four en présence d'oxygène, en produisant du dioxyde de soufre et le trioxyde de molybdène qui sera ensuite purifié, généralement par sublimation, avant sa commercialisation. La transformation de MoS_2 en MoO_3 peut être résumée de la manière suivante :



Le schéma page suivante regroupe la production (pointillés) et les principales utilisations industrielles du molybdène et de ses composés de base.

Pour entrer un peu plus dans les détails concernant le domaine de la catalyse, nous pouvons citer quelques applications ciblées. En catalyse homogène, des espèces à base de molybdène servent à certaines réactions d'époxydation, d'oxydation d'alcools, de méthathèse des oléfines, mais aussi pour des catalyses acides (estérifications, hydratations d'alcènes, isomérisation d'alcane, alkylations). Dans le cas de la catalyse hétérogène, les applications restent similaires à la catalyse homogène, cependant nous pouvons ajouter : oxydation sélective des oléfines en aldéhydes et acides insaturés, synthèse de l'acrylonitrile par l'ammoxidation du propène, la polymérisation de l'éthylène et de l'acétylène, et bien sûr l'hydrotraitement du pétrole.

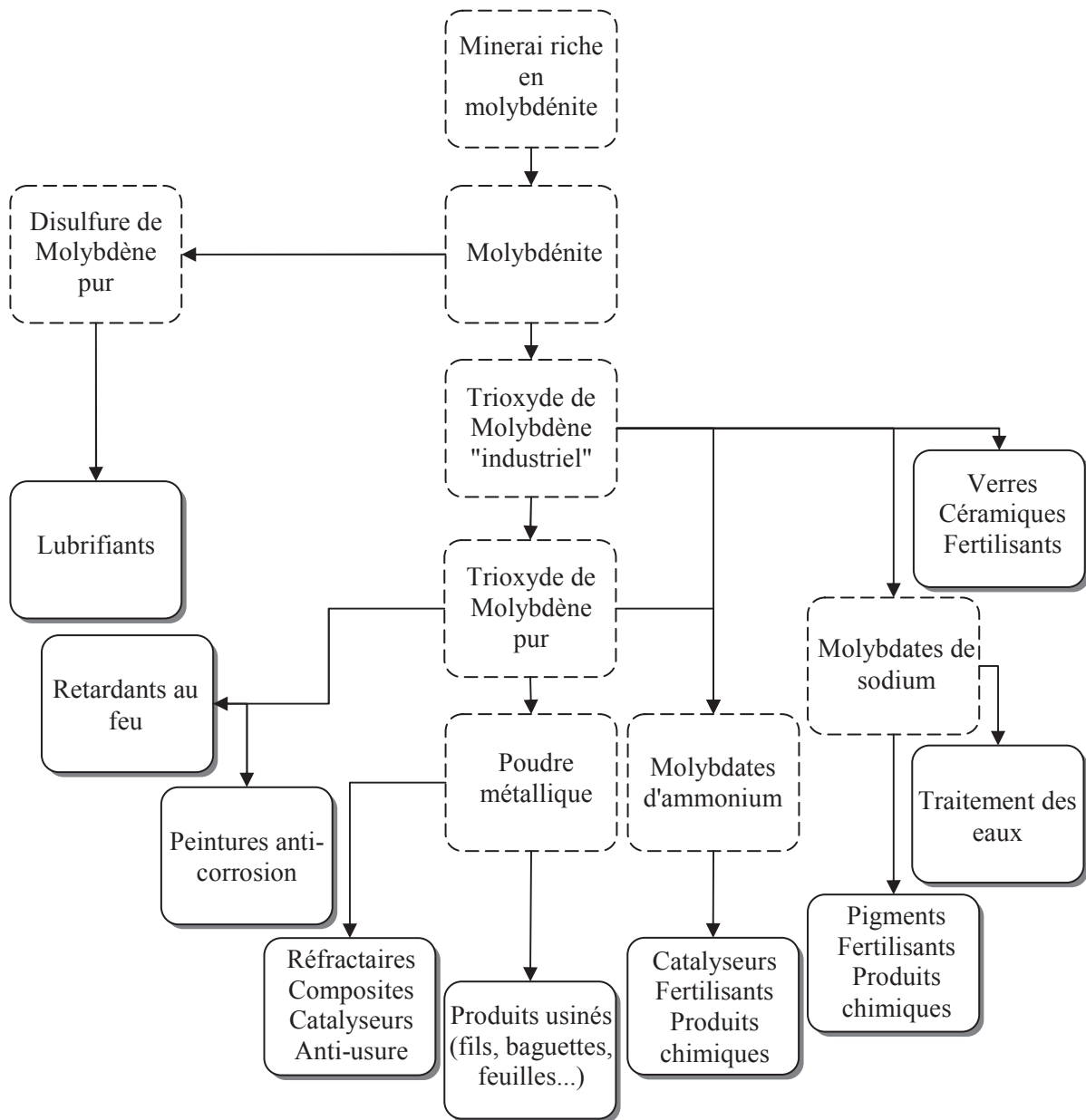


Figure 127 – Schéma montrant la production et les applications principales des produits molybdéniques.

2. Le cobalt, Co, n° atomique 27, groupe VIII ^[144]

Les scientifiques ont eu du mal à extraire et identifier cet élément. C'est entre autre pour cette raison que le chimiste suédois Georg Brandt qui a réussi à l'isoler en 1751 lui aurait donné un nom dérivé d'un lutin appartenant au folklore allemand. Le "kobold" est un esprit malicieux du massif montagneux allemand du Harz, associé à certains minerais de cette provenance. Ces derniers produisent en effet de dangereuses fumées incommodantes contenant de l'arsenic et du soufre une fois calcinés. Il reste alors un mélange d'oxyde de cobalt et de sable, appelé safre, de couleur bleu. Cette teinte était déjà utilisée par les égyptiens en 1300 av. J-C environ comme le témoignent quelques statuettes, et peut-être même beaucoup plus tôt. En effet, des perles perses en verre coloré en bleu grâce au cobalt ont été datées de 2250 av. J-C.



Figure 128 – Objet en verre coloré à l'aide de bleu de cobalt. Source : <http://easter-stuff.net/Easter-serving-trays-entertaining-accessories.htm>

Les plus importants minerais de cobalt sont les sulfures, les arséniures, et des composés oxydés. Le cobalt est présent en grande quantité sur le continent africain. Sous forme de carrolite CuCo_2S_4 en Rhodésie du Nord, devenue Zambie en 1964, ainsi qu'au Congo où la source principale provient néanmoins de $\text{CoO}\cdot 2\text{Co}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, avec une source mineure de sphaerocobaltite CoCO_3 . En Amérique, c'est sous forme de linnaeite ou siegentite Co_3S_4 qu'il est déposé dans la vallée du Mississippi. Au Canada, États-Unis, et Maroc, sont présentes la smaltite et safflorite CoAs_2 , la skutterudite CoAs_3 , et la cobaltite CoAsS .

Remarque : L'hydroxyde de cobalt est lentement oxydé par l'air en $\text{Co}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Différentes méthodes permettent d'extraire le cobalt des minerais où il est présent. Par fusion dans des hauts-fourneaux, ou bien digéré dans une solution d'acide sulfurique concentrée ou d'hypochlorite de sodium, puis extrait par filtration/reprécipitations successives ; ou par méthode électrolytique, les oxydes de cobalt sont solubles dans l'acide sulfurique en présence d'un réducteur. Ce dernier est fourni par le sulfate de fer formé dans l'électrolyse du cuivre qui est souvent présent dans les mêmes minerais que ceux du cobalt. Le cobalt est ainsi accumulé en solution. Le pH de cette dernière est alors augmenté pour obtenir le précipité qui alimente les cellules électrolytiques (température 55-58°C) où le cobalt presque pur sera déposé sur la cathode en acier (anode en plomb).

Le cobalt est utilisé sous sa forme oxyde jusqu'au XIX^e siècle pour colorer les verres et céramiques. Au XX^e siècle, ses applications se diversifient. Les verriers et les céramistes utilisent donc CoO ou Co₃O₄ pour teinter les verres en bleu. Les nombreuses couleurs que peuvent donner les composés à base de cobalt en font également un élément très présent dans le monde des pigments, peintures, et teintures.

L'utilisation métallurgique du cobalt est diverse. Nous pouvons citer quelques fonctions : aimants doux et permanents, outils de découpe à haute vitesse, joints d'étanchéité métal-verre, anticorrosion.

Concernant le domaine de la catalyse, le cobalt sert le plus fréquemment à des fins d'hydrogénation, c'est la raison pour laquelle on le trouve en hydrotraitement du pétrole, et plus particulièrement en hydrodésulfuration. Il est également utilisé pour des réactions d'oxydation. L'application la plus connue restant les catalyseurs Fischer-Tropsch utilisés dans la réaction du même nom qui consiste à former des hydrocarbures à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène.

Annexe 2 – Les familles d’HPA

1. Structure des HPA

1.1 HPA de Keggin : $X_nM_{12}O_{40}^{(8-n)-}$

Ces HPA, qui demeurent les HPA les plus étudiés, sont constitués d’octaèdres MO_6 qui encapsulent un tétraèdre XO_4 (**Figure 129**). Les octaèdres sont associés par mise en commun d’arêtes pour former des groupements trimétalliques (triades) M_3O_{13} . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets. On distingue ainsi quatre types d’atomes d’oxygène différents :

- l’oxygène O_a commun au tétraèdre central et aux trois octaèdres d’une même triade M_3O_{13} ,
- l’oxygène O_b commun aux octaèdres de deux triades M_3O_{13} différentes,
- l’oxygène O_c commun aux octaèdres d’une même triade M_3O_{13} ,
- l’oxygène O_{t2} relié à un seul atome métallique M (oxygènes terminaux).

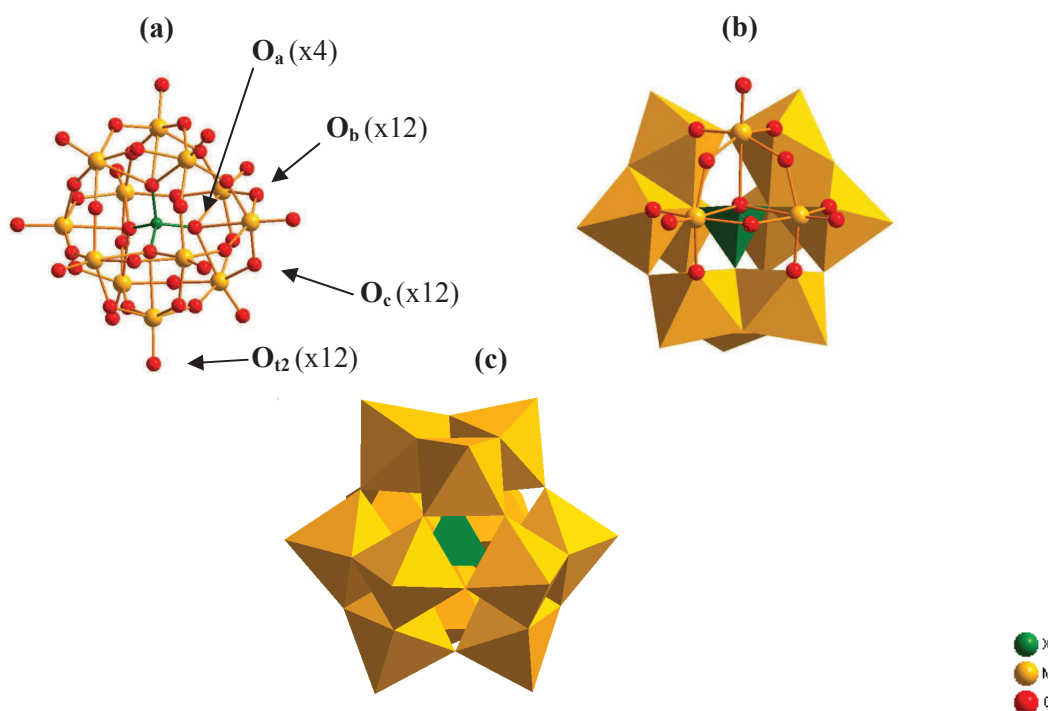


Figure 129 – Structure de l’HPA de Keggin (isomère α), (a) modèle boules, (b) seulement un fragment M_3O_{13} en boules, (c) modèle polyèdres.

Plusieurs isomères existent et se différencient par des rotations d’angle de $\pi/3$ de triades, les plus connus étant les formes α (véritable structure de Keggin) et β . L’atome

métallique M est le plus souvent au degré d'oxydation +VI. Néanmoins, il a déjà été obtenu des HPA de Keggin mixtes avec certains atomes M au degré d'oxydation +V ou +IV, de formule $\text{XM}_{12}\text{O}_{38}^{7-}$.

De plus, il existe des structures dérivées de Keggin que l'on qualifie de structures de Keggin lacunaires. Elles correspondent à la perte d'un ou plusieurs atomes métalliques M (accompagnés d'un ou plusieurs atomes d'oxygène) d'une structure de Keggin initiale. Ainsi, nous pourrions citer $\text{XM}_{11}\text{O}_{39}^{5-}$ et $\text{XM}_9\text{O}_{32}^{6-}$, qui correspondraient respectivement à une structure de Keggin ayant perdu un, et trois octaèdres métalliques (**Figure 130**). Notons, tout de même, que d'un point de vue stœchiométrique, les pertes respectives seraient MO et M_3O_6 .

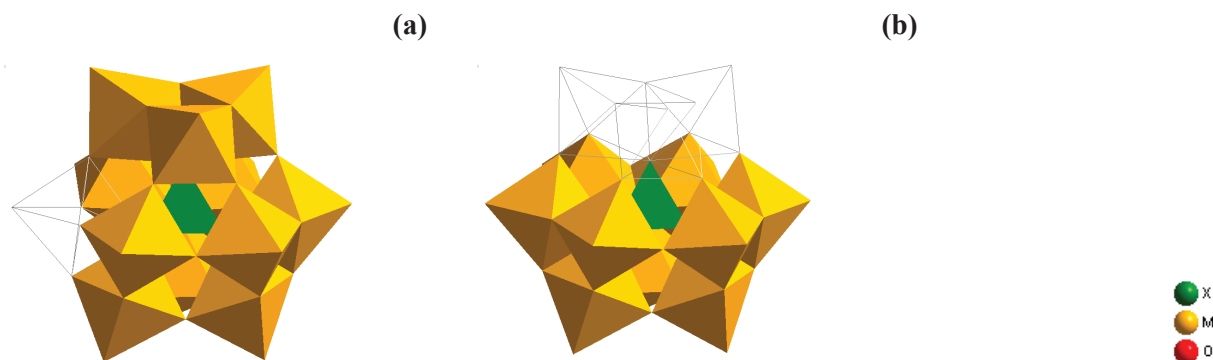


Figure 130 - Structures de deux HPA de Keggin lacunaires, (a) XM_{11} , (b) XM_9 , modèles polyèdres.

Enfin, les HPA de Keggin peuvent comporter différents types d'atomes M au sein de leur structure hétéropolyanionique. Cela conduit à des composés mixtes $\text{XM}_{12-x}\text{M}^*_x\text{O}_y^{z-}$, avec M^* qui est souvent du vanadium(V)^{[145]-[149]}, mais M^* peut aussi être du tungstène(VI) ou encore du cobalt(II) (ce dernier cas est controversé). Étant donné que M^* se substitue à au moins un octaèdre MO_6 , il est logique que M^* soit également présent sous la forme octaédrique M^*O_6 . D'un point de vue structural, la présence d'au moins deux octaèdres M^*O_6 (parmi les autres MO_6) implique l'apparition d'une isomérisation de position. En effet, diverses possibilités de positions relatives des différents octaèdres se créent, ce qui peut avoir des répercussions sur les résultats analytiques (dues à l'abaissement de symétrie des composés).

1.2 HPA de Dawson : $H_mX^n_2M_{18}O_{62}^{(16-2n-m)-}$

Cet HPA est constitué de deux groupements dérivés de la structure de Keggin lacunaire XM_9 (**Figure 131**). On distingue huit types d'oxygène différents :

- l'oxygène O_a commun à un tétraèdre et aux deux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} ,
- l'oxygène O_b commun à un tétraèdre et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- l'oxygène O_c assurant la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} et M_3O_{13} ,
- l'oxygène O_d assurant la jonction par les sommets entre les groupements M_2O_{10} ,
- l'oxygène O_e assurant la jonction entre les octaèdres des groupements M_2O_{10} ,
- l'oxygène O_f commun aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- l'oxygène O_g commun aux octaèdres d'un même groupement M_2O_{10} ,
- l'oxygène O_{2t} terminal, reliés à un seul atome métallique M.

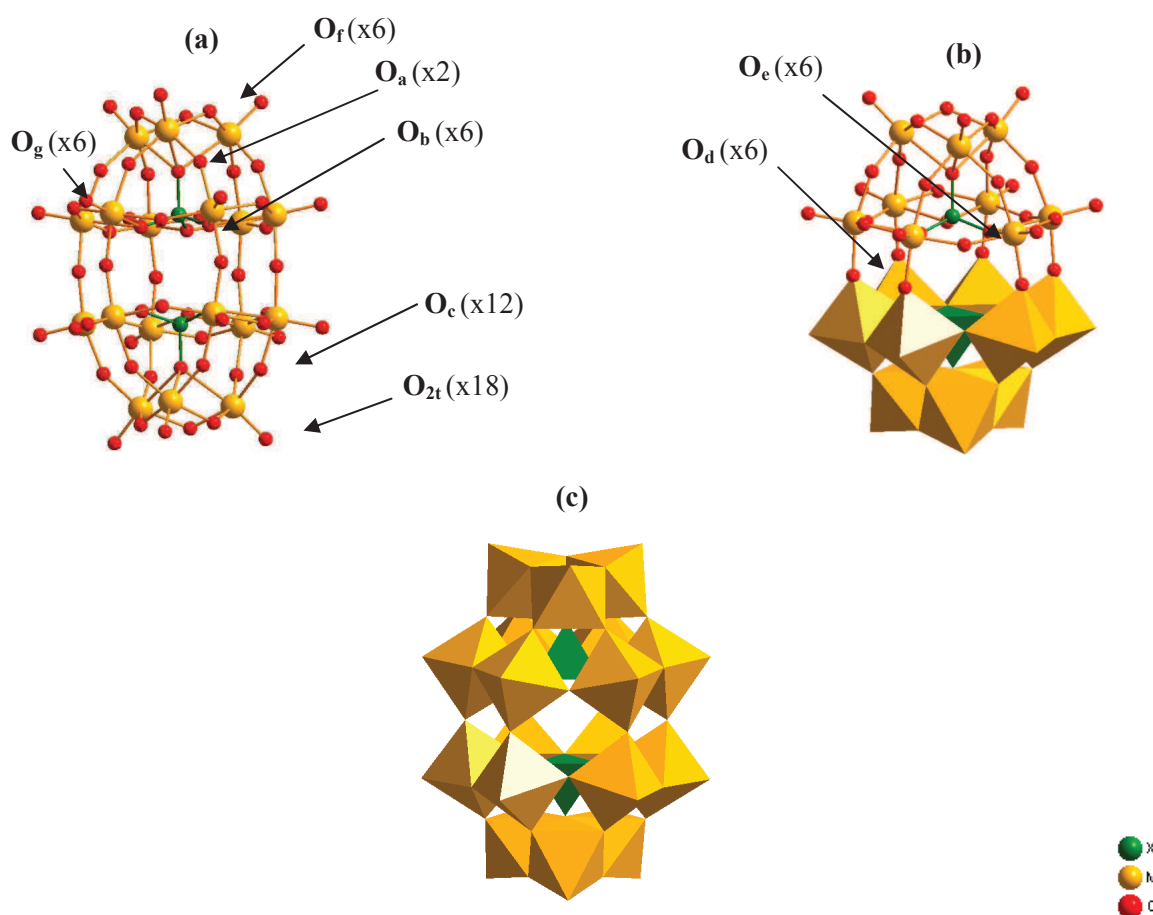


Figure 131 – Structure de l'HPA de Dawson, (a) modèle boules, (b) un fragment XM_9O_{34} en boules, l'autre en polyèdres, (c) modèle polyèdres.

1.3 HPA de Strandberg : $H_mX^n_2M_5O_{23}^{(16-2n-m)-}$

Cet HPA se compose d'un anneau de cinq octaèdres MO_6 distordus (*Figure 132*). Chaque face de cet anneau est cappée par un tétraèdre XO_4 . On distingue huit types d'oxygène différents :

- l'oxygène O_a commun à un tétraèdre et à trois octaèdres,
- l'oxygène O_t terminal d'un tétraèdre,
- l'oxygène O_{2t} terminal d'un octaèdre,
- l'oxygène O_b commun à seulement deux octaèdres.

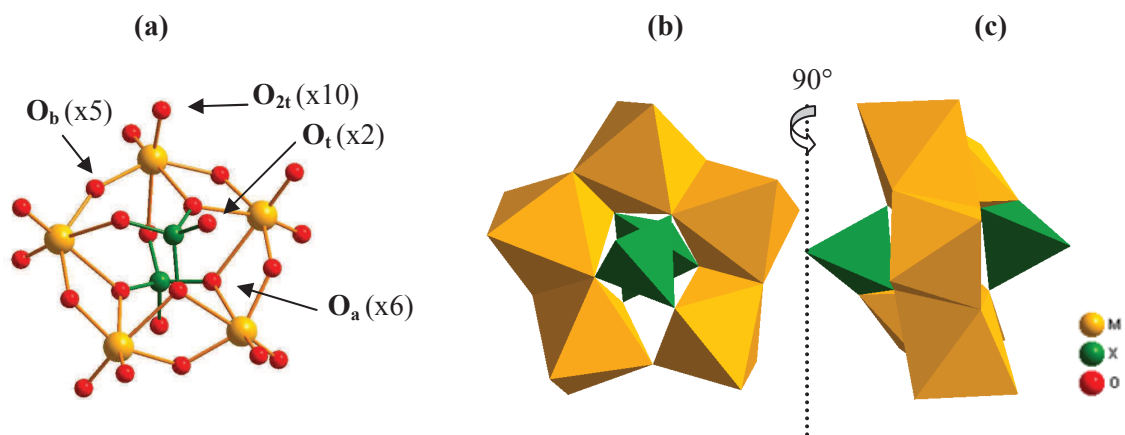


Figure 132 - Structure de l'HPA de Strandberg, (a) modèle boules, (b) et (c) modèle polyèdres.

1.4 HPA de Preyssler $L^mX^nM_{30}O_{110}^{(40-5n-m)-}$

Cet HPA de grande taille, relativement aux autres, peut être considéré comme un gros HPA de Dawson, avec à l'intérieur (au moins) un cation L^{m+} . En effet, on retrouve les groupes M_2O_{10} qui forment une ceinture autour des hétéroatomes X. De chaque côté de cet anneau, la structure est complétée par cinq octaèdres MO_6 (**Figure 133**).

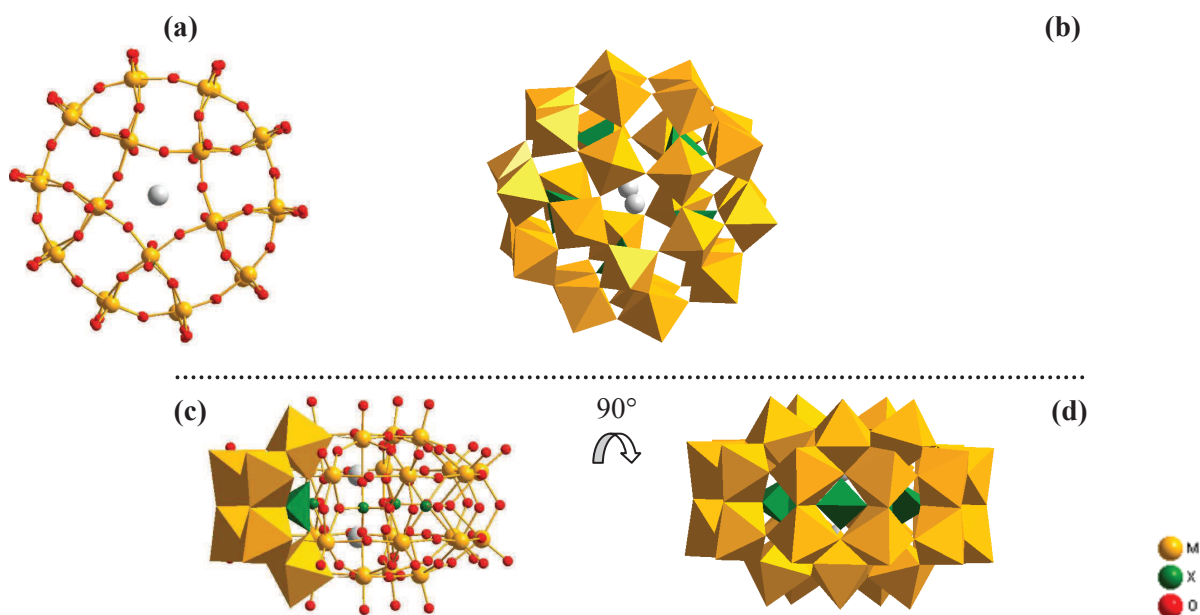


Figure 133 – Structure de l'HPA de Preyssler, (a-c) modèle boules, (b-d) polyèdres.

Nous pouvons également dégager un motif structural XM_6O_{26} (**Figure 133c** et **Figure 134**). Cinq de ces unités de base correctement agencées formeraient l'HPA de Preyssler, avec :

- l'oxygène O_a commun à un tétraèdre et un octaèdre 10,
- l'oxygène O_b commun à un tétraèdre et deux octaèdres 10,
- l'oxygène O_c commun à deux octaèdres de la ceinture 20,
- l'oxygène O_d commun à deux octaèdres de la ceinture d'un même motif 10,
- l'oxygène O_e commun à deux octaèdres de la ceinture d'un même motif 10,
- l'oxygène O_{2t} terminal 40,
- l'oxygène O_f commun à deux octaèdres des extrémités 10.

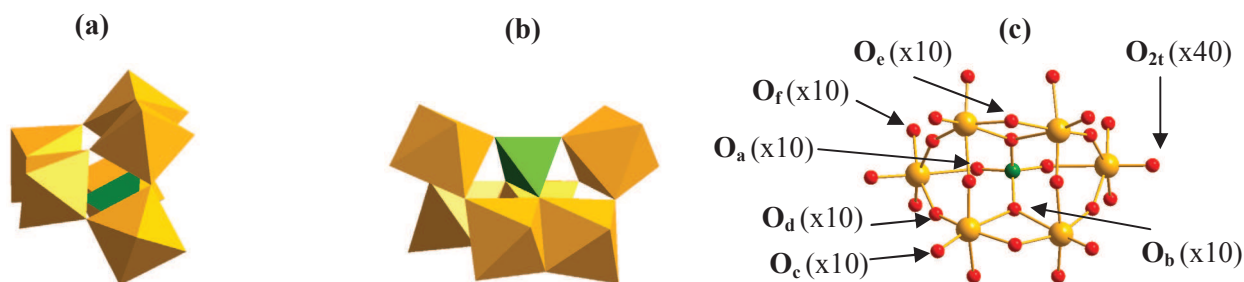


Figure 134 – Structure du motif XM_6O_{26} de l'HPA de Preyssler.

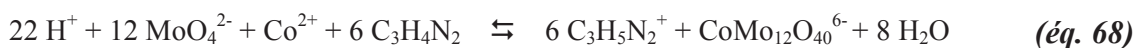
2. Synthèse des HPA

2.1 HPA de Keggin

La méthode de synthèse des HPA de Keggin $H_3PMo_{12}O_{40}$ ^[41] consiste à chauffer une solution d'acide phosphorique avec du molybdate de sodium Na_2MoO_4 en proportion adéquate ($P/Mo = 1/12$) pendant environ 3 heures (*éq. 16*). La solution jaune obtenue est alors extraite avec de l'éther en excès. Trois phases se forment : la phase étherée surnageante (excès), la phase aqueuse contenant le sodium, et une troisième phase plus lourde constituée de l'HPA de Keggin dans l'éther. L'évaporation de cette phase permet d'obtenir l'acide phosphomolybdique. Une autre méthode consiste à remplacer le molybdate de sodium par l'oxyde de molybdène MoO_3 , ce qui permet d'obtenir directement $H_3PMo_{12}O_{40}$ sans passer par l'étape d'extraction à l'éther pour éliminer le sodium.



Il existe un HPA de formule $K_6CoW_{12}O_{40}$ ^[42]. Cependant, aucun homologue de cet HPA contenant du molybdène (au lieu du tungstène) n'a été isolé. Le seul composé apparenté comporte un ligand organique qui semble stabiliser l'HPA : $(C_3H_5N_2)_6[Co^{II}Mo_{12}O_{40}]$ ^[34]. Sa synthèse est réalisée en milieu aqueux en dissolvant du molybdate de sodium Na_2MoO_4 , de l'acétate de sodium CH_3COONa , et du diacétate de cobalt(II) $Co(CH_3COO)_2$. De l'imidazole $C_3H_4N_2$ est ensuite ajouté et le pH est ajusté à 4,7 à l'aide d'acide acétique CH_3COOH 85%. La solution rouge obtenue (*éq. 17*) est chauffée à 60°C pendant 3h et filtrée, puis laissée à température ambiante pendant 7 jours pour donner des cristaux marron avec un rendement de seulement 6%.



HPA de Keggin réduits

Les HPA de Keggin réduits peuvent être préparés de différentes manières. Par exemple, un thiophosphate tel que $\text{Na}_3\text{PO}_3\text{S}$ peut être utilisé en tant qu'agent réducteur en milieu aqueux acide (pH = 0 avec HCl par exemple) contenant du molybdate de sodium. Le chauffage de cette solution donne une solution bleue. Une autre méthode consiste à irradier sous UV à température ambiante un milieu méthanolique acide (pH = 0 avec HCl) contenant du molybdate de sodium et de l'hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 . Ensuite, l'ajout de diazine $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ à la solution bleue permet d'isoler $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_x[\text{H}_y\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (isomère β)^[33].

Isopolycation de Keggin

Il existe un isopolycation à base d'aluminium dont la structure a été identifiée comme étant une structure de Keggin : $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Pour le synthétiser, une solution de NaOH 2,5 M est ajoutée goutte à goutte dans une solution de AlCl_3 sous agitation jusqu'à atteindre un rapport OH/Al environ égal à 2,5. La solution trouble obtenue est alors chauffée entre 80 et 90°C jusqu'à ce qu'elle devienne limpide, le pH est alors proche de 4 et l'isopolycation est formé^{[150],[151]}.

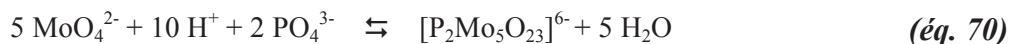
2.2 HPA de Dawson

Les précurseurs généralement utilisés » pour synthétiser des HPA de Dawson à base de molybdène sont le molybdate de sodium, l'acide chlorhydrique ou perchlorique, et un phosphate de sodium avec le rapport molaire P/Mo = 1/9 (*éq. 18*). En effet, à température ambiante l'HPA de Keggin lacunaire $[\text{PMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$ n'est pas stable, c'est $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ qui est formé.



2.3 HPA de Strandberg

Pour cet HPA, la méthode est la même que précédemment, avec cette fois-ci un ratio P/Mo égal à 2/5 (ou plus) :



2.4 HPA de Preyssler

Ce type d'HPA a été isolé uniquement avec une composition tungstique. Pour le préparer, la voie hydrothermale semble améliorer le rendement par rapport à la voie classique ^[44]. Ainsi, du tungstate de sodium Na_2WO_4 et de l'acide phosphorique H_3PO_4 en proportions adéquates sont chauffés à 120°C pendant une nuit :



Annexe 3 – Constantes thermodynamiques

La solubilité des espèces étudiées (exemples *Tableau 38*) est un paramètre important puisqu'elle détermine la concentration à ne pas dépasser pour préparer des solutions d'imprégnation, et par là même la teneur maximale en éléments à déposer sur le support. Les constantes de solubilité peuvent être déterminées en saturant une solution avec un sel donné, puis en prélevant une quantité précise de surnageant et en mesurant la masse de sel résiduelle après évaporation.

Tableau 38 – Solubilités de quelques sels à base de molybdène ^[46].

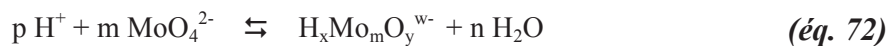
Composé	Solubilité (mol Mo.L ⁻¹)	Composé	Solubilité (mol Mo.L ⁻¹)
(NH ₄) ₃ H ₆ AlMo ₆ O ₂₄	0,17	(NH ₄) ₃ H ₆ CoMo ₆ O ₂₄	0,18
(Co) _{3/2} H ₆ AlMo ₆ O ₂₄	0,18	(Co) _{3/2} H ₆ CoMo ₆ O ₂₄	1,08
(NH ₄) ₆ H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈	0,69		
(Co) ₃ H ₄ Co ₂ Mo ₁₀ O ₃₈	1,80		
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1,74		

L'évaluation des constantes d'équilibre thermodynamiques d'un système aqueux proton-métal-ligand est basée sur la détermination expérimentale d'une ou plusieurs caractéristiques mesurables, évoluant en fonction du pH, des concentrations en métal et ligand, ainsi que les proportions proton-métal-ligand. Dans ce but, la réversibilité du système étudié doit être certifiée. Si des constantes pures doivent être déterminées, la force ionique du milieu doit être constante afin que les activités des espèces le soient. Cependant, les constantes dépendent alors du milieu ionique choisi.

La méthode la plus répandue pour déterminer des constantes d'équilibre est le titrage potentiométrique de la concentration en protons libres, qui est applicable quel que soit le système étudié. Ce qui n'est pas le cas des techniques spectrométriques (IR, UV, Raman, RMN, etc.). Ainsi, l'aluminium en solution n'est détectable que par une seule technique spectrométrique, la RMN ²⁷Al, qui permet de déterminer seulement la quantité d'ions Al(III) libres. L'application de méthodes de traitement mathématique des données permet de déterminer les quantités de divers composés.

1. Spéciation des isopolymolybdates en solution

Les constantes de formation (**Tableau 39**) des différents composés identifiés dans une solution contenant du molybdène ont été déterminées à partir des équations générales suivantes :



$$\beta = \frac{[\text{H}_x\text{Mo}_m\text{O}_y^{w-}]}{[\text{H}^+]^p [\text{MoO}_4^{2-}]^m} \quad (\text{éq. 73})$$

Tableau 39 – Constantes d'équilibre de formation d'isomolybdates en solution.

Formule	pK _a	Stoechiométrie [p,m]	log(β) ^[61]	log(β) ^[59]	log(β) ^[60]	Bandes Raman (cm ⁻¹)
MoO ₄ ²⁻		[0,1]				896
HMoO ₄ ⁻		[1,1]	3,55	4,00	3,39	
H ₂ MoO ₄		[2,1]	7,22	7,50	7,35	
Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻		[8,7]	52,81	57,70	52,42	939
HMo ₇ O ₂₄ ⁵⁻	4,58	[9,7]	57,40	62,14	57,23	946
H ₂ Mo ₇ O ₂₄ ⁴⁻	3,58	[10,7]	60,97	65,59	60,78	958
H ₃ Mo ₇ O ₂₄ ³⁻	2,13	[11,7]	63,03	68,34		
Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻		[12,8]	71,19		71,62	
HMo ₈ O ₂₆ ³⁻	1,76	[13,8]	73,07		73,38	968-952-849
H ₃ Mo ₈ O ₂₆ ⁻		[15,8]			76,34	
Mo ₃₆ O ₁₁₂ ⁸⁻		[64,36]	346,53			

2. Spéciation de l'aluminium en solution (et molybdène)

Si l'alumine se dissout partiellement en solution, il est intéressant de disposer de la spéciation de l'aluminium en milieu aqueux.

Les constantes de formation (**Tableau 40**) des différents composés identifiés dans une solution contenant de l'aluminium (dont une avec présence de molybdène) ont été déterminées à partir des équations générales suivantes :

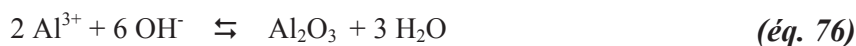


$$\beta = \frac{[H_x A_a Mo_m O_y^{w-}]}{[H^+]^p [MoO_4^{2-}]^m [Al^{3+}]^a} \quad (\text{éq. 75})$$

Tableau 40 – Constantes d'équilibre de formation de composés aluminés.

Formule	Stoechiométrie [p,m,a]	log(β) ^[60]	RMN ²⁷ Al δ (ppm)	Bandes Raman (cm ⁻¹)
Al ³⁺	[0,0,1]		0	
Al(OH) ²⁺	[-1,0,1]	-5,52		
Al(OH) ₂ ²⁺	[-2,0,1]	-11,3		
Al(OH) ₃	[-3,0,1]	-17,3		
Al(OH) ₄ ⁻	[-4,0,1]	-23,46		
Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺	[-4,0,3]	-13,57		
Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ ⁷⁺	[-32,0,13]	-109,2		
H ₆ AlMo ₆ O ₂₄ ³⁻	[6,6,1]	50,95	15,5	950 – 910 - 565

De plus, le logarithme décimal de la constante d'équilibre de formation de l'alumine gamma en solution aqueuse est de l'ordre de 62,5^[63] :



Annexe 4 – Étalonnage de Co(II) en UV-vis

La calibration du Co(II) en spectroscopie d'absorption UV-visible a été réalisée grâce à une solution de nitrate de cobalt (Co^{2+} ; 2NO_3^-) préparée à la concentration en cobalt de 0,4 M. Quelques dilutions de cette solution mère ont permis de tracer la droite d'étalonnage de l'aire de la bande à 514 nm en fonction de la concentration en cobalt (car les autres bandes sont quasi invisibles sur les spectres des solutions à base de dimère d'Anderson à cause de la bande de transfert de charge du molybdène).

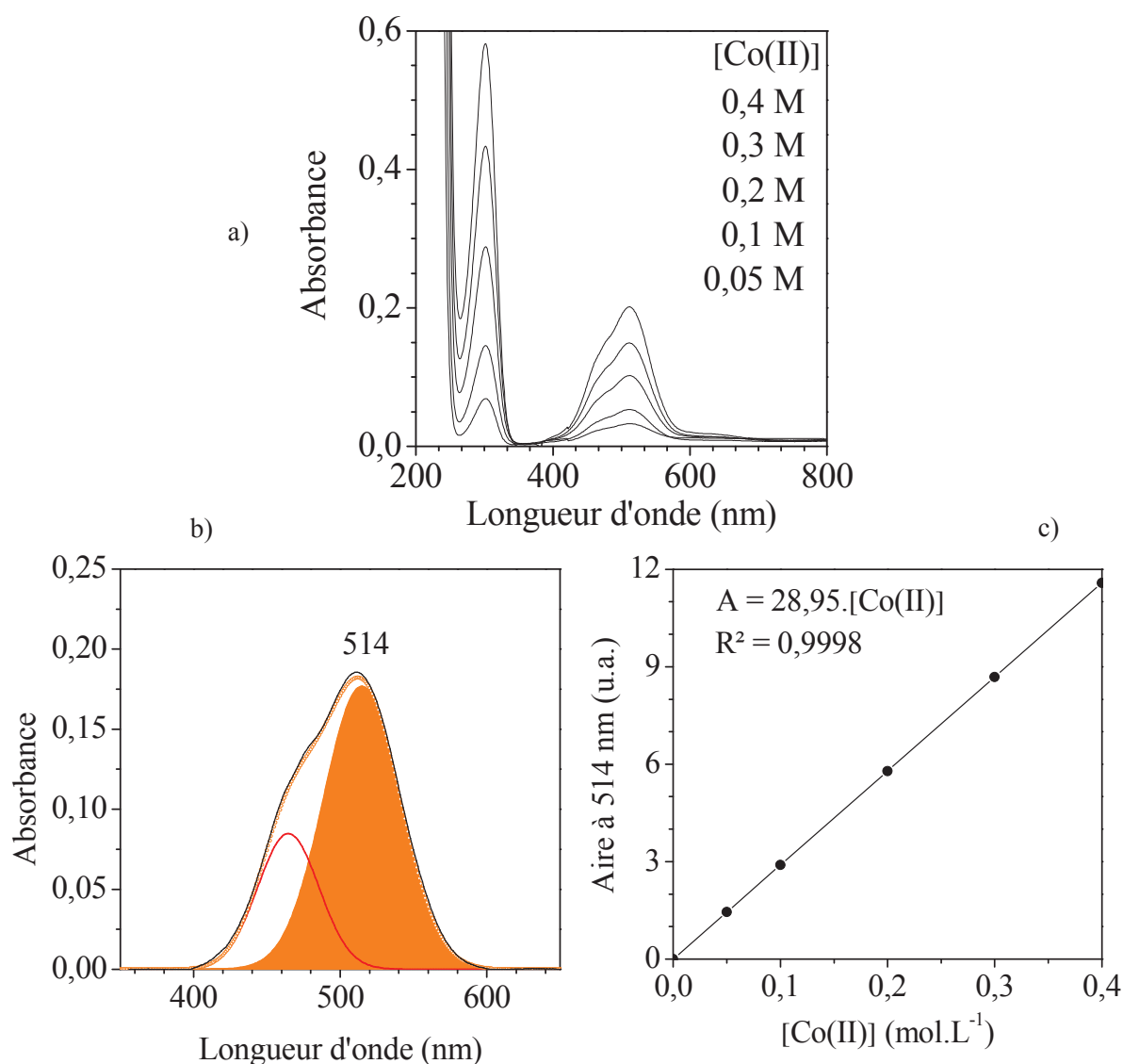


Figure 135 – Spectres UV-visible d'une solution de nitrate de cobalt(II) en fonction de la concentration en cobalt a), zoom et décomposition de la zone entre 400 et 600 nm b), droite d'étalonnage résultante c).

Résumé

L'imprégnation, étape cruciale de la préparation de catalyseurs supportés pour l'hydrotraitement des distillats (CoMo / γ -Al₂O₃), a été étudiée dans ce travail. L'objectif principal a été de déterminer les phénomènes physico-chimiques et les interactions entre la surface du support et les espèces en solution se produisant pendant cette étape puis de voir comment cette analyse détaillée de l'imprégnation pouvait être reliée à l'activité du catalyseur final.

Après avoir optimisé la méthode de synthèse de la solution (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) notamment grâce à un traitement hydrothermal, il s'est avéré que ce système est particulièrement stable en fonction du pH (de 1 à 5,5) et de la concentration en molybdène (de 1,6 à 0,02 mol.L⁻¹ en Mo). Il a été montré que la quantité de $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ formé dépend de la quantité de contre-ions Co^{2+} apportée (c'est-à-dire du rapport Co/Mo choisi). Cette quantité peut être prédite théoriquement et est optimale pour Co/Mo = 0,5. Cette étude a nécessité le développement de méthodes analytiques quantitatives (spectrométries Raman et UV-visible), réalisées via SIMPLISMA, un algorithme de traitement des données par analyses en composantes principales.

L'étude de l'imprégnation de la solution (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) sur γ -Al₂O₃ a mené à la compréhension de cette étape de la préparation. Notamment, nous nous sommes attachés à déterminer les conditions opératoires qui permettent de déposer l'espèce $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$ sur l'alumine sans dégradation. Il a été montré que la conservation de cette espèce sur le support dépend principalement de la densité en atomes de Mo / nm² (dépendant de la concentration de la solution d'imprégnation), mais également du rapport Co/Mo et du pH initial de la solution d'imprégnation, tous ces paramètres étant liés entre eux. Cette étude a mis en évidence le rôle important du support, via ses propriétés acido-basiques, et par conséquent ses sites de surface.

Les deux paramètres clefs de l'imprégnation influençant les performances catalytiques sont la nature des espèces dans la solution d'imprégnation ainsi que la dispersion et l'interaction des éléments sur le support (un lien existant entre ces deux paramètres). L'intérêt d'utiliser des solutions (3 Co^{2+} ; $\text{H}_4\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}^{6-}$) pour préparer de tels catalyseurs réside dans la proximité du cobalt et du molybdène, d'autant plus favorisée lorsque le rapport Co/Mo est élevé à l'échelle nanométrique. La phase active résultante est bien dispersée et hautement promue. De plus, la formation de cristallites néfaste pour une bonne activité catalytique est nettement limitée.

Enfin, la méthodologie développée au cours de ce travail est transposable à la préparation de tout type de catalyseur supporté, le but ultime étant de rationaliser la préparation de ces matériaux afin de révéler les paramètres clefs influençant leurs performances et de les rendre ainsi les catalyseurs plus performants.