

Université des Sciences et Technologies de Lille

U.F.R. de Chimie

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

présentée par

Karima BEN TAYEB

en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

**Voies de préparation innovantes pour les catalyseurs
d'hydrocraquage nickel-tungstène supportés. Intérêt de
l'utilisation de précurseurs hétéropolyanioniques**

Soutenance prévue le 28 octobre 2009

JURY

Melle Sylvette BRUNET , Chargée de Recherche C.N.R.S., Université de Poitiers	Rapporteur
M. Michel VRINAT , Directeur de Recherche C.N.R.S., IRCELYON	Rapporteur
Mme Audrey BONDUELLE , Ingénieur de Recherche, IFP, Lyon	Ingénieur IFP
M. Fabrice BERTONCINI , Chef de projet Recherche, IFP, Lyon	Ingénieur IFP
Mme Carole LAMONIER , Professeur, Université de Lille	Co-directeur de thèse
M. Michel FOURNIER , Professeur, Université de Lille	Directeur de thèse
M. Edmond PAYEN , Professeur, ENSCL	Examineur

Ce travail a été effectué à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, U.M.R. 8181, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le cadre d'une bourse du ministère de la recherche.

Je remercie l'Institut Français du Pétrole pour son appui financier et son aide technique qui ont permis la réalisation de ce travail dans les meilleures conditions.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Edmond PAYEN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de chimie de Lille, pour m'avoir accueillie dans le laboratoire et pour le suivi de mon travail.

Je suis très honorée de la présence dans ce jury de Mademoiselle Sylvette BRUNET, Chargée de Recherche C.N.R.S. à l'Université de Poitiers et de Monsieur Michel VRINAT, Directeur de Recherche C.N.R.S. à l'IRCELYON, et je leur suis reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Madame Audrey BONDUELLE, Ingénieur de Recherche à l'IFP Lyon et Monsieur Fabrice BERTONCINI, Chef de projet Recherche à l'IFP Lyon, qui ont suivi ce travail. Je les remercie pour les discussions fructueuses que nous avons eues au cours de nombreuses réunions.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Michel FOURNIER et Madame Carole LAMONIER, Professeurs à l'Université de Lille, qui ont accepté de diriger ce travail et m'ont fait profiter de leurs compétences scientifiques. Je leur suis très reconnaissante pour leur constante disponibilité, leur qualité d'écoute et leurs nombreuses qualités humaines.

Je remercie également Madame Christine LANCELOT, Maître de conférences à l'Université de Lille, qui n'a jamais refusé de consacrer une partie de son temps et de son énergie à ce travail.

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

Sommaire

Introduction générale	1
Table des abréviations	5
Chapitre 1 : Les catalyseurs dans le procédé d'hydrocraquage : quelles sont les voies d'amélioration ?	9
I. Qu'est ce que l'hydrocraquage ?	11
I.1. Que demande-t-on au procédé d'hydrocraquage ?	11
I.2. Composition typique des charges d'hydrocraquage	12
I.3. Les deux principaux schémas d'hydrocraquage	13
I.3.1. Schéma dit « une étape »	13
I.3.2. Schéma dit « deux étapes »	14
I.4. Type de réactions	15
I.4.1. Réactions d'hydrotraitement	15
I.4.1.1. Réactions d'hydrodésulfuration (HDS)	15
I.4.1.2. Réactions d'hydrodéazotation (HDN)	15
I.4.1.3. Réactions d'hydrodéaromatisation (HDA)	16
I.4.2. Réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation	16
II. Les catalyseurs d'hydrocraquage	17
II.1 Catalyseurs employés dans le procédé d'hydrocraquage	17
II.2. Les catalyseurs d'hydrocraquage, des catalyseurs bifonctionnels	18
II.2.1. La fonction hydro-déshydrogénante	19
II.2.2. La fonction acide	19
II.2.2.1. Propriétés générales des silice-alumines amorphes	20
II.2.2.2. Caractérisation des sites acides des silice-alumines	20
III. Catalyseurs conventionnels	21
III.1. Méthode de préparation	21
III.2. Le précurseur oxyde non promu W/Al ₂ O ₃	22

III.3. Le précurseur oxyde promu NiW/Al ₂ O ₃ ou NiW/SiAl	22
III.4. La phase active : la phase sulfure mixte NiWS	23
III.4.1. Catalyseurs W sulfurés	24
III.4.2. Catalyseurs W sulfurés et promus par Ni	25
III.4.2.1. <i>Les différents modèles de feuillets</i>	26
III.4.2.2. <i>Genèse et nature de la phase sulfure</i>	26
III.4.2.3. <i>Quels sont les paramètres susceptibles d'influencer la genèse de la phase active ?</i>	28
III.4.2.3.1. <i>Influence du support</i>	28
III.4.2.3.2. <i>Influence des températures de calcination et de sulfuration</i>	29
III.4.2.3.3. <i>Influence de l'utilisation d'agents chélatants</i>	30
III.4.2.3.4. <i>Influence de l'emploi d'agents dopants</i>	31
III.4.2.3.4.1. <i>Ajout de fluor</i>	31
III.4.2.3.4.2. <i>Ajout de phosphore</i>	31
III.4.2.3.5. <i>Influence de l'utilisation de précurseur soufré : exemple du tétrathiotungstate d'ammonium</i>	32
IV. Utilisation d'hétéropolyanions pour la préparation de catalyseurs	33
IV.1. Que sont les hétéropolyanions ?	33
IV.1.1. Définition	33
IV.1.2. Diversité des structures hétéropolyanioniques	34
IV.1.2.1. <i>La structure de type Keggin</i>	34
IV.1.2.1.1. <i>L'hétéropolyanion</i>	34
IV.1.2.1.2. <i>Le réseau cristallin</i>	35
IV.1.2.2. <i>Structure de Keggin lacunaire et dérivés substitués</i>	36
IV.1.3. Propriétés des hétéropolyanions de type Keggin	37
IV.1.3.1. <i>Propriétés acido-basiques</i>	37
IV.1.3.2. <i>Propriétés oxydo-réductrices</i>	37
IV.1.3.3. <i>Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution</i>	38
IV.1.3.4. <i>Stabilité thermique des hétéropolyanions massiques</i>	38
IV.2. Catalyseurs à base d'hétéropolyanions	38
IV.2.1. Catalyseurs à structure de type Keggin	38
IV.2.2. Catalyseurs à structure de type Anderson	39

IV.2.3. Conclusion	41
V. Objectifs de la thèse	41
Références bibliographiques du Chapitre 1	43
Chapitre 2 : Préparation et caractérisation des hétéropolycomposés	49
I. Récapitulatif des notations	51
II. Description des synthèses	52
II.1. Les acides	52
II.1.1. L'acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$, $13H_2O$	52
II.1.2. L'acide silicotungstique $H_4SiW_{12}O_{40}$, $13H_2O$	52
II.2. Les sels de nickel	53
II.2.1. Synthèse de composés à structure de type Keggin	53
II.2.1.1. Préparation des sels $Ni_{3/2}PW_{12}O_{40}$ et $Ni_2SiW_{12}O_{40}$	53
II.2.1.2. Préparation du sel $Ni_3H_2W_{12}O_{40}$	54
II.2.2. Synthèse de composés à structure de type Keggin, lacunaire $Ni_4SiW_{11}O_{39}$ et substituée $Ni_3PW_{11}NiO_{40}H$	56
III. Caractérisations des sels d'HPA	57
III.1. Caractérisations à l'état solide	57
III.1.1. Analyses élémentaires	57
III.1.2. Spectroscopies de vibration Infrarouge et Raman	58
III.1.2.1. Sels de nickel à structure de type Keggin	58
III.1.2.1.1. Composés $Ni_{3/2}PW_{12}O_{40}$ et $Ni_2SiW_{12}O_{40}$	58
III.1.2.1.2. Composé $Ni_3H_2W_{12}O_{40}$	62
III.1.2.2. Sels de nickel à structure de type Keggin lacunaire et substituée	66
III.1.2.2.1. Composé lacunaire : $Ni_4SiW_{11}O_{39}$	66
III.1.2.2.2. Composé substitué : $Ni_3PW_{11}NiO_{40}H$	69
III.1.2.3. Conclusion	72
III.1.3. Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et Analyse Thermique Différentielle (ATD)	72

III.1.3.1. Composés précurseurs	73
III.1.3.1.1. $H_3PW_{12}O_{40}$, $13H_2O$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$, $13H_2O$	73
III.1.3.1.2. MTA : $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, xH_2O	74
III.1.3.2. Les sels de nickel à structure de type Keggin	75
III.1.3.2.1. $NiPW_{12}$, xH_2O	75
III.1.3.2.2. $NiSiW_{12}$, xH_2O	76
III.1.3.2.3. NiH_2W_{12} , xH_2O	76
III.1.3.3. Les sels de nickel à structure de type Keggin lacunaire et substituée	77
III.1.3.4. Conclusion	78
III.2. Caractérisations à l'état liquide	79
III.2.1. Etude par spectroscopie Raman	79
III.2.2. Spectroscopie RMN	81
III.2.2.1. Etude par RMN ^{31}P	81
III.2.2.1.1. L'acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$	81
III.2.2.1.1.1. Effet de la dilution	81
III.2.2.1.1.2. Effet du pH	82
III.2.2.1.1.3. Conclusion	84
III.2.2.1.2. Influence du nickel dans les structures hétéropolyanioniques	84
III.2.2.2. Etude par RMN ^{29}Si	86
III.2.2.2.1. L'acide silicotungstique	86
III.2.2.2.2. Influence du nickel dans les structures hétéropolyanioniques	87
III.2.2.2.3. Conclusion	91
III.2.2.3. Etude par RMN ^{183}W	91
III.2.2.3.1. Les acides	92
III.2.2.3.2. Métatungstate d'ammonium	92
III.2.2.3.3. Influence du nickel	93
III.2.2.3.4. Conclusion	94
III.2.3. Etude par polarographie	94
III.2.3.1. Sels de nickel à structure de type Keggin	96
III.2.3.1.1. Composés $Ni_{3/2}PW_{12}O_{40}$ et $Ni_2SiW_{12}O_{40}$	96
III.2.3.1.2. Composé $Ni_3H_2W_{12}O_{40}$	98

III.2.3.2. Sels de nickel à structure de type Keggin lacunaire et substituée	99
III.2.3.3. Conclusion	100
IV. Conclusion générale	101
Références bibliographiques du Chapitre 2	102
Chapitre 3 : Caractérisation des précurseurs oxydes	103
I. Caractérisation du support	105
I.1. Caractérisations structurales	105
I.1.1. Caractérisation par spectroscopie Raman	105
I.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	106
I.1.3. Caractérisation par thermogravimétrie	106
I.2. Caractérisations texturales	107
I.3. Point de charge nulle	108
I.3.1. Définition	108
I.3.2. Données bibliographiques	108
II. Préparation des précurseurs oxydes	109
II.1. Précurseurs oxydes à base d'HPC	110
II.2. Précurseurs oxydes conventionnels	113
III. Nature des entités présentes sur le support	115
III.1. Précurseurs oxydes conventionnels	115
III.2. Précurseurs oxydes à base d'HPC	117
III.2.1. Les acides	117
III.2.1.1. H ₃ PW ₁₂ /Si ₉₀ Al ₁₀	117
III.2.1.2. H ₄ SiW ₁₂ /Si ₉₀ Al ₁₀	119
III.2.2. Sels de nickel	120
III.2.2.1. Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin	120
III.2.2.1.1. NiPW ₁₂ /Si ₉₀ Al ₁₀	120
III.2.2.1.2. NiSiW ₁₂ /Si ₉₀ Al ₁₀	121
III.2.2.1.2.1. Influence de la durée du palier de calcination	122

III.2.2.1.2.2. <i>Influence de la température de calcination</i>	123
III.2.2.1.2.3. <i>Conclusion</i>	124
III.2.2.1.3. <i>NiH₂W₁₂/Si₉₀Al₁₀</i>	124
III.2.2.2. <i>Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin lacunaire et substituée</i>	125
III.2.2.2.1. <i>NiSiW₁₁/Si₉₀Al₁₀</i>	125
III.2.2.2.2. <i>NiPW₁₁Ni/Si₉₀Al₁₀</i>	126
III.3. <i>Conclusion</i>	127
IV. Dispersion des espèces : étude par microanalyse X	128
V. Conclusion générale	131
Références bibliographiques du Chapitre 3	133
Chapitre 4 : Phases actives des catalyseurs	135
I. Caractérisation des catalyseurs sulfurés	137
I.1. <i>Etude par XPS</i>	137
I.1.1. <i>Spectres W 4f</i>	138
I.1.2. <i>Spectres Ni 2p</i>	141
I.1.3. <i>Spectres S 2p</i>	145
I.1.4. <i>Conclusion</i>	146
I.2. <i>Etude par adsorption de CO</i>	146
I.2.1. <i>Analyse qualitative</i>	146
I.2.1.1. <i>Caractérisation de la phase oxyde</i>	147
I.2.1.2. <i>Caractérisation de la phase sulfure</i>	147
I.2.2. <i>Analyse quantitative</i>	150
I.3. <i>Etude par HRTEM</i>	154
I.3.1. <i>Visualisation de la phase sulfure</i>	154
I.3.2. <i>Analyse statistique de la morphologie des feuillets</i>	155
I.3.2.1. <i>Précurseurs NiPW₁₂ et Ref₁₂NiW_{0,125} : Rapport Ni/W=0,125</i>	155
I.3.2.2. <i>Précurseurs NiPW₁₁Ni, NiSiW₁₁ et Ref₁₂NiW_{0,36} : Rapport Ni/W=0,36</i>	157

I.3.3. Conclusion	159
I.4. Conclusion	159
II. Performances catalytiques en hydrogénation du toluène en présence d'aniline (HTA)	160
III. Discussion	162
III.1. Corrélation entre XPS et adsorption de CO	162
III.2. Corrélation entre adsorption de CO et activité catalytique	165
III.3. Corrélation entre XPS et activité catalytique	166
III.4. Conclusion	168
IV. Amélioration des performances catalytiques	169
IV.1. Influence de la teneur en tungstène	169
IV.1.1. Une seule imprégnation	169
IV.1.2. Imprégnations successives	171
IV.2. Influence du traitement thermique du précurseur oxyde	172
IV.3. Influence du temps de maturation	174
V. Etude de la genèse des phases actives	174
V.1. Etude par XPS	175
V.1.1. Catalyseur 17NiSiW11	175
V.1.1.1. Spectres W 4f	175
V.1.1.2. Spectres Ni 2p	177
V.1.2. Catalyseur Ref17NiW0,36	179
V.1.2.1. Spectres W 4f	179
V.1.2.2. Spectres Ni 2p	181
V.1.3. Conclusion	183
V.2. Etude par HRTEM	183
V.2.1. Visualisation de la phase sulfure	183
V.2.2. Analyse statistique de la morphologie des feuillets	184
V.2.2.1. Catalyseurs sulfurés à 200°C	184
V.2.2.2. Catalyseurs sulfurés à 300°C	186
V.2.2.3. Catalyseurs sulfurés à 400°C	187
V.2.3. Conclusion	188
V.3. Etude par spectroscopie Raman	189

V.4. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	191
V.4.1. Spectres à 110 K	192
V.4.2. Spectres à 4 K	195
V.4.3. Conclusion	196
V.5. Conclusion	197
VI. Conclusion générale	198
Références bibliographiques du Chapitre 4	201
Chapitre 5 : Prospectives pour de meilleures performances catalytiques : ajout de nickel	205
I. Préparation des précurseurs oxydes	207
II. Caractérisation de la phase oxyde par spectroscopie Raman	209
II.1. Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin	209
II.1.1. NiPW12 + Ni(NO ₃) ₂	209
II.1.2. NiSiW12 + Ni(NO ₃) ₂	210
II.1.3. NiH2W12 + Ni(NO ₃) ₂	211
II.2. Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin lacunaire et substituée	212
II.2.1. NiSiW11 + Ni(NO ₃) ₂	212
II.2.2. NiPW11Ni + Ni(NO ₃) ₂	213
II.3. Conclusion	214
III. Tests d'hydrogénation du toluène	215
IV. Caractérisation de la phase sulfure	217
IV.1. Etude par XPS	217
IV.1.1. Spectres W 4f	218
IV.1.2. Spectres Ni 2p	219
IV.1.3. Conclusion	220
IV.2. Etude par HRTEM	221
IV.2.1. Visualisation de la phase sulfure	221
IV.2.2. Analyse statistique de la morphologie des feuillets	221
V. Conclusion	223

Références bibliographiques du chapitre 5	224
Conclusion générale	227
Annexes	235
Annexe 1 : Schéma de raffinage	237
Annexe 2 : Préparation des sels $K_7PW_{11}O_{39}$ et $K_8SiW_{11}O_{39}$	239
Annexe 3 : Techniques d'analyse utilisées	241
Annexe 4 : Détermination du Point de Charge Nulle (PCN) du support Si90A110	247
Annexe 5 : Spectres XPS des catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C	249
Annexe 6 : Méthode de décomposition des spectres XPS développée à l'IFP	251
Annexe 7 : Test catalytique en hydrogénation du toluène en présence d'aniline (HTA)	257

Introduction générale

Introduction générale

L'industrie pétrolière doit faire face au déséquilibre existant entre les rendements en coupes pétrolières obtenues à partir des pétroles bruts et les débouchés des produits pétroliers. Ceci pose le problème de la conversion des produits lourds, valorisables pour l'essentiel en produits légers comme le naphta, et les distillats moyens utilisables pour la fabrication des carburants (essence, kérosène, gazole). Par ailleurs, les spécifications liées à la pollution atmosphérique deviennent de plus en plus sévères.

Ainsi, l'évolution du marché des carburants, orienté plus particulièrement vers une production maximale en coupe gazole et kérosène pour le marché européen, et leurs spécifications vers des produits légers moins polluants, conduit les raffineurs à investir dans des procédés de conversion des fractions lourdes du pétrole. Parmi ces procédés, l'hydrocraquage de distillats sous vide est un procédé clé conduisant à des produits d'excellente qualité comme la coupe gazole qui ne nécessite pas d'hydrotraitement ultérieur avant sa commercialisation. Les procédés d'hydrocraquage ajoutent au craquage proprement dit, l'hydropurification des produits avec élimination presque totale des impuretés comme le soufre, l'azote et la saturation par l'hydrogène des molécules craquées.

Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs bifonctionnels alliant une fonction acide apportée par le support et une fonction hydro-déshydrogénante apportée par des sulfures métalliques. Les supports acides permettent les réactions d'isomérisation et de craquage. Les silices-alumines amorphes sont les supports de choix lorsqu'il s'agit de rendre maximale la coupe des distillats moyens car leur acidité intermédiaire évite le sur-craquage qui produit des gaz et de l'essence et car elles sont moins sensibles aux composés organiques azotés. Compte-tenu des charges de plus en plus riches en azote et en soufre à traiter, la phase métallique, qui assure la fonction hydro-déshydrogénante, est composée de sulfures métalliques plus résistants aux hétéroéléments que les métaux nobles (Pt, Pd). Le couple NiW est reconnu comme le couple de métaux optimal pour l'hydrogénation des aromatiques ainsi que pour l'hydrodézazotation, fonctions clés de l'hydrocraquage. Préparés sous forme d'oxydes, les catalyseurs sont activés par sulfuration. Les phases actives des catalyseurs d'hydrocraquage sont des nanocristallites WS_2 , dispersés à la surface de la silice-alumine et promus par des atomes de nickel.

Compte-tenu des travaux antérieurs, il est apparu que, dans le domaine des catalyseurs d'hydrocraquage, les recherches, principalement axées sur la fonction acide, ont permis le développement de supports dont l'acidité est variable et contrôlable. Cependant, l'optimisation de la préparation de la phase active hydrogénante a été peu étudiée. Il est donc intéressant d'apporter une attention particulière aux toutes premières étapes de préparation des catalyseurs. Notre étude s'inscrit dans cette démarche : développer la phase hydrodéshydrogénante pour la préparation de catalyseurs innovants et plus performants. Pour cela nous proposons d'utiliser des sels de nickel d'hétéropolytungstates (hétéropolycomposés), précurseurs innovants et associant, au sein d'une même structure, les éléments nickel et tungstène, pour la synthèse des catalyseurs d'hydrocraquage habituellement préparés à partir de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel.

Cette étude s'oriente autour de la compréhension de la genèse des solides catalytiques à l'état oxyde et à l'état sulfure, afin de déterminer les paramètres les plus influents sur les performances catalytiques. L'élaboration de catalyseurs innovants préparés à partir d'hétéropolycomposés devrait permettre l'optimisation de ces paramètres.

Le chapitre 1 de ce mémoire présente tout d'abord le procédé d'hydrocraquage et les réactions mises en jeu, une analyse de la bibliographie sur les catalyseurs conventionnels NiW déposés sur alumine et silice-alumine, une description succincte des hétéropolyanions (HPA) et de leurs propriétés ainsi que les quelques applications de ces HPA pour la préparation de catalyseurs d'hydrodésulfuration. Le chapitre 2 détaille les différentes synthèses des hétéropolycomposés utilisés et leurs caractérisations physico-chimiques. Dans le chapitre 3, les précurseurs oxydes, issus de préparation conventionnelle ou à base d'hétéropolyanions, sont caractérisés aux différentes étapes de leur élaboration. Le chapitre 4 traite des performances catalytiques en hydrogénation du toluène et s'intéresse à la nature et à la genèse de la phase active. Enfin le chapitre 5 est une partie prospective sur l'amélioration des catalyseurs à base d'hétéropolyanions par l'augmentation de leur teneur en nickel.

Table des abréviations

Table des abréviations utilisées

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

DSV : Distillat Sous Vide

EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure

HDA : HydroDéAromatisation

HDN : HydroDéazotation

HDS : HydroDéSulfuration

HPA : HétéroPolyAnion

HPC : HétéroPolyComposé

HRTEM : Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution

HTA : Hydrogénation du Toluène en présence d'Aniline

IR : InfraRouge

PCN : Point de Charge Nulle

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

TPR : Réduction à Température Programmée

TPS : Sulfuration à Température Programmée

XPS : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

**Chapitre 1 : Les catalyseurs dans le procédé
d'hydrocraquage : quelles sont les voies
d'amélioration ?**

Dans ce chapitre introductif et bibliographique, nous présentons l'état du domaine concernant l'étude des catalyseurs d'hydrocraquage "amorphes" qui font l'objet de cette thèse. Dans un premier temps, nous décrivons le procédé d'hydrocraquage puis les catalyseurs d'hydrocraquage. Après un bilan du mode de préparation des catalyseurs conventionnels, ainsi que de la genèse de leur phase oxyde et la structure de leur phase active, nous nous intéresserons aux hétéropolyanions et à leurs utilisations pour la préparation de nouveaux catalyseurs, que nous espérons plus performants.

I. Qu'est ce que l'hydrocraquage ? [1], [2]

L'hydrocraquage, dont « l'ancêtre » est le procédé Bergius, a été développé en Allemagne dès 1927 pour hydrogéner les distillats dérivés du charbon. La première unité « moderne » d'hydrocraquage a été mise en place en 1959 par la société « Standard Oil Company of California » aux Etats Unis.

L'hydrocraquage est l'un des deux procédés de conversion « phare » d'une raffinerie (cf. Annexe 1). C'est un procédé de craquage des hydrocarbures lourds en composés plus valorisables, de masse moléculaire plus faible, sous forte pression d'hydrogène. Cette technique, qui combine les réactions de craquage et d'hydrogénation, conduit principalement à la formation d'hydrocarbures saturés paraffiniques et naphéniques, et ne produit pas ou peu de coke. Par opposition au craquage catalytique, orienté vers la production d'essence, l'hydrocraquage est un procédé qui offre une grande flexibilité dans la gamme des produits obtenus. On peut ainsi orienter la production vers l'obtention maximale de gazole, de kérosène ou d'essence, selon les besoins de la raffinerie, ce qui apporte une souplesse très importante pour la satisfaction du marché des carburants.

I.1. Que demande-t-on au procédé d'hydrocraquage ?

En fonction des objectifs retenus, en termes de qualité de produit et de niveau de conversion, on distingue deux types de fonctionnement dont les principales caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.1 : l'hydrocraquage doux et l'hydrocraquage conventionnel.

Le procédé d'hydrocraquage doux est un procédé d'hydrotraitement qui opère en amont du FCC (Fluid Catalytic Cracking ou craquage catalytique en lit fluidisé). Il permet une conversion relativement basse (entre 20 et 40 % en masse) et opère à pression modérée (environ 50-90 bars de pression totale).

Il a pour principales fonctions de :

- purifier la charge de FCC en la désulfurant et en saturant une partie des molécules aromatiques,
- produire une fraction gazole.

Le procédé d'hydrocraquage conventionnel est un procédé qui permet une conversion plus élevée (70-100 % masse) des distillats lourds à haute pression (100-200 bars de pression totale). Il est principalement destiné, en Europe notamment, à produire du kérosène et du gazole d'excellente qualité.

Si l'on considère les réactions qui s'y produisent, les deux procédés se ressemblent. Cependant, la pression d'hydrogène plus faible dans l'hydrocraquage doux se traduit par une différence dans la distribution, la qualité et la quantité des produits obtenus.

	Hydrocraquage conventionnel	Hydrocraquage doux
Charges	Distillat sous vide Gazole Résidu désalphalté	
Produits	Kérosène, gazole Base pour huiles lubrifiantes	Gazole de moins bonne qualité Charge de craquage catalytique
<u>Conditions opératoires</u>		
Pression (bar)	100-200	50-90
Température (°C)	350-430	380-440
Type de réacteur	lit fixe	lit fixe
<u>Consommation d'hydrogène</u>		
% masse de la charge	1,4-4	0,5-1
Conversion (% masse)	70-100	20-40
Qualité des produits (kérosène et gazole)	Bonne	Moyenne

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques des procédés d'hydrocraquage

I.2. Composition typique des charges d'hydrocraquage

La charge la plus fréquemment traitée est un distillat issu de la distillation sous vide (cf. Annexe 1), appelée distillat sous vide (DSV). Certaines de ses caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 1.2.

Points de coupe (°C)	370-550
Nombre moyen d'atomes de carbones / molécule	30
Soufre (% masse)	2-3
Azote (ppm masse)	1000-3000
Paraffines et naphthènes (% masse)	30-60
Aromatiques (% masse)	30-70
Composés polaires : résines (% masse)	1-15
Asphaltènes (ppm masse)	20-1000
Métaux (ppm masse)	0-10

Tableau 1.2 : Composition typique d'un distillat sous vide

I.3. Les deux principaux schémas d'hydrocraquage

Selon l'origine de la charge à traiter, la nature des produits recherchés et les performances des catalyseurs, plusieurs schémas de procédé sont utilisés.

On rencontre ainsi pour le procédé d'hydrocraquage deux schémas principaux :

- le schéma dit « une étape » utilisé dans une configuration « haute pression » ou à pression modérée.
- le schéma dit « deux étapes » qui opère le plus souvent en « haute pression » et nécessite une séparation intermédiaire des produits.

I.3.1. Schéma dit « une étape »

La figure 1.1 présente un schéma simplifié du procédé « une étape », classiquement utilisé en hydrocraquage. Ce schéma intègre l'ensemble des réactions d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Il peut réaliser une conversion partielle ou complète de la charge selon qu'un recyclage est effectué ou pas. Dans cette configuration, on note deux sections : une première section dite d'hydrotraitement et une seconde section dite d'hydrocraquage. Dans la première section, la charge est préalablement purifiée. Elle subit des réactions d'hydrodésazotation (HDN), d'hydrodésulfuration (HDS) et d'hydrodésaromatation (HDA). Dans la seconde section, la charge est hydrogénée, isomérisée et craquée. Le catalyseur d'hydrocraquage fonctionne alors sous forte pression partielle de H_2S et NH_3 .

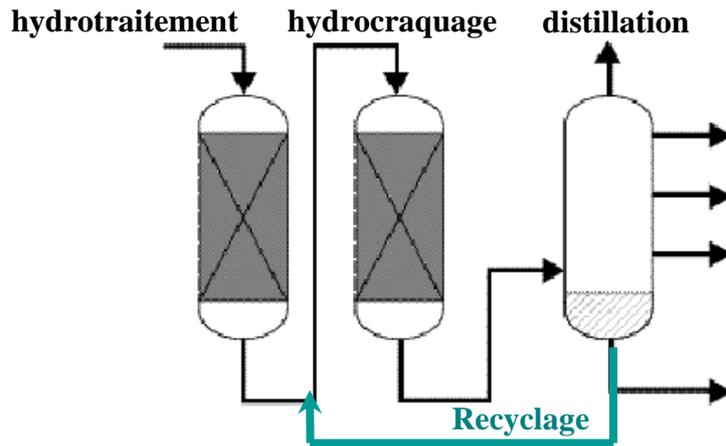


Figure 1.1 : Schéma simplifié d'hydrocraquage dit « une étape »

I.3.2. Schéma dit « deux étapes »

Dans cette configuration (figure 1.2), la première section opère selon le mode "une étape". Un fractionnement, positionné entre les 2 sections, permet de séparer les fractions les plus légères, c'est-à-dire les gaz (H_2S , NH_3) et la coupe $350-370^{\circ}C$ (coupe dont les températures d'ébullition sont inférieures à $350-370^{\circ}C$). Seule la fraction non convertie est envoyée dans la seconde section d'hydrocraquage. Le catalyseur de cette deuxième étape fonctionne alors sous de très faibles pressions partielles de H_2S et NH_3 et donc en l'absence de molécules organiques azotées ou soufrées. Les niveaux de conversion habituels sont de l'ordre de 50 % dans la première étape et de 50-70 % dans la deuxième étape lorsque le recyclage du résidu en sortie de la seconde étape est opéré. Ce schéma représente l'approche la plus intéressante lorsque la charge à traiter contient beaucoup de molécules azotées ($N > 2500$ ppm). Il permet d'augmenter le rendement en distillats moyens, mais au prix d'un investissement plus élevé.

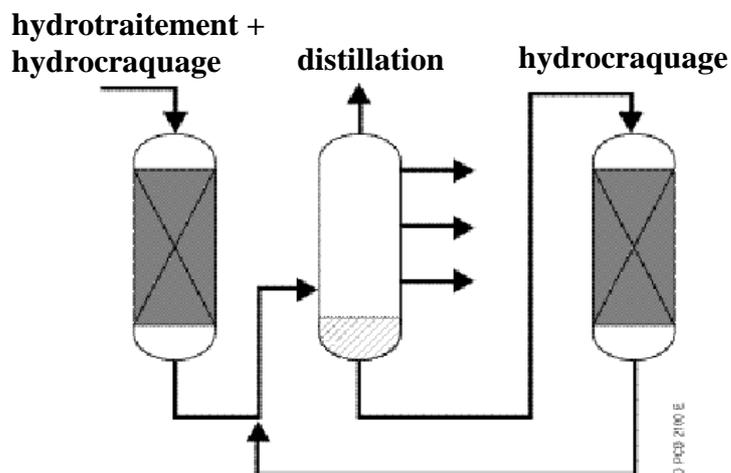


Figure 1.2 : Schéma simplifié d'hydrocraquage dit « deux étapes »

I.4. Type de réactions

La transformation d'un distillat pétrolier en naphta, kérosène et gazole s'effectue selon des schémas réactionnels complexes que l'on peut regrouper en deux grandes familles de réactions :

- les réactions d'hydrotraitement (HDS, HDN, HDA).
- les réactions d'hydrocraquage proprement dites (coupure de liaisons C-C) ou de réarrangement C-C (hydroisomérisation).

Les exemples de réaction ci-dessous sont illustrés à l'aide de molécules modèles représentatives.

I.4.1. Réactions d'hydrotraitement

I.4.1.1. Réactions d'hydrodésulfuration (HDS)

Dans le cas du procédé d'hydrocraquage, compte tenu de la pression élevée et du niveau thermique, la désulfuration de la charge est pratiquement complète. La réaction d'HDS suit 2 mécanismes : une voie de désulfuration directe, dite "hydrogénolysante" (figure 1.3 a) au cours de laquelle la liaison C-S est rompue sans hydrogénation préalable du cycle aromatique et une voie dite "hydrogénante" qui implique l'hydrogénation préalable d'au moins un cycle aromatique (figure 1.3 b).

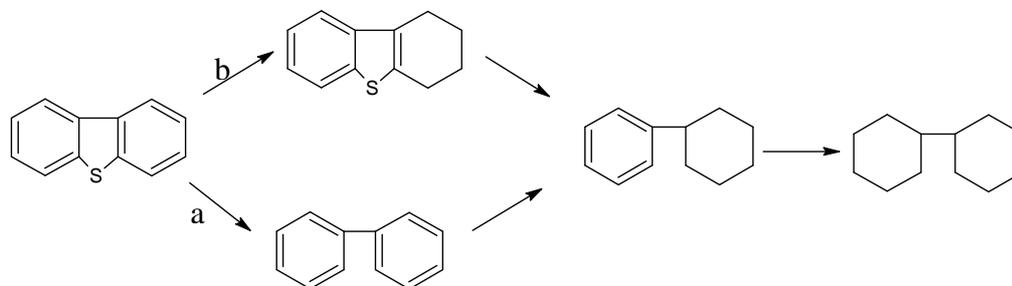


Figure 1.3 : Réactions d'hydrodésulfuration du dibenzothiophène : a) voie hydrogénolysante et b) voie hydrogénante

I.4.1.2. Réactions d'hydrodézotation (HDN)

Compte tenu de l'impact des composés azotés, même à basse concentration, sur les sites acides du catalyseur d'hydrocraquage, la réaction d'hydrodézotation est une réaction très importante pour ce procédé. Pour des catalyseurs d'hydrocraquage dont le support est très acide (catalyseurs à base de zéolithe par exemple), un contrôle de la teneur en azote, avant le passage de la charge sur le catalyseur est nécessaire pour optimiser le fonctionnement global du système catalytique.

Contrairement à la réaction d'HDS, le mécanisme de la réaction d'HDN implique obligatoirement l'hydrogénation préalable des cycles aromatiques de la molécule. Un exemple de réaction d'HDN est présenté figure 1.4.

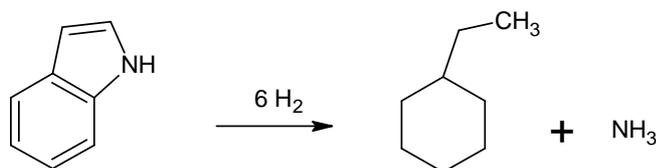


Figure 1.4 : Réaction d'hydrodésazotation de l'indole

1.4.1.3. Réactions d'hydrodésaromatisation (HDA)

La réaction d'hydrogénation des composés aromatiques est préalable au craquage des hydrocarbures insaturés cycliques. En effet, le craquage d'un composé aromatique est impossible dans les conditions d'hydrocraquage. Au contraire, les naphthènes issus de l'hydrogénation des noyaux aromatiques sont aisément convertis dans les mêmes conditions. La figure 1.5 présente une réaction d'HDA.

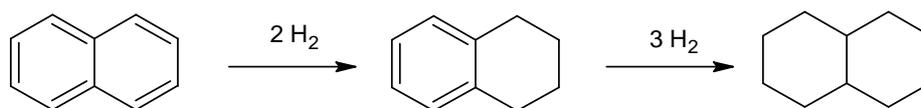


Figure 1.5 : Réaction d'hydrogénation du naphthalène

1.4.2. Réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation

L'hydrocraquage permet d'abaisser la masse moléculaire moyenne des charges. Selon la position de la liaison C-C attaquée, on distingue deux types principaux de réactions.

- Les réactions d'hydrocraquage simple : attaque de la liaison C-C dans une chaîne :

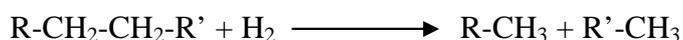


Figure 1.6 : Réaction d'hydrocraquage simple

- Les réactions d'hydrodésalkylation : attaque de la liaison C-C adjacente à un noyau aromatique :

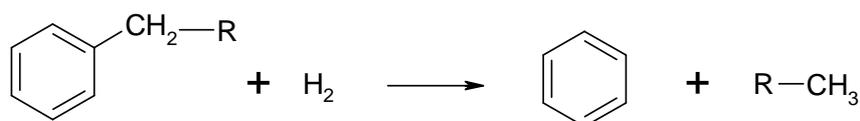


Figure 1.7 : Réaction d'hydrodésalkylation

Quant à la réaction d'hydroisomérisation, elle apporte une amélioration de la qualité de certaines coupes : indice d'octane de l'essence légère, propriétés du gazole aux basses températures et indice de viscosité des huiles. Elle se produit par une succession de réactions équilibrées comme décrit sur la figure 1.8.

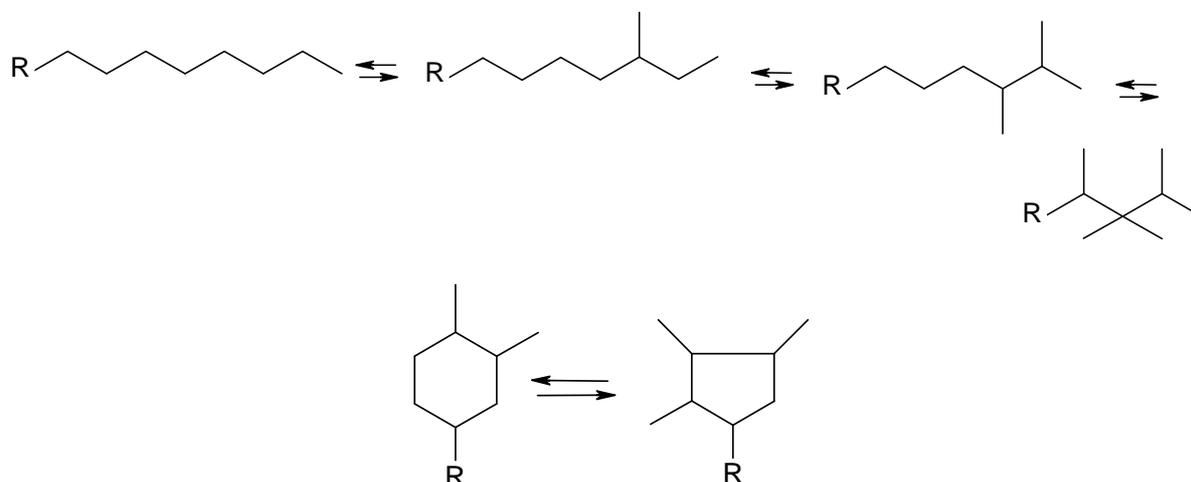


Figure 1.8 : Réactions d'hydroisomérisation

II. Les catalyseurs d'hydrocraquage

II.1 Catalyseurs employés dans le procédé d'hydrocraquage

Les deux sections du procédé d'hydrocraquage ne sont pas destinées à effectuer les mêmes réactions (cf. I.3.1). Ce sont des catalyseurs différents qui vont s'enchaîner dans le procédé.

Dans le réacteur d'hydrotraitement, un catalyseur de prétraitement destiné à réaliser les réactions d'HDS et d'HDN est utilisé. C'est en général un catalyseur supporté sur alumine et présentant une phase hydrogénante de type NiMo.

Dans le réacteur d'hydrocraquage, sera utilisé un catalyseur qui va réaliser la conversion. C'est un catalyseur qui présente généralement une acidité forte. C'est pourquoi, de manière quasi générale, c'est un catalyseur à base de zéolithe.

Enfin, et de manière générale, les raffineurs placent entre le catalyseur de prétraitement et le catalyseur de conversion, un catalyseur destiné à réaliser une HDN profonde de la charge et une HDA poussée pour préparer le craquage. Ce catalyseur est souvent constitué d'une phase hydrogénante forte de type NiW supportée sur une silice alumine, support reconnu pour son acidité modérée, permettant de travailler avec des teneurs en azote organique non nulle et de réaliser un peu de craquage.

II.2. Les catalyseurs d'hydrocraquage, des catalyseurs bifonctionnels

Un catalyseur d'hydrocraquage est un catalyseur bifonctionnel. En effet, dans le mécanisme de l'hydrocraquage, deux fonctions interviennent : une fonction acide et une fonction hydro-déshydrogénante.

Le mécanisme bifonctionnel de l'hydrocraquage peut se décomposer en huit étapes impliquant des sites métalliques (notés M) et des sites acides (notés A) comme l'illustre la figure 1.9 sur l'exemple des paraffines.

Dans une première étape, les paraffines ($n-C_m$) sont physisorbées à la surface du catalyseur (étape 1). Elles sont ensuite déshydrogénées en oléfines ($n-C_m^=$) sur les sites métalliques (étape 2). Les oléfines formées diffusent ensuite vers les sites acides de Brønsted (étape 3) pour y être protonées et former des carbocations ($n-C_m^+$) (étape 4). Chaque carbocation ($n-C_m^+$) peut, soit se réarranger pour donner un carbocation isomérisé ($i-C_m^+$), soit se craquer par β -scission pour former un carbocation (C_{m-p}^+) plus petit et une oléfine ($C_p^=$) (étape 5). Les produits formés quittent les sites acides sous la forme d'oléfines ($i-C_m^=$ et $C_p^=$) qui diffusent vers les sites métalliques (étape 6) pour y être hydrogénées ($i-C_m$ et C_p) (étape 7). Les paraffines ainsi formées sont finalement désorbées de la surface du catalyseur (étape 8).

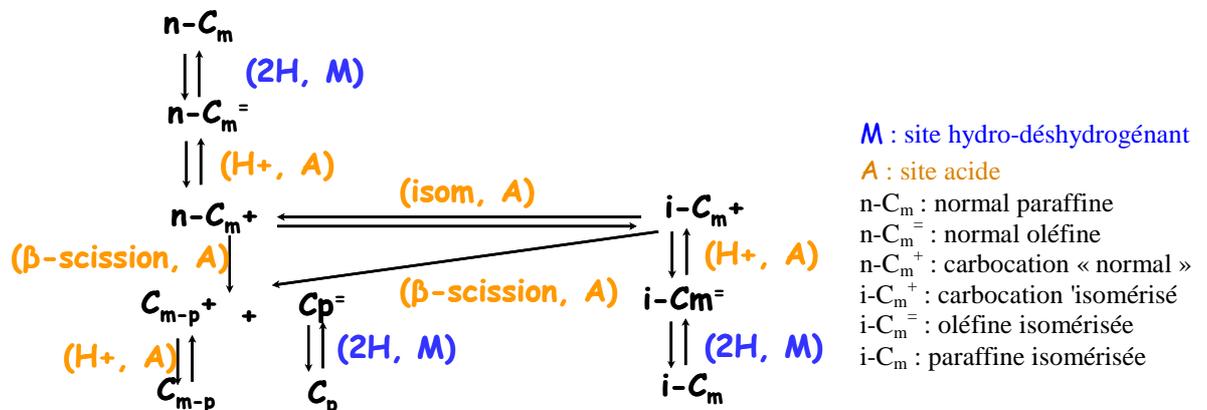


Figure 1.9 : Mécanisme bifonctionnel de l'hydrocraquage

La « balance » entre les deux fonctions, acide et hydro-déshydrogénante, permet d'orienter la formulation du catalyseur pour ajuster, empiriquement, l'activité et la sélectivité.

Pour un catalyseur dont le nombre de sites hydrogénants est très élevé comparé au nombre de sites acides, les oléfines formées ont une forte probabilité de ne subir qu'un seul craquage avant de rencontrer un autre site hydrogénant. Des catalyseurs de ce type sont utilisés quand l'objectif recherché est de limiter le sur-craquage et de rendre maximale la quantité de distillats moyens (gazole et kérosène).

En revanche, si le nombre de sites acides est beaucoup plus élevé que le nombre de sites hydrogénants, les oléfines auront une forte probabilité de subir plusieurs craquages successifs avant de rencontrer un autre site hydrogénant. Ce type de catalyseur sera retenu pour augmenter la quantité d'essence.

II.2.1. La fonction hydro-déshydrogénante

La fonction hydrogénante doit remplir trois rôles principaux. Le premier est de produire les réactions hydro-déshydrogénantes du mécanisme bifonctionnel. Le deuxième rôle est de protéger les sites acides du catalyseur. Il s'agit d'hydrogéner les composés polyaromatiques lourds. Le troisième rôle est de poursuivre les réactions d'hydrotraitement (élimination des composés azotés résiduels et hydrogénation des composés aromatiques).

Les deux principaux types de phases hydro-déshydrogénantes sont ceux obtenus à partir de métaux nobles (Pd et Pt) et de sulfures métalliques. Les catalyseurs préparés à partir de métaux nobles sont utilisés dans la seconde section du schéma d'hydrocraquage en deux étapes. Les charges sont alors, dans ce cas, dépourvues de soufre qui empoisonne les métaux nobles. Pour les autres cas, où la charge contient du soufre, une association de sulfures mixtes de métaux des groupes VI et VIII est utilisée. Les associations de nickel et de molybdène ou de tungstène sont reconnues comme les plus actives pour les réactions d'hydrogénation. Ainsi, les catalyseurs d'hydrocraquage sont, en général, formulés à partir de phases NiMo ou NiW. Les éléments de transition sont supportés sur un support silice-alumine. Une sulfuration du catalyseur est nécessaire pour l'activer. La phase active est alors la phase métallique sous forme de sulfures. La teneur pondérale en éléments métalliques des catalyseurs industriels (exprimée sous forme d'oxydes) est en général comprise entre 20 et 30 % en masse.

II.2.2. La fonction acide

La fonction acide des catalyseurs d'hydrocraquage est apportée par un oxyde réfractaire du type silice-alumine, amorphe ou cristallisée (zéolithe), ou par une alumine dont l'acidité peut être exaltée par ajout de composés halogénés, notamment le fluor. Ces solides présentent une importante acidité de type Brønsted, acidité recherchée dans le processus d'hydrocraquage. Globalement, une silice-alumine est beaucoup moins acide qu'une zéolithe [3] et donc, à priori, moins active. Le choix de la fonction acide dépend essentiellement des niveaux d'activité et de sélectivité visés ainsi que du positionnement du catalyseur dans la chaîne catalytique du procédé.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes particulièrement intéressés au développement de catalyseurs de type NiW déposés sur un support de silice-alumine amorphe. Nous ne détaillerons, dans la suite de ce chapitre, que cette famille de matériaux.

II.2.2.1. Propriétés générales des silice-alumines amorphes [4]

Les silice-alumines amorphes appartiennent à la même famille de matériaux que les zéolithes : les aluminosilicates. Elles sont constituées de tétraèdres (AlO_4) et (SiO_4) dont l'arrangement se fait de façon aléatoire.

Les silice-alumines sont essentiellement mésoporeuses. La taille moyenne des pores est comprise entre 20 et 120 Å. Ces différences de porosité traduisent le fait que les silice-alumines amorphes présentent des surfaces spécifiques comprises entre 100 et 600 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les distributions de pores peuvent être assez étroites pour les fortes teneurs en silice, mais s'élargissent, en général notablement, lorsque la teneur en aluminium augmente.

L'acidité du support peut être caractérisée par le nombre de sites acides, leur nature (Lewis ou Brønsted) et leur force. Toutefois, seule l'acidité de Brønsted intervient dans le mécanisme bifonctionnel de l'hydrocraquage.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un support préparé par voie dite "cogel" (cogélification) et contenant 90 % de SiO_2 . Cette silice-alumine a été choisie car elle présente deux avantages :

- le mode de synthèse utilisé permet de générer un support homogène,
- de part sa composition, cette silice alumine fait partie des aluminosilicates les plus acides de la famille des « cogels ».

En effet, dans le cas de silice-alumines amorphes synthétisées par cogélification, la concentration maximale en sites de Brønsted est atteinte pour une teneur en silice proche de 87 % en masse [5], proche de la teneur en SiO_2 du support utilisé dans ce travail.

II.2.2.2. Caractérisation des sites acides des silice-alumines

La caractérisation des sites acides des silice-alumines a donné lieu à de nombreux travaux. Pour caractériser la nature, le nombre et la force des différents sites acides présents, différentes molécules sondes telles que la pyridine [6-8], la diméthylpyridine [9] et le monoxyde de carbone [10] ont été utilisées et observées par spectroscopie IR. Par ailleurs, pour obtenir des informations sur la structure des silice-alumines amorphes, l'environnement des atomes d'aluminium peut être étudié en RMN solide ^{27}Al [11-13].

III. Catalyseurs conventionnels

Le catalyseur est généralement préparé sous forme oxyde sachant que c'est la forme sulfurée qui est active en hydrotraitement et en hydrocraquage. Avant de décrire de manière détaillée la phase active, faisons un bref rappel des connaissances admises sur la forme oxyde.

III.1. Méthode de préparation

Les différentes étapes de préparation d'un catalyseur sont schématisées sur la figure 1.10 et elles sont décrites ci-dessous.

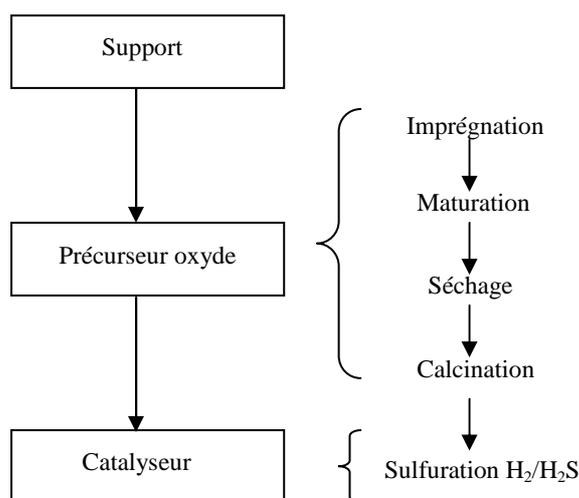


Figure 1.10 : Les étapes de préparation d'un catalyseur

La solution d'imprégnation classiquement utilisée pour préparer des catalyseurs NiW supportés est obtenue par dissolution, en solution aqueuse, de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel.

- L'imprégnation :

On distingue deux types d'imprégnation :

- l'imprégnation à sec, qui consiste à mouiller le support par un volume de solution aussi proche que possible du volume poreux. Cette méthode est utilisée dans les préparations industrielles.
- l'imprégnation avec excès, qui consiste à immerger le support dans un grand volume de solution. Il y a diffusion des espèces dissoutes dans le grain de support par gradient de concentration puis un équilibre s'établit progressivement entre la concentration des espèces à déposer sur le support et

celle de la solution. Cette méthode présente un inconvénient majeur puisque l'on ne connaît pas, à priori, la quantité de matière effectivement déposée.

- Dans le cas de l'imprégnation à sec, la maturation permet à la solution de pénétrer dans la totalité des pores et donc aux espèces de diffuser au cœur du grain ou de l'extrudé.
- Le séchage permet l'évacuation du solvant.
- La calcination provoque la décomposition des sels afin d'obtenir le précurseur oxyde.
- A l'issue de ces différentes étapes, le précurseur oxyde est sulfuré pour obtenir la phase active.

III.2. Le précurseur oxyde non promu W/Al₂O₃

Peu d'études sur le système W/Al₂O₃ ont été rapportées dans la littérature. Les seuls exemples concernent des catalyseurs à base de tungstène déposé sur alumine.

Karakonstantis et al. [14] ont proposé un schéma de formation du motif de base de ces structures lors de l'imprégnation d'alumine par une solution de paratungstate d'ammonium (NH₄)₁₂W₁₂O₄₂. Le mécanisme, peu réaliste, fait intervenir une espèce de type HW₆O₂₀(OH)₂⁵⁻.

Ces mêmes auteurs [15] ont suggéré l'existence d'interactions fortes entre la phase oxotungstate et le support d'alumine. Différentes structures mettant en jeu des ponts W-O-Al ont été proposées.

Ouafi et al. [16] rapportent que les espèces tungstiques provenant d'une solution de métatungstate d'ammonium (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ déposées sur alumine sont bien dispersées pour un rapport atomique W/Al égal à environ 0,15. Lors de la préparation de l'échantillon, la première étape serait la réaction entre les motifs W-O-H et Al-O-H pour former simultanément une liaison W=O et le pont Al-O-W avec le support. La seconde étape consisterait en un réarrangement de l'oxotungstate supporté pour former les ponts W-O-W.

III.3. Le précurseur oxyde promu NiW/Al₂O₃ ou NiW/SiAl

Les travaux de Ouafi et al. [16] sur le précurseur oxyde rapportent que la présence de nickel limite, à haute teneur en tungstène, la formation de WO₃.

Reinhoudt et al. [17] rapportent l'existence de 4 espèces différentes d'oxyde de nickel où le nickel est présent au degré d'oxydation +2 pour la phase oxyde du solide NiW/Al₂O₃. Ces oxydes de nickel seraient présents, soit en liaison avec le tungstène (Ni(WO) et Ni(WOAl) [18]), soit en forte interaction avec l'alumine sous forme d'aluminate de type

NiAl₂O₄. Cette dernière forme serait située soit en surface, notée Ni(Al), soit dans les couches supérieures du support, notée Ni-Al. Par ailleurs, ils rapportent que la température de calcination a une influence sur la nature de la phase oxyde. Après calcination à 400°C, le nickel serait présent sous la forme Ni(WO). Pour une température de calcination supérieure à 527°C, une diffusion des ions nickel dans le support Ni-Al est observée [19]. Cet effet n'est pas souhaitable puisque le nickel ne joue son rôle de promoteur qu'en surface, sur les bords des feuillets de WS₂ comme nous le verrons plus loin. A 550°C, une grande partie du nickel se présente sous différentes phases relativement stables, telles que Ni(WOAl), Ni(Al) et Ni-Al.

De nombreuses études ont également été réalisées par Réduction à Température Programmée sur les précurseurs oxydes (TPR-Oxy) [19-21]. Cette technique permet d'identifier les différents domaines de réduction de la phase hydrogénante, mais pas directement la nature des espèces réduites. Roussel et al. [20] ont effectué cette étude sur les précurseurs oxydes Ni/SiAl, W/SiAl et NiW/SiAl. Ils indiquent que le précurseur oxyde NiW est plus réduit que le précurseur oxyde W seul, mais surtout, que la réduction s'effectue à plus basse température. Par conséquent, la sulfuration de NiW serait facilitée par rapport à celle de W.

L'acidité des précurseurs oxydes a également été étudiée. D'après Duchet et al. [22], l'acidité de Brønsted du précurseur oxyde NiW/Al₂O₃ (mesurée par adsorption d'ammoniac) est générée par l'introduction de tungstène. Le nombre et la force des sites acides de Lewis croît avec l'augmentation de la teneur en tungstène.

Des études effectuées par Koranyi et al. [23] ont porté sur l'acidité (mesurée par adsorption de pyridine) des précurseurs oxydes NiW sur silice-alumine (SiAl) ou sur alumine (Al₂O₃). Les précurseurs oxydes NiW/SiAl contiendraient quelques sites acides de Brønsted (plus nombreux que sur alumine) et beaucoup de sites acides de Lewis.

III.4. La phase active : la phase sulfure mixte NiWS

Lors de l'étape de sulfuration, les oxydes formés durant la calcination sont transformés en sulfures. C'est au cours de cette étape que se forme la phase active du catalyseur. La sulfuration met en jeu deux types de réactions, la réduction et la sulfuration. Les espèces tungstène, initialement présentes dans un environnement oxyde et au degré d'oxydation +6, se transforment en espèces tungstène dans un environnement sulfuré avec un degré d'oxydation +4. Le mélange sulfurant doit donc présenter des propriétés réductrices, ce qui justifie l'emploi de dihydrogène.

III.4.1. Catalyseurs W sulfurés

La phase active des catalyseurs à base de tungstène est constituée de feuillets de sulfure de tungstène WS_2 dispersés sur un support. Le sulfure de tungstène [24] possède une maille réduite prismatique de type lamellaire. Dans un feuillet de WS_2 , les atomes de tungstène se situent entre deux couches d'atomes de soufre. La forme des feuillets est généralement considérée comme hexagonale, ce qui correspond à la forme la plus stable [25-27]. Cette structure est analogue à celle de la phase MoS_2 (figure 1.11) et présente deux types de bords : le bord métallique (M-edge) et le bord soufré (S-edge).

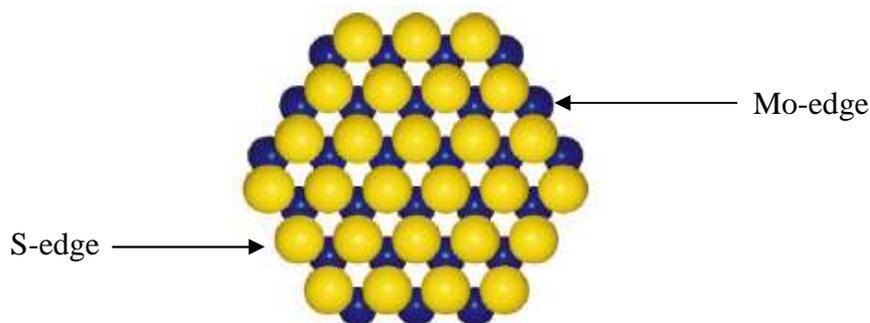


Figure 1.11 : Structure de MoS_2 d'après [28] (en jaune : S et en bleu : Mo)

Cette phase WS_2 est générée par sulfuration de la phase oxyde (figure 1.12). Cette transformation s'effectue en plusieurs étapes comme schématisé ci-dessous [29, 30].

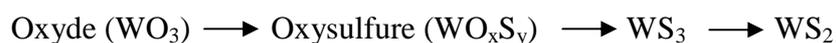


Figure 1.12 : Passage de la forme oxyde à la forme sulfure

Payen et al. [29] ont observé par spectroscopie Raman et pour des conditions douces de sulfuration ($227^\circ C$ pendant 10 min sous 10 % H_2S/H_2), des intermédiaires oxysulfures et WS_3 . Cependant, dans des conditions plus drastiques ($447^\circ C$ pendant 5 h sous 10 % H_2S/H_2), WS_2 est la seule espèce identifiée sur le catalyseur W/Al_2O_3 .

Ng et al. [31] proposent le schéma suivant (figure 1.13) pour le passage de l'oxyde à l'oxysulfure :

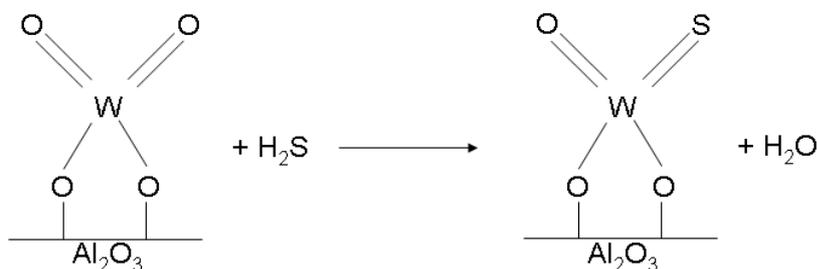


Figure 1.13 : Passage de la forme oxyde à la forme oxysulfure

L'équipe de Benitez [32] s'est intéressée à l'effet du fluor sur la taille des feuillettes de WS_2 d'un catalyseur W/Al_2O_3 . Elle rapporte une augmentation significative de la longueur des cristallites en présence d'une teneur de 2,5 % en masse d'ions fluorure (passage de 35 Å à 72 Å). L'empilement en couche est cependant peu affecté (passage de 1,6 à 2,2). Ce changement significatif de la longueur des particules de WS_2 serait dû à une faible interaction de la phase oxotungstate avec l'aluminium du support du fait de la présence d'ions fluorure en surface. En conséquence la sulfuration du tungstène serait facilitée. Le rôle du fluor serait ainsi d'affaiblir les interactions entre le support et la phase oxotungstate, d'améliorer le taux de sulfuration et d'augmenter la formation des sites actifs sulfurés. Sans fluor, la sulfuration des espèces oxotungstates paraît plus difficile. Une augmentation de l'activité en HDS du thiophène et HDN de la pyridine est observée en présence de 1 à 3 % en masse de fluor. Au-delà de cette teneur l'activité diminue. Ces résultats sont confortés par les travaux de Prins et al. [33].

III.4.2. Catalyseurs W sulfurés et promus par Ni

L'addition d'un promoteur permet d'améliorer les performances du catalyseur, probablement par interaction entre le tungstène de la phase sulfure et le promoteur. L'existence de cette interaction a été suggérée depuis de nombreuses années, mais sa nature n'est pas connue avec certitude [16].

Les cristallites de WS_2 seules sont peu actives en hydrogénation, de même que les cristallites de NiS seules, alors que l'association du promoteur Ni et du tungstène permet d'augmenter considérablement l'activité catalytique. Ce gain d'activité serait dû, d'après Ramirez et al. [21], à une amélioration de la réductibilité et par conséquent de la sulfuration,

conduisant à la formation de sites actifs. Une conclusion similaire est proposée par Kabe et al. [34].

III.4.2.1. Les différents modèles de feuillets

Dans le cas des catalyseurs promus, différents modèles, concernant la localisation des atomes de cobalt ou nickel, ont été discutés. Les modèles couramment retenus pour les catalyseurs de type CoMo sont les modèles de Delmon et le modèle de Topsoe. Il est admis que les modèles décrits pour les catalyseurs CoMo sont utilisables pour les catalyseurs NiW.

- Le modèle de synergie de contact, décrit par Delmon [35], considère que les phases Co_9S_8 et MoS_2 existent séparément à la surface du support. Le rôle promoteur du cobalt est expliqué par un effet de synergie à l'interface des deux types de cristallites (transfert électronique à la jonction $\text{Co}_9\text{S}_8 - \text{MoS}_2$).
- Le modèle du « Remote control » [35], ou contrôle à distance, est très proche du modèle de synergie de contact. Dans ce modèle, le dihydrogène se dissocie à la surface des cristallites de Co_9S_8 , puis les atomes d'hydrogène migrent sur MoS_2 .
- Le modèle de Tøpsøe [36], considère l'existence d'une phase mixte CoMoS où le cobalt serait en position de décoration des cristallites de MoS_2 , dans le même plan que les atomes de molybdène. C'est le modèle qui est actuellement le plus souvent retenu pour expliquer l'effet promoteur.

III.4.2.2. Genèse et nature de la phase sulfure

Durant ces dernières années, de nombreuses études ont été menées sur la genèse et la nature de la phase sulfure.

Reinhoudt et al. [37] observent, par microscopie électronique par transmission à haute résolution (HRTEM), trois types d'espèces, lors de la sulfuration d'un catalyseur $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

- des particules de diamètre d'environ 5 Å de sulfure de nickel contenant du tungstène.
- des particules nanométriques, dont le diamètre est compris entre 10 et 20 Å contenant du nickel et du tungstène. Ces espèces représentent les intermédiaires dans le processus de sulfuration.
- des feuillets de WS_2 d'une longueur comprise entre 20 et 30 Å où le nickel est présent sur les bords.

Les équipes de Reinhoudt [17] et Breysse [38] ont mené des travaux, par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), sur la genèse de la phase active du catalyseur NiW/Al₂O₃. Ils en tirent les conclusions suivantes :

- la sulfuration du nickel commence dès la température ambiante et est complète à 400°C. La sulfuration du tungstène est beaucoup plus difficile. Seulement 70 % de la quantité totale des atomes de tungstène sont dans un état +4 à 400°C, les 30 % restant étant dans un état d'oxydation plus élevé (+6) car le tungstène est en interaction forte avec le support (liaison W-O-Al),
- entre 400°C et 500°C, une partie des ponts W-O-Al est rompue et on atteint un taux de sulfuration du tungstène de 88 %,
- au-delà de 500°C, la proportion de tungstène sulfuré varie très faiblement.

Des études plus récentes effectuées, par les équipes de Van Der Meer [39] et Kelly [40], ont été réalisées sur un catalyseur NiW déposé sur silice-alumine.

D'après les travaux de Hensen et al. [39], réalisés par spectroscopie Mössbauer et d'absorption des rayons X (EXAFS), la sulfuration d'un catalyseur NiW supporté sur silice-alumine évolue avec la température de sulfuration comme illustré sur la figure 1.14.

Ces auteurs rapportent des conclusions nouvelles par rapport à l'étude effectuée par Reinhoudt et al. [17]. Si le nickel est facilement sulfuré à basse température, la phase WO₃ se sulfure cette fois progressivement en une phase oxysulfure WO_xS_y. Aucune phase WS₃ n'est détectée contrairement à ce qui est évoqué par Reinhoudt [30]. La sulfuration en WS₂ se produit à 300°C, en faible quantité (20 %), mais est clairement observée à 400°C (50 %). La phase tungstène est complètement sulfurée à 650°C. Des études plus récentes par spectroscopie Mössbauer et EXAFS ont été réalisées par Hensen et al. [41]. Elles concluent que la sulfuration sous une pression d'hydrogène de 15 bars permet d'obtenir exclusivement une phase WS₂ dès 400°C.

En suivant la genèse de la phase active par EXAFS, Kelly et al. [40] ont apporté un élément nouveau par rapport aux travaux de Hensen. Ils indiquent que le nickel se sulfure en NiS mais également en Ni₃S₂ pour une sulfuration effectuée à 410°C pendant 4 heures sous 10 % H₂S/H₂.

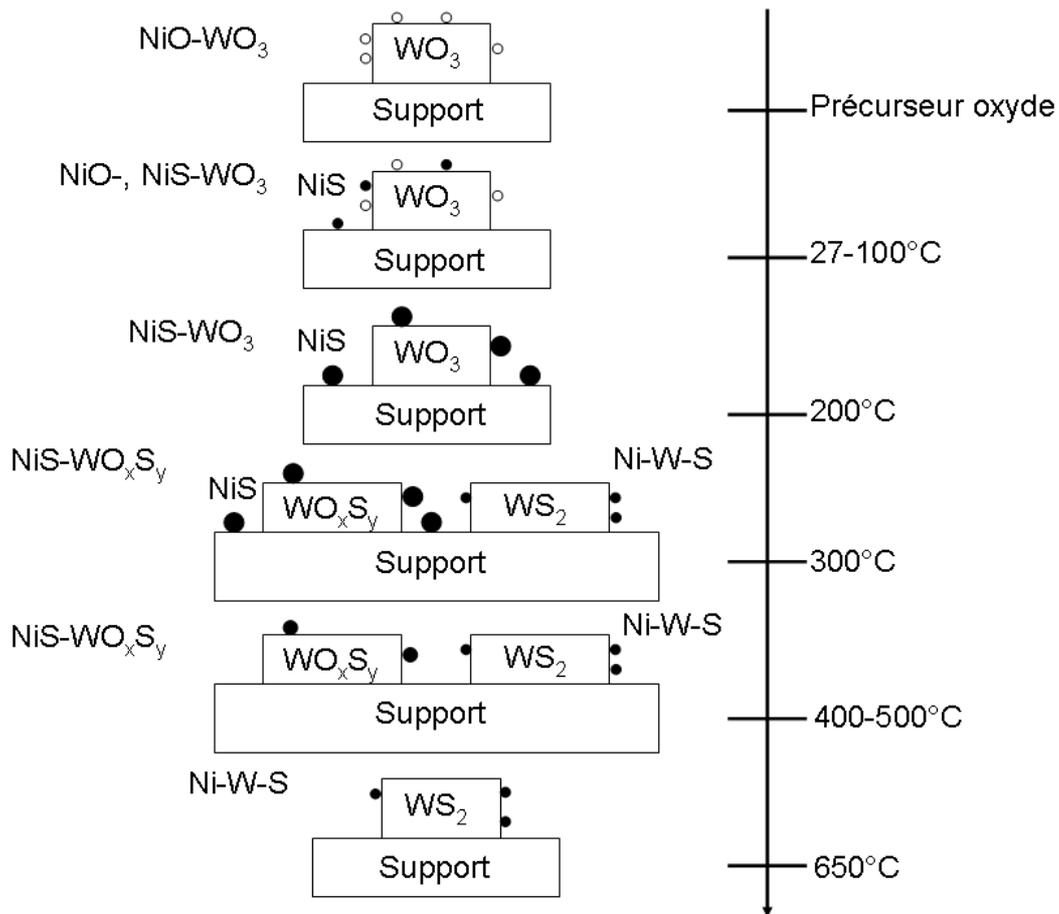


Figure 1.14 : Sulfuration du catalyseur NiW/SiAl d'après [39] (les cercles blancs représentent NiO et les cercles noirs représentent NiS)

III.4.2.3. Quels sont les paramètres susceptibles d'influencer la genèse de la phase active ?

III.4.2.3.1. Influence du support

Le support est un paramètre influençant la sulfuration du précurseur oxyde et, par conséquent, les performances catalytiques. Vissenberg et al. [42] se sont intéressés à la sulfuration des catalyseurs NiW supportés sur TiO₂ ou Al₂O₃. Ils prétendent qu'une faible interaction du tungstène sur TiO₂ conduit à une sulfuration facilitée du catalyseur comparé au catalyseur NiW/Al₂O₃, où le tungstène est en interaction forte avec l'aluminium (liaison W-O-Al).

Selon le type de réaction visée, le choix du support est essentiel. Vradman et al. [43] montrent que le catalyseur NiW/SiO₂ est aussi actif que le catalyseur NiW/Al₂O₃ en HDS du dibenzothiophène. En revanche, l'activité du catalyseur NiW/SiO₂ est 6 fois supérieure à celle du catalyseur NiW/Al₂O₃ en hydrogénation du toluène. De même, Van Der Meer et al. [44]

montrent que le catalyseur NiW/C est plus actif en HDS du thiophène que le catalyseur NiW/Al₂O₃.

Il est rapporté par ailleurs, que l'alumine présente une plus forte interaction avec les cations métalliques que des supports à base de silice, ce qui favoriserait, après calcination, une meilleure dispersion des espèces oxydes [17, 41, 45, 46]. Il est admis que les cations métalliques sont en moindre interaction avec la silice qu'avec l'alumine, en raison d'une densité et d'une réactivité des groupements OH plus faibles sur silice que sur alumine [45, 46]. Sur silice-alumine, il existerait une préférence des précurseurs de tungstène à s'adsorber sur la partie alumine du support mixte [39, 41]. Cette affinité des cations métalliques pour la partie alumine avait déjà été rapportée pour le molybdène [47].

III.4.2.3.2. Influence des températures de calcination et de sulfuration

Les températures de calcination et de sulfuration sont des paramètres importants. Les équipes de Reinhoudt [48] et de Coulier [45] ont suggéré que le taux de sulfuration du catalyseur NiW/Al₂O₃, qui conditionne l'activité ultérieure de ce dernier, était très dépendant des conditions de calcination et de sulfuration comme illustré sur la figure 1.15.

En effet, lorsque la calcination est effectuée à basse température (courbe bleue), le degré de sulfuration du tungstène évalué par sulfuration à température programmée (TPS) est bien plus important (70 %) comparé à celui d'une calcination effectuée à haute température (courbe rouge) (20 %).

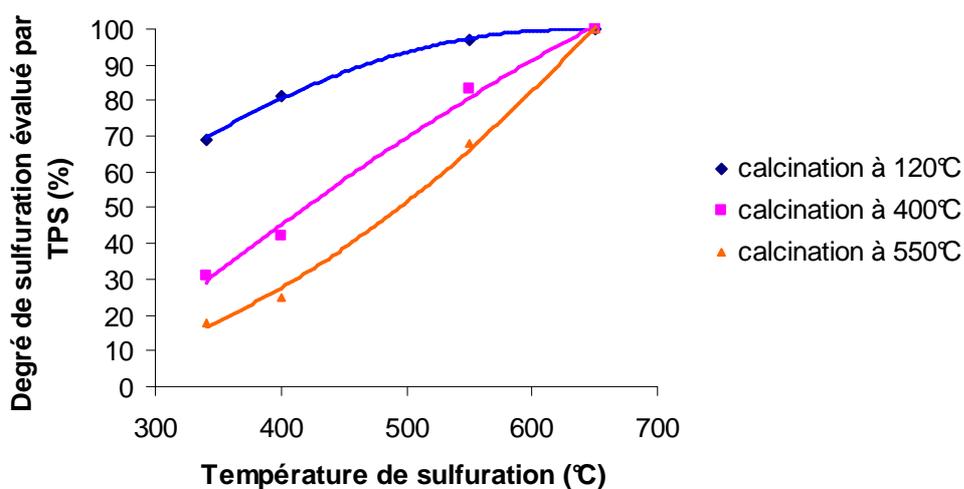


Figure 1.15 : Degré de sulfuration du tungstène en fonction de la température de sulfuration pour un catalyseur NiW/Al₂O₃ calciné à différentes températures - Graphique réalisé à partir des données de

Reinhoudt et al. [49]

Pour les catalyseurs sulfurés en-dessous de 400°C, il se formerait une phase, non caractérisée, appelée « Type 0 NiWS » (type I d'après Prins [33]) représentant des espèces NiS hautement dispersées en interaction avec une espèce oxysulfure. En revanche, après sulfuration au delà de 477°C la phase appelée « Type I NiWS » (type II d'après Prins [33]) présenterait des feuillets de WS₂ décorés par NiS. Les catalyseurs de type 0 seraient hautement sélectifs et actifs pour les produits hydrogénés dans l'HDS du dibenzothiophène en phase liquide. Cependant, l'activité de ces catalyseurs de type 0, pour l'HDS du thiophène en phase gaz, est faible. En revanche, les catalyseurs de type I présentent une haute activité dans l'HDS du thiophène en phase gaz mais une activité modérée et une haute sélectivité en HDS du dibenzothiophène.

Le tableau 1.3 récapitule l'ensemble des caractéristiques de ces deux types de phases :

	Type 0 NiWS	Type I NiWS
Type de phase	Clusters de NiS/WO _x S _y	Feuillets de NiS/WS ₂
Activité en HDS du thiophène	Basse	Haute
Activité en HDS du DBT	Haute	Bonne
Température de sulfuration	Basse	Haute

Tableau 1.3 : Caractéristiques des deux types de phases d'après [48]

III.4.2.3.3. Influence de l'utilisation d'agents chélatants

L'utilisation de ligands pour modifier la nature des solutions d'imprégnation a été largement étudiée ces dernières années [50, 51]. L'objectif de l'ajout d'agents chélatants est la sulfuration simultanée des métaux Ni et W (ou Co et Mo) dans la même gamme de température.

Coulier et al. [45] rapportent que l'emploi d'agents chélatants tel que l'acide 1,2-cyclohexane-1,2-diamine-N,N,N',N'-tétracétique (CyDTA) permet, lors de l'activation du précurseur oxyde, de retarder la sulfuration du promoteur (Ni ou Co) par rapport à celle du tungstène. Le promoteur (Ni ou Co) est sulfuré à une température où le tungstène est déjà partiellement sulfuré. Ainsi, une fois les atomes de nickel (ou de cobalt) libérés de l'agent chélatant, ils peuvent migrer sur les feuillets de WS₂ et former une phase active NiWS ou CoWS. Ces catalyseurs présentent alors une activité en HDS améliorée par rapport à celle des préparations sans agents complexants. Ces résultats sont corroborés par les travaux de Kishan

et al. [52] qui utilisent les acides nitrilotriacétique (NTA) ou éthylène diaminetétraacétique (EDTA) pour la préparation de catalyseurs NiW/SiO₂.

Par ailleurs, Prins et al. [33] indiquent que l'utilisation d'agents chélatants améliore l'activité catalytique sous certaines conditions dépendant en particulier du type et de la quantité d'agent chélatant utilisé. Ainsi, dans certains cas (catalyseur CoMo/Al₂O₃ par exemple), une quantité trop importante d'agents complexants (NTA ou EDTA) permet la complexation du molybdène, ce qui entraîne une diminution de l'activité catalytique due à une sulfuration moins importante du molybdène. Cependant, l'utilisation de CyDTA mène à une meilleure activité en HDS du thiophène quand on utilise le catalyseur CoMo/Al₂O₃. En effet, l'EDTA et le NTA complexent à la fois le cobalt et le molybdène tandis que CyDTA complexe uniquement le cobalt.

III.4.2.3.4. Influence de l'emploi d'agents dopants

III.4.2.3.4.1. Ajout de fluor

D'après Sun et al. [53], l'ajout de fluor affecte le processus de sulfuration et la composition finale du catalyseur sulfuré. La présence de fluor faciliterait la sulfuration du tungstène à basse température (inférieure à 200°C) dans le catalyseur NiW supporté. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Benitez sur les catalyseurs promus [54] ou non promus [32].

Sun et al. [55] ont ensuite étudié l'influence du fluor sur la taille et l'empilement des feuillets de WS₂ au sein des catalyseurs sulfurés W/Al₂O₃ et NiW/Al₂O₃. La présence de fluor favorise la formation des feuillets de WS₂ avec un haut empilement et réduit le nombre de feuillets de WS₂ inférieur à 20 Å.

III.4.2.3.4.2. Ajout de phosphore

Il a été rapporté que l'ajout de phosphore permettrait d'améliorer l'activité des catalyseurs. Le phosphore est habituellement ajouté dans la solution d'imprégnation sous forme d'acide orthophosphorique.

L'effet du phosphore sur les catalyseurs NiW/Al₂O₃ préparés par co-imprégnation a été étudié par Atanasova et al. [56, 57]. Une première imprégnation d'acide phosphorique sur le support aluminique permet de former, à la surface du support, une espèce AlPO₄. Cette première imprégnation est suivie de la co-imprégnation du nitrate de nickel et du métatungstate d'ammonium. Le phosphore modifie la dispersion de la phase active ; la taille des particules de WS₂ varie de 10 Å pour des catalyseurs NiW à 20-25 Å pour des catalyseurs

NiWP. Ce mode de préparation semble empêcher la formation d'espèces de type NiAl_2O_4 et $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, difficilement sulfurables. La présence de phosphore permet alors d'obtenir des catalyseurs présentant une meilleure activité en HDS du thiophène. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Prins et al. [33].

III.4.2.3.5. Influence de l'utilisation de précurseur soufré : exemple du tétrathiotungstate d'ammonium

Ces dernières années, le précurseur tétrathiotungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ (noté TTA) a été utilisé par comparaison au précurseur conventionnel métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ (noté MTA).

Ramirez et al. [58] ont utilisé ces deux types de précurseurs pour la préparation de catalyseurs NiW/ Al_2O_3 . Il apparaît que les catalyseurs préparés à base de TTA sont plus facilement sulfurés, en accord avec les travaux de Prins [33] et Sun [53]. Dans cette étude, ces catalyseurs ne sont pas calcinés en accord avec les études qui montrent qu'une calcination effectuée à haute température affecte la sulfuration du tungstène qui devient plus difficile [49]. L'utilisation du précurseur TTA simplifie la préparation du catalyseur mais, elle permet surtout une meilleure sulfuration du tungstène, comme illustré dans le tableau 1.4. Une étude par TPS indique que le catalyseur Ni-TTA se sulfure en phase WS_2 et WS_3 contrairement aux catalyseurs Ni-MTA où subsiste une phase WO_3 .

Sulfuration à 400°C/4 h (10 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$)	WO_3 (%)	WS_3 (%)	WS_2 (%)
Ni-MTA/ Al_2O_3 (Calcination à 500°C/4 h)	47	3	50
Ni-TTA/ Al_2O_3 (non calciné)	0	28	72

Tableau 1.4 : Composition des catalyseurs NiW/ Al_2O_3 après sulfuration à 400°C d'après [53]

Sun et al. [59] rapportent également que l'utilisation de tétrathiotungstate d'ammonium pour l'HDN de l'ortho-toluidine conduit à une meilleure activité que le précurseur conventionnel à base de métatungstate d'ammonium.

IV. Utilisation d'hétéropolyanions pour la préparation de catalyseurs

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la préparation de catalyseurs NiW/SiAl à partir de nouvelles espèces hétéropolyanioniques. C'est le sujet de la dernière partie de cette étude bibliographique.

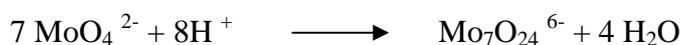
IV.1. Que sont les hétéropolyanions ?

Les hétéropolyanions (HPA) constituent une classe de composés particuliers par la diversité de leurs structures moléculaires et de leur réactivité. Ils sont utilisés en catalyse, biologie, médecine, science des matériaux et géochimie.

La chimie des polyanions se situe à la jonction entre la chimie de coordination traditionnelle et la chimie du solide. Les hétéropolyanions peuvent être préparés dans une large gamme de composition et de structure. Les membres les plus étudiés de cette famille sont les HPA à structure dite de Keggin, du fait de leur plus grande stabilité et de leur facilité de préparation. La capacité de ces composés à jouer à la fois le rôle de catalyseur acide et de catalyseur redox a incité les chercheurs à concentrer leurs efforts sur ce sujet, ce qui a entraîné une inflation de publications et de brevets depuis 10 ans.

IV.1.1. Définition

Les isopolyanions, notés $M_kO_y^{t-}$, sont obtenus par condensation d'oxoanions MO_4^{n-} , où M est souvent un atome métallique (Mo, W ou V). La condensation se produit par acidification de la solution avec élimination de molécules d'eau et création de ponts oxo entre les atomes métalliques. Par exemple, l'anion molybdate MoO_4^{2-} peut se condenser en solution aqueuse selon la réaction:



En présence d'un autre oxoanion XO_4^{p-} , où X est un atome différent de M, très souvent non métallique (tel que X=B, Si, P, As, Ge...), les atomes métalliques s'associent autour de cet oxoanion et la polycondensation conduit alors à une espèce mixte appelée hétéropolyanion et notée $X_xM_kO_y^{z-}$.

On peut ainsi obtenir l'ion 12-molybdophosphate (3-), 12-tungstophosphate (3-) ou encore l'ion 12-tungstosilicate (4-) [60-62] :



Les isopolyanions et les hétéropolyanions sont une sous catégorie d'espèces appelées polyoxométallates. La structure de ces espèces peut être décrite comme un assemblage de polyèdres de coordination par mise en commun d'un ou plusieurs ligands oxo, ou hydroxo.

IV.1.2. Diversité des structures hétéropolyanioniques

Il existe diverses structures d'hétéropolyanions [61, 62], mais les plus couramment utilisées sont :

- La structure $[XM_{12}O_{40}]$ (dite de Keggin),
- La structure $[X_2M_{18}O_{62}]$ (dite de Dawson),
- La structure $[XM_6O_{24}]$ (dite d'Anderson).

IV.1.2.1. La structure de type Keggin

Nous nous intéresserons plus particulièrement à la structure de Keggin car c'est cette structure qui est au cœur de la thèse.

IV.1.2.1.1. L'hétéropolyanion

C'est l'hétéropolyanion le plus couramment utilisé en catalyse. Il présente un rapport M/X égal à 12 et une structure dite de « Keggin » [63].

Cet hétéropolyanion est constitué d'arrangements d'octaèdres MO_6 autour du tétraèdre XO_4 et pour un même rapport M/X, plusieurs arrangements sont possibles. Ainsi, plusieurs isomères (α , β) peuvent être isolés selon les conditions de synthèse et distingués par leurs caractéristiques spectroscopiques différentes.

L'hétéropolyanion de type Keggin $XM_{12}O_{40}^{n-}$ (figure 1.16) est constitué d'un tétraèdre régulier XO_4 , entouré de 12 octaèdres MO_6 qui s'associent par mise en commun d'arêtes pour former des groupements trimétalliques M_3O_{13} . Ces groupements sont reliés entre eux par leurs sommets. Dans cette structure, les atomes d'oxygène ne sont pas équivalents et on distingue 4 types d'atomes différents :

- 4 atomes d'oxygène, notés O_a , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène, notés O_b , communs aux octaèdres de 2 groupements M_3O_{13} différents,
- 12 atomes d'oxygène, notés O_c , communs aux octaèdres d'un même groupement M_3O_{13} ,
- 12 atomes d'oxygène, notés O_d , reliés à un seul atome métallique M.

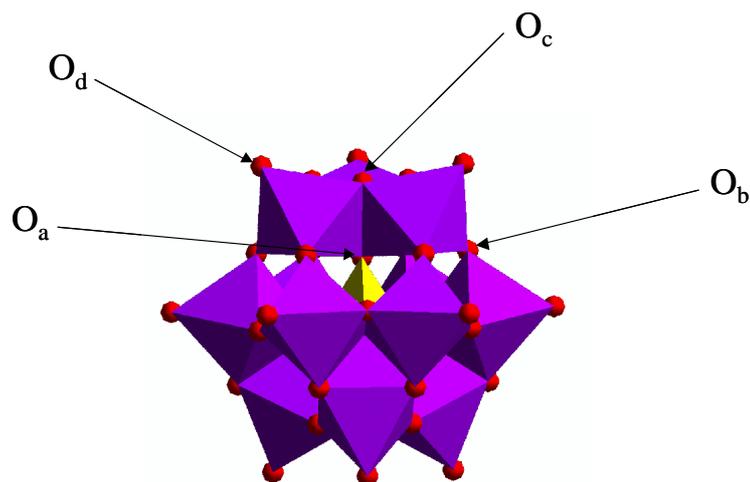


Figure 1.16 : Hétéropolyanion de type Keggin

IV.1.2.1.2. Le réseau cristallin

La structure moléculaire de l'hétéropolyanion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{n-}}$ décrite précédemment est souvent appelée abusivement « structure primaire ». A l'état solide, ces ions forment avec leur contre-cation un réseau cristallin, dont la symétrie est fonction de l'hydratation du solide et de la nature du contre-cation. Ce réseau est parfois appelé « structure secondaire » [64]. Si le cation est l'ion oxonium H_5O_2^+ , le solide est appelé hétéropolyacide.

A 4°C, les hétéropolyacides cristallisent sous forme d'hydrates contenant 29 ou 31 molécules d'eau mais ces composés s'effleurissent rapidement à température ambiante pour former un hydrate à 13 molécules d'eau, plus stable.

Les protons de l'hétéropolyacide $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ sont liés à certaines de ces molécules d'eau de façon à former les ions $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$. Comme exemple, on peut citer la structure de l'acide phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 6\text{H}_2\text{O}$ [$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}, 3\text{H}_5\text{O}_2^+$] résolue par Brown et al. [65].

Lorsque l'on substitue partiellement les protons de l'hétéropolyacide par un cation de petite taille et de polarité voisine (exemple : le sodium), la structure du sel obtenu est similaire à celle de l'acide [66] et souvent de symétrie triclinique. Ce n'est plus le cas lorsque le cation est de taille plus volumineuse et moins polarisant (exemple : ammonium, potassium, césium) ; le réseau cubique est alors compact et le solide anhydre. Dans le sel $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, les ions césium occupent les sites des ions dioxonium $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$ de l'hexahydrate $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}, 6\text{H}_2\text{O}$.

IV.1.2.2. Structure de Keggin lacunaire et dérivés substitués

Une structure dérivée est la structure de Keggin dite « lacunaire » ou à « structure ouverte » (figure 1.17). Elle correspond à la structure de Keggin dans laquelle un ou plusieurs sites occupés préalablement par le molybdène ou le tungstène sont rendus vacants. Les séries correspondent à un rapport M/X de 11 [67] ou 9 [67, 68], obtenues par enlèvement d'un ou trois atomes métalliques d'un même groupement ou de groupements M_3O_{13} différents. Ces composés lacunaires peuvent être synthétisés directement à partir d'une composition stoechiométrique des réactifs dans un milieu d'acidité approprié, ou à partir des hétéropolyanions saturés par dégradation partielle en milieu alcalin (cas de la série M/X=11). Selon le pH du milieu, on obtient des hétéropolyanions mono ou plurivacants et des passages d'une forme à l'autre deviennent possibles.

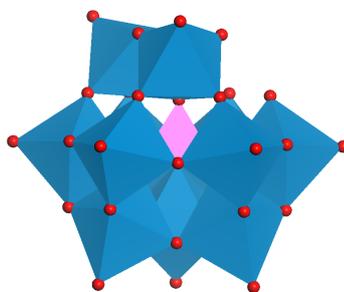


Figure 1.17 : Hétéropolyanion de type Keggin lacunaire

On distingue également les dérivés substitués (figure 1.18) dans lesquels un ou plusieurs atomes métalliques (Mo, W...) de la structure dodécacondensée sont remplacés par des atomes différents. La substitution peut avoir lieu avec un élément dont le nombre d'oxydation est très inférieur à celui de l'atome métallique remplacé (cas du cobalt, nickel, fer,...) [62, 67], ou par un élément de propriétés voisines de celles de l'atome remplacé, comme pour l'atome de vanadium dans le cas de l'acide $H_4PMo_{11}VO_{40}$ [69].

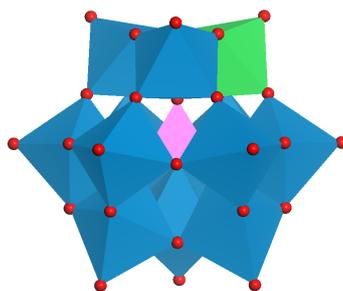


Figure 1.18 : Hétéropolyanion substitué

IV.1.3. Propriétés des hétéropolyanions de type Keggin

IV.1.3.1. Propriétés acido-basiques

Les hétéropolyacides à structure de Keggin sont des acides forts en solution aqueuse [61, 62]. L'acidité de ces hétéropolyacides est une acidité de Brønsted. A l'état solide, ils semblent plus forts que d'autres acides solides comme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ ou les zéolithes HX et HY [70]. En solution, la dissociation est souvent complète en milieu aqueux et partielle en milieux non aqueux [67].

Les propriétés acides dépendent des éléments constitutifs du polyanion et sont liées à la charge totale de l'ion. La force diminuerait selon l'ordre suivant : $\text{P}^{\text{V}} > \text{Si}^{\text{IV}}$ [71] et $\text{W}^{\text{VI}} > \text{Mo}^{\text{VI}} > \text{V}^{\text{V}}$ [72]. Ces classements réalisés en solution sont fortement dépendants du solvant, et rendent difficilement compte des classements à l'état solide.

IV.1.3.2. Propriétés oxydo-réductrices

En solution, de nombreux hétéropolyanions peuvent participer à des échanges d'électrons en plusieurs étapes réversibles, mono, bi ou polyélectroniques.

La réduction des hétéropolyanions en solution a ainsi été largement étudiée à l'aide des méthodes électrochimiques et notamment par la polarographie [62, 67]. Réalisée sur électrode à goutte de mercure dans le cas des hétéropolytungstates ou sur électrode tournante de platine (ou carbone vitreux) dans le cas des hétéropoly-molybdates, elle permet l'observation des vagues de réduction ou d'oxydation (courbes intensité-potentiel), qui correspondent aux différents échanges électroniques.

Les propriétés redox des hétéropolyanions dépendent à la fois de la nature des atomes métalliques (Mo, W...) et de l'atome central (P, Si...). Ainsi le potentiel redox est influencé par la charge de l'hétéropolyanion, qui varie en fonction de l'atome central. Plus l'ion est chargé négativement, plus les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ sont faibles et moins l'ion est réductible. Ainsi $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ est moins réductible que $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. D'autre part, le potentiel d'oxydo-réduction décroît dans l'ordre suivant : $\text{V} > \text{Mo} > \text{W}$ [62] ; le vanadium est donc le métal le plus réductible.

A l'état réduit, les hétéropolycomposés se colorent souvent en bleu foncé. Ils sont souvent désignés dans la littérature anglo-saxonne par le terme « heteropoly blues ».

IV.1.3.3. Stabilité thermodynamique des hétéropolyanions en solution

Les hétéropolyanions à structure de Keggin sont stables à pH acide : l'acide phosphotungstique et l'acide silicotungstique, par exemple, sont stables respectivement jusqu'à pH 2 et 4,5. A des pH plus élevés, il y a dégradation du polyanion respectivement en ions $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ stables jusque pH 7 et 8 [61]. La stabilité des composés varie avec la nature de l'atome central et décroît selon l'ordre suivant [73] : $Si \cong Ge > P \gg As$. Les hétéropolyanions réduits sont stables à des pH plus élevés que les composés non réduits correspondants. En effet, leur charge négative plus grande augmente leur basicité et limite leur hydrolyse. Ils sont en revanche souvent moins stables en milieu acide.

IV.1.3.4. Stabilité thermique des hétéropolyanions massiques

La stabilité thermique est un paramètre qui varie beaucoup d'un HPA à un autre selon le type de contre-ion, la structure, le nombre et la nature des éléments constitutifs. Ce paramètre est le plus souvent évalué à partir des analyses thermiques.

Les hétéropolyacides sont des composés fortement hydratés. Sous l'effet d'une augmentation de température, deux types de molécules d'eau peuvent être éliminées.

- L'eau de cristallisation qui est de l'eau d'hydratation, assez peu liée.
- L'eau de constitution qui résulte de la combinaison des atomes d'oxygène du polyanion avec les protons dans le composé anhydre.

L'eau de cristallisation est éliminée dans un domaine de température variant de 30 à 200°C selon les hydrates. Le composé obtenu est alors anhydre. Il perd ensuite son eau de constitution lors d'un traitement thermique à plus haute température (entre 200 et 450°C). Au-delà de 450°C, il y a alors décomposition de la structure et formation d'oxydes comme WO_3 , P_2O_5 , SiO_2 [74].

IV.2. Catalyseurs à base d'hétéropolyanions

IV.2.1. Catalyseurs à structure de type Keggin

Griboval et al. [75-78] ont préparé des précurseurs oxydes à partir d'HPA à structure de type Keggin. Ils ont synthétisé les sels de cobalt de ces ions, ce qui permet d'introduire les éléments Mo, Co et P au sein d'une même entité cristalline, évitant de plus la présence de contre-ions tels que NO_3^- et NH_4^+ . L'absence de contre-ions permet d'accroître l'interaction entre le cobalt et la phase oxomolybdate. Les polyanions utilisés sont $Co_{3/2}PMo_{12}O_{40}$ et le sel réduit $Co_{7/2}PMo_{12}O_{40}$. Les rapports Co/Mo et P/Mo sont fixés par la stœchiométrie du sel. Le

sel non réduit $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est décomposé lors de l'imprégnation sur l'alumine, du fait de « l'effet tampon » du support, alors que le sel réduit $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est préservé lors de l'imprégnation. En accord avec la stabilité des espèces selon le pH, l'anion non réduit $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ n'est stable qu'en milieu acide ($\text{pH} < 3$), alors que l'HPA réduit $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$ le demeure jusqu'à un pH voisin de 7. La stabilité de l'ion à différents pH permet sa préservation lors de l'imprégnation. L'HPA réduit conserve donc sa structure jusqu'à l'étape de séchage du précurseur oxyde, et conduit à l'obtention de catalyseurs plus actifs en HDS du thiophène. Cette amélioration de l'activité a été attribuée à la nature différente de l'entité oxomolybdate déposée mais également à l'absence d'autres contre-ions. Ainsi, les auteurs considèrent que ces préparations permettent d'améliorer la décoration des pavés de MoS_2 par le cobalt grâce à une meilleure interaction entre le cobalt et la phase oxomolybdate supportée, aux différents stades de préparation du précurseur oxyde.

Shafi et al. [79] ont étudié les performances d'un catalyseur à structure de type Keggin pour l'HDS du dibenzothiophène. Pour cela, ils utilisent le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur silice (26 % en masse de WO_3) en comparaison au catalyseur conventionnel $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,3 % CoO et 9,8 % MoO_3 en masse d'oxyde). Le catalyseur préparé à partir du polyanion est aussi actif que le catalyseur CoMo .

En HDS du thiophène, Palcheva et al. [80, 81] utilisent le catalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en présence de nickel déposé sur alumine. De nombreuses espèces sont présentes sur le support : $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ et $\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}^{5-}$. L'activité catalytique est plus performante lorsque la quantité de nickel au sein du catalyseur est plus importante (rapport $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ variant entre 0 et 0,41). Les résultats XPS permettent de déduire la présence des phases WO_xS_y , NiS_x et NiWS après sulfuration à 400°C pendant 1 heure.

Ce même hétéropolyanion a été utilisé dans diverses réactions telles que l'isomérisation [82-84], l'alkylation [85, 86] et la trans-t-butylation [87].

IV.2.2. Catalyseurs à structure de type Anderson

Les phases de type structure d'Anderson ont été utilisées en hydrodésulfuration plutôt qu'en hydrogénation et hydrodénitrogénéation.

Maitra et Cant [88] ont été les premiers à préparer et tester des catalyseurs à base d'HPA : $(\text{NH}_4)_4[\text{NiW}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]5\text{H}_2\text{O}$ (NiW_6) et $(\text{NH}_4)_8[\text{Co}_2\text{W}_{11}\text{O}_{40}\text{H}_2]13\text{H}_2\text{O}$ (Co_2W_{11}) en hydrodésulfuration HDS, en hydrogénation HYD et en hydrodénitrogénéation HDN. Les catalyseurs conventionnels NiW et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont également testés à titre de comparaison. La teneur en Co, Ni et W varie pour chacun des catalyseurs synthétisés. Les performances

obtenues avec les catalyseurs conventionnels sont faibles comparées à celles des catalyseurs synthétisés via les HPA, en dépit d'un rapport Ni/W et Ni/Mo plus élevé pour les catalyseurs conventionnels. Les auteurs expliquent que l'utilisation de catalyseurs à base d'HPA favorise l'interaction promoteur-métal en les plaçant dans la même entité cristalline. De bons résultats sont obtenus pour l'HDS et l'HYD. En revanche, pour l'HDN, les résultats sont faibles puisque les rapports atomiques Ni/W ou Co/W sont de l'ordre de 0,06 à 0,1 contre 0,5 à 1 pour obtenir une activité optimale.

Cabello et al. [89] ont employé un catalyseur $(\text{NH}_4)_3\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$ déposé sur alumine et l'ont comparé au catalyseur CoMo sur alumine préparé par la méthode conventionnelle. L'imprégnation de l'alumine a été réalisée avec un excès de solution du sel d'Anderson suivie d'une séparation des phases par centrifugation. Le catalyseur n'a pas été calciné mais simplement activé par sulfuration in situ, en dépit de la présence des contre-ions ammonium. La suppression de l'étape de calcination simplifie la procédure de préparation du catalyseur tout en évitant la formation du spinelle inactif CoAl_2O_4 . L'activité en HDS du thiophène du catalyseur à base d'HPA est comparable à celle du catalyseur conventionnel ayant la même teneur en Mo mais des teneurs en Co beaucoup plus élevées.

Des études similaires ont été réalisées par Martin et al. [90-93]. Différents hétéropolycomposés (HPC) ont été synthétisés : $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]$, et $(\text{NH}_4)_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ et les sels de cobalt correspondants. Ces sels sont ensuite déposés sur alumine.

L'ensemble des résultats obtenus lors des tests d'HDS du thiophène pour différents catalyseurs à teneur variable en molybdène et dont le rapport Co/Mo vaut 0,5 montre que :

- pour des teneurs en molybdène inférieures à 10 % en masse de MoO_3 , un gain d'activité de 17 % entre les catalyseurs conventionnels et ceux à base d'HPC est observé. De plus, quel que soit le précurseur utilisé, l'activité augmente avec la teneur en Mo. Un meilleur effet promoteur du cobalt dans le cas des catalyseurs à base d'HPC est mis en évidence.
- pour des teneurs en Mo comprises entre 10 et 13 % en masse de MoO_3 , la conversion des catalyseurs conventionnels chute, alors que celle des catalyseurs à base d'HPC continue à croître quasi linéairement avec la teneur en Mo. Les préparations à base d'HPC conduisent, en plus d'un effet promoteur du cobalt, à une meilleure dispersion du Mo.
- pour les fortes teneurs en MoO_3 (au delà de 13 % en masse), la conversion diminue pour les deux types de solides. Dans le cas des catalyseurs

conventionnels, cette baisse d'activité s'explique par une mauvaise dispersion. En revanche, pour les catalyseurs à base d'HPC, à une teneur de l'ordre de 15 % en masse de MoO_3 , on se trouve en limite de solubilité de l'HPC et une précipitation peut avoir lieu dans les pores de l'alumine.

Mazurelle et al. [94] ont repris cette étude en déposant le sel $\text{Co}_3[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ sur différents supports : (Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2). Ces catalyseurs sont comparés aux catalyseurs préparés de manière conventionnelle (heptamolybdate d'ammonium et nitrate de cobalt) et au catalyseur préparé à partir d'une solution de sel de cobalt de l'anion $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$. Ils concluent que les meilleures performances catalytiques sont obtenues sur alumine et avec l'utilisation du sel $\text{Co}_3[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ comme reporté précédemment par Martin et al. Les conversions obtenues sur titane et zircone sont plus faibles mais le catalyseur à base du sel $\text{Co}_3[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$ reste le plus performant. En effet, cet HPC où Co et Mo sont dans la même entité permet d'avoir le meilleur effet de promotion par les atomes de cobalt.

IV.2.3. Conclusion

La littérature rapporte de très nombreuses formulations de catalyseurs à base d'HPA pour l'hydrotraitement mais également pour un certain nombre d'autres réactions (isomérisation, alkylation...). Ce sont en général des structures de type Keggin ou Anderson à base de Mo-Co ou W-Ni. Ainsi la plupart de ces travaux indiquent que les solides préparés à partir d'hétéropolyanions supportés sont actifs et peuvent même se révéler plus performants que leurs homologues préparés de manière conventionnelle.

Les HPA apparaissent ainsi intéressants pour la préparation des catalyseurs d'hydrocraquage puisque, comme reporté dans la littérature, il serait possible de favoriser l'interaction promoteur-métal (dans notre cas Ni-W) en les plaçant dans une même entité cristalline. Par ailleurs, ils sont relativement solubles, conservent leur structure en solution suffisamment concentrée, et ont un rapport métallique Ni/W bien défini.

V. Objectifs de la thèse

A l'examen de la littérature il est apparu que, dans le domaine des catalyseurs d'hydrocraquage, la recherche principalement axée sur la fonction acide, a permis le développement de supports d'acidité variable et contrôlable. Cependant, l'optimisation de la préparation de la phase active hydrogénante ainsi que l'optimisation des catalyseurs bifonctionnels a été peu étudiée.

Compte-tenu des travaux antérieurs, il semble nécessaire d'adopter une nouvelle approche en portant notamment une attention particulière aux toutes premières étapes de préparation des catalyseurs. Des voies de préparation alternatives via des hétéropolycomposés existent et ont montré un fort potentiel en hydrotraitement [78, 88, 89, 93, 94].

L'objectif de cette thèse porte sur la synthèse de nouveaux hétéropolytungstates où le nickel est intimement lié à la structure pour la préparation des solutions d'imprégnation, à l'étude de leur dépôt sur le support silice-alumine et à la compréhension de la genèse de la phase active.

L'emploi des sels de nickel de ces hétéropolyanions permettra d'éviter la présence d'ions étrangers (NH_4^+ , NO_3^-) dans la solution d'imprégnation. En effet, la présence d'ions ammonium est reconnue pour être à l'origine de la limite de bonne dispersion des espèces, à haute teneur en métaux, au moins dans les catalyseurs à base de molybdène supportés sur alumine [90]. L'utilisation de ces composés, où le nickel et le tungstène sont placés dans la même entité cristalline, permettra de montrer si cette proximité est conservée lors du dépôt et si elle conduit à des catalyseurs plus actifs que les catalyseurs préparés de manière conventionnelle à base de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel.

Références bibliographiques du Chapitre 1

- [1] Leprince P. ; « Le raffinage du pétrole-Procédés de transformation », Ed. Technip, Tome 3, 1998
- [2] Marcilly C. ; « Catalyse acido-basique-Application au raffinage et à la pétrochimie », Ed. Technip, Vol. 2, 2003
- [3] Kijenski J., Baiker A. ; Catal. Today 5 (1), 1-119, 1989
- [4] Marcilly C. ; « Catalyse acido-basique-Application au raffinage et à la pétrochimie », Ed. Technip, Vol. 1, 2003
- [5] Sinhamahapatra P.K., Sharma D.K., Mehrotra R.P. ; J. Appl. Chem. Biotechnol., 28, 740, 1978
- [6] Ward J. W., Hansford R. C. ; Journal of Catalysis 13, 154-160, 1969
- [7] Rajagopal S., Marzari J. A., Miranda R. ; Journal of Catalysis 151, 192-203, 1995
- [8] Ocelli M. L., Biz S., Auroux A., Iyer P. S. ; Applied Catalysis A : General 179, 117-129, 1999
- [9] Thèse de Crépeau G., Université de Caen, 2002
- [10] Knozinger H., Noweck K., Meyer A., Glockler R., Schubert U., Daniell W. ; Applied Catalysis A : General 196, 247-260, 2000
- [11] Crépeau G., Montouillout V., Vimont A., Mariey L., Cseri T., Maugé F. ; J. Phys. Chem. B, 110, 15172-15185, 2006
- [12] Chen T.H., Houthoofd K., Grobet P.J. ; Microporous and Mesoporous Materials, 86, 31-37, 2005
- [13] Welsha L.B., Gilson G.P., Gattuso M.J. ; Applied Catalysis, 15, 327-331, 1985
- [14] Karakonstantis L., Bourikas K., Lycourghiotis A. ; Journal of Catalysis 162, 295-305, 1996
- [15] Karakonstantis L., Matralis H., Kordulis C., Lycourghiotis A. ; Journal of Catalysis 162, 306-319, 1996
- [16] Ouafi D., Mauge F., Payen E., Grimblot J. ; Catalysis Today 4, 23-37, 1988
- [17] Reinhoudt H. R., Crezee E., Van Langeveld A. D., Kooyman P. J., Van Veen J. A. R., Moulijn J. A. ; Journal of Catalysis 196, 315-329, 2000
- [18] Mangnus P. J., Bos A., Moulijn J. A. ; Journal of Catalysis 146, 437-448, 1994
- [19] Scheffer B., Molhoeck P., Moulijn J. A. ; Appl. Catal 46, 11-30, 1989
- [20] Thèse de Roussel Martial, Université de Poitiers, 2002
- [21] Ramirez J., Gutiérrez-Alejandre A. ; Catalysis Today 43, 123-133, 1998

- [22] Duchet J.-C., Lavalley J.-C., Ouafi D. ; *Catalysis Today* 4, 97-116, 1988
- [23] Koranyi T. I., Dobrovolszky M., Koltai T. ; *Fuel Processing Technology* 61, 55-71, 1999
- [24] Voorhoeve R. J. H., Stuijver J. C. M. ; *Journal of Catalysis* 23, 243-252, 1971
- [25] Chianelli R.R., Daage M. ; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 50, 1, 1989
- [26] Eijbouts S., Heineman J.L., Eljerman H.W. ; *Appl. Catal.*, 105, 69, 1993
- [27] Toulhoat H., Kasztelan S. ; *Proc. 9th Int. Congress Catalysis, Ottawa, I*, 152, 1988
- [28] Lauritsen J.V., Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B.S., Topsøe H., Besenbacher F. ; *J. Catal.*, 197, 1, 2001
- [29] Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J. P. ; *Catalysis Today* 4, 57-70, 1988
- [30] Reinhoudt H. R., Van der Meer Y., Van der Kraan A. M., Van Langeveld A. D., Moulijn J. A. ; *Fuel Processing Technology* 61, 43-54, 1999
- [31] Ng K.T., Hercules D.M. ; *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 80, No. 19, 1976
- [32] Benitez A., Ramirez J., Vazquez A., Acosta D. and Lopez Agudo A. ; *Applied Catalysis A : General* 133, 103-119, 1995
- [33] Prins R., Nicosia D., Sun M. ; *Catalysis Today* 86, 173-189, 2003
- [34] Kabe T., Qian W., Funato A., Okoshi Y., Ishihara A. ; *Phys. Chem.*, 1, 921-927, 1999
- [35] Hagenbach G., Courty P., Delmon B. ; *J. Catal.*, 31, 264, 1973
- [36] Wivel C., Candia R., Clausen B.S., Morup S., Topsoe H. ; *J. Catal.*, 68, 453, 1981
- [37] Reinhoudt H. R., Van Langeveld A. D., Kooyman P. J. ; *Journal of Catalysis* 179, 443-450, 1998
- [38] Breyse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R. ; *Catalysis Today* 4, 39-55, 1988
- [39] Van der Meer Y., Hensen E. J. M., Van Veen J. A. R., Van der Kraan A.M. ; *Journal of Catalysis* 228, 433-446, 2004
- [40] Kelly S.D., Yang N., Mickelson G.E., Greenlay N., Karapetrova E., Sinkler W., Bare S.R. ; *Journal of Catalysis*, 263, 16-33, 2009
- [41] Hensen E. J. M., Van der Meer Y., Van Veen J. A. R., Niemantsverdriet J. W. ; *Applied Catalysis A : General* 322, 16-32, 2007
- [42] Vissenberg M. J., Van Der Meer Y., Hensen E. J. M., De Beer V. H. J., Van Der Kraan A. M., Van Santen R. A., Van Veen J. A. R. ; *Journal of Catalysis* 198, 151-163, 2001
- [43] Vradman L., Landau M. V., Herskowitz M. ; *Fuel* 82, 633-639, 2003
- [44] Van Der Meer Y., Vissenberg M. J., De Beer V. H. J., Van Veen J. A. R., Van Der Kraan A. M. ; *Hyperfine Interactions* 139/140, 51-57, 2002
- [45] Coulier L., Kishan G., Van Veen J. A. R., Niemantsverdriet J. W. ; *Journal Phys. Chem. B*, 106, 5897-5906, 2002

- [46] Kim D.S., Ostromecki M., Wach I.E. ; J. Mol. Catal. A : Chemical 106, 93-102, 1996
- [47] Vissenberg M.J., Joosten L.J.M., Heffels M.M.E.H., Van Welsenens A.J., De Beer V.H.J., Van Santen R.A., Van Veen J.A.R. ; J. Phys. Chem. B, 104, 8456, 2000
- [48] Reinhoudt H. R., Troost R., Van Langeveld A. D., Van Veen J. A. R., Sie S. T., Moulijn J. A. ; Journal of Catalysis 203, 509-515, 2001
- [49] Reinhoudt H.R., Van Langeveld A.D., Kooyman P.J., Stockmann R.M., Prins R., Zandbergen H.W., Moulijn J.A. ; J. Catal., 179, 243-250, 2008
- [50] Frizi N., Blanchard P., Payen E., Baranek P., Lancelot C., Rebeilleau M., Dupuy C., Dath J.P. ; Catal. Today 130, 32-40, 2008
- [51] Frizi N., Blanchard P., Payen E., Baranek P., Rebeilleau M., Dupuy C., Dath J.P. ; Catal. Today 130, 272-282, 2008
- [52] Kishan G., Coulier L., De Beer V. H. J., Van Veen J. A. R., Niemantsverdriet J. W. ; Journal of Catalysis 196, 180-189, 2000
- [53] Sun M., Burgi T., Cattaneo R., Van Langeveld D., Prins R. ; Journal of Catalysis 201, 258-269, 2001
- [54] Benitez A., Ramirez J., Fierro J. L. G., Lopez Agudo A. ; Applied Catalysis A : General 144, 343-364, 1996
- [55] Sun M., Kooyman P. J., Prins R. ; Journal of Catalysis 206, 368-375, 2002
- [56] Atanasova P., Tabakova T., Vladov C., Lopez Agudo A. ; Applied Catalysis A : General 161, 105-119, 1997
- [57] Atanasova P., Halachev T. ; Applied Catalysis A : General 108, 123-139, 1994
- [58] Ramirez J., Castillo P., Benitez A., Vazquez A., Acosta D., Lopez-Agudo A. ; Journal of Catalysis 158, 181-192, 1996
- [59] Sun M., Bussell M. E., Prins R. ; Applied Catalysis A : General 216, 103-115, 2001
- [60] Pope M. T., Müller A. ; Angew. Chem. Ed. Engl. 30, 34-48, 1991
- [61] Souchay P., Polyanions et polycations, Gauthier Villars, 1963
- [62] Pope M. T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, 1983
- [63] Keggin J. F. ; Proc. Roy. Soc., 144, 175, 1934
- [64] Okuhara T., Mizuno N., Misono M., Advances in Catalysis, 41, 119, 1994
- [65] Brown G. M., Noe-Spirlet M. R., Busing W. R., Levy H. A., Acta Cryst., B33, 1038, 1977
- [66] Rabia C., Bettahar M. M., Launay S., Hervé G., Fournier M., J. Chim. Phys., 92, 1442, 1995
- [67] Souchay P., ions minéraux condensés, Masson, 1969

- [68] Strandberg R., *Acta Chem. Scand.*, 28(2), 217, 1974
- [69] Courtin P. ; *Rev. Chim. Min.*, 8, 75, 1971
- [70] Misono M., Mizuno N., Katamura K., Kasai A., Konishi Y., Sakata K., Okuhara T., Yoneda Y.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 55, 400, 1982
- [71] Mizuno N., Misono M. ; *J. Mol. Catal.*, 86, 319, 1994
- [72] Kozhevnikov I. V., Matveev K. I.; *Appl. Catal.*, 5, 135, 1983
- [73] Tsigdinos G.A. ; *Top. Curr. Chem.*, Springer Verlag Berlin, 76, 1, 1978
- [74] Fournier M., Feumi-Jantou C., Rabia C., Herve G., Launay S. ; *J. Mater. Chem.*, 2(9), 971, 1992
- [75] Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J. L., Bernard J. R. ; *Applied Catalysis A : General* 217, 173-183, 2001
- [76] Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J. L., Bernard J. R. ; *Journal of Catalysis* 188, 102-110, 1999
- [77] Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J. L. ; *Catalysis Today* 45, 277-283, 1998
- [78] Thèse de Griboval A., , Université des sciences et Technologies de Lille, 1996
- [79] Shafi R., Siddiqui M. R. H., Hutchings G. J., Derouana E. G., Kozhevnikov I. V. ; *Applied Catalysis A : General* 204, 251-256, 2000
- [80] Palcheva R., Spojakina A., Tyuliev G., Jiratova K., Petrov L. ; *Kinetics and Catalysis*, 48(6), 847-852, 2007
- [81] Palcheva R., Spojakina A., Tyuliev G., Jiratova K., Petrov L. ; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 89(2), 285-292, 2006
- [82] Kuang W., Rives A., Fournier M., Hubaut R. ; *Applied Catalysis A : General* 250, 221-229, 2003
- [83] Newman A. D., Brown D. R., Siril P., Lee A. F., Wilson K. ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 2893-2902, 2006
- [84] Newman A. D., Lee A. F., Wilson K., Young N. A. ; *Catalysis Letters*, Vol. 102, Nos. 1-2, 2005
- [85] Corma A., Blasco T., Martinez A, Martinez-Escolano P. ; *Journal of Catalysis*, 177, 306-313, 1998
- [86] Dias J. A., Rangel M. D. C., Dias S. C. L. ; *Applied Catalysis A : General* 328, 189-194, 2007
- [87] Kozhevnikov I. V., Kloetstra K. R., Sinnema A., Zandbergen H. W. Bekkum H. V. ; *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 114, 287-298, 1996

[88] Maitra A. M., Cant N. W. ; *Applied Catalysis*, 48, 187-197, 1989

[89] Cabello C. I., Botto I. L., Thomas H. J. ; *Applied Catalysis A : General* 197, 79-86, 2000

[90] Martin C., Lamonier C., Fournier M., Payen E., Guillaume D. ; *Inorg. Chem.*, 43(15), 4636-4644, 2004

[91] Martin C., Lamonier C., Fournier M., Payen E., Guillaume D. ; *Chem. Mater.*, 17, 4438-4448, 2005

[92] Lamonier C., Martin C., Mazurelle J., Harlé V., Guillaume D., Payen E. ; *Applied Catalysis B : Environmental* 70, 548-556, 2007

[93] Thèse de Martin C., Catalyseurs d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson, Université des sciences et Technologies de Lille, 2003

[94] Mazurelle J., Lamonier C., Lancelot C., Payen E., Pichon C., Guillaume D. ; *Catalysis Today*, 130, 41-49, 2008

Chapitre 2 : Préparation et caractérisation des hétéropolycomposés

Dans ce chapitre, nous nous intéressons d'abord à la préparation de sels de nickel obtenus à partir d'hétéropolyanions de type Keggin associant dans une même entité cristalline le tungstène et l'élément promoteur, le nickel. Ces sels sont obtenus par remplacement des protons ou des ions ammonium par les ions nickel Ni^{2+} permettant d'introduire les ions Ni^{2+} en contre-ions. Différents sels de nickel ont été préparés afin d'obtenir une gamme d'hétéropolycomposés à rapport Ni/W variable. Les caractérisations de ces nouvelles structures seront ensuite présentées afin d'identifier plus précisément la structure de ces sels.

I. Récapitulatif des notations

Nous adopterons la notation générale HPA pour hétéropolyanion et HPC pour hétéropolycomposé (sel de nickel d'un hétéropolyanion considéré). Le tableau 2.1 rassemble les formules brutes de chaque hétéropolycomposé ainsi que la notation qui sera utilisée dans le manuscrit.

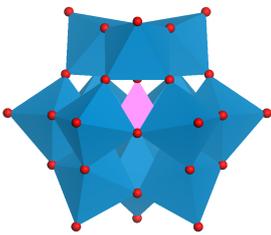
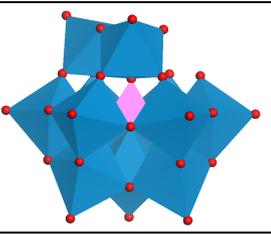
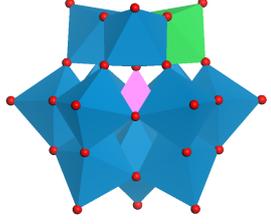
Formules brutes des composés	Notations	Rapport Ni/W	Commentaires	Représentations
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ $\text{Ni}_{3/2}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	H3PW12 NiPW12	/ 0,125	Hétéropolyanions de type Keggin : hétéropolyacides et sels de nickel correspondants (nickel présent en contre-ion)	
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	H4SiW12 NiSiW12	/ 0,17		
$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ $\text{Ni}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	MTA NiH2W12	/ 0,25	Sels d'ammonium et de nickel de l'isopolyanion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-1}$	
$\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$	NiSiW11	0,36	Hétéropolyanion de type Keggin lacunaire avec du nickel en contre- ion	
$\text{Ni}_3\text{PW}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$	NiPW11Ni	0,36	Hétéropolyanion de type Keggin substitué par du nickel et présence de nickel en contre-ion	

Tableau 2.1 : Récapitulatif des notations

¹ L'isopolyanion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ est considéré dans la littérature [1] comme un hétéropolyanion de type Keggin.

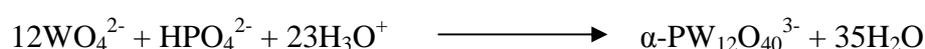
II. Description des synthèses

Dans cette partie, nous rapportons tout d'abord la préparation des acides phosphotungstique et silicotungstique, acides qui seront ensuite utilisés comme précurseur dans la synthèse des sels de nickel.

II.1. Les acides

II.1.1. L'acide phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$

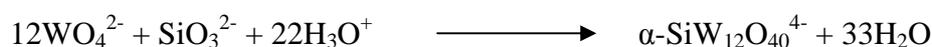
Cette synthèse, maintenant classique, est décrite en détail dans la littérature [2]. La réaction globale de formation de l'ion phosphotungstate est la suivante :



On isole tout d'abord le sel de sodium $\text{Na}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ par ajout d'acide chlorhydrique ($10,3 \text{ mol.L}^{-1}$) à une solution contenant du tungstate de sodium et de l'acide phosphorique. Le sel est récupéré par filtration puis redissous dans une solution d'acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). On isole ensuite l'acide sous forme d'éthérate par une extraction à l'éther. Après évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'HPA est mise à cristalliser à froid (4°C) et des cristaux incolores de l'hydrate à 29 molécules d'eau apparaissent. Après filtration et effleurissement à l'air, on récupère l'hydrate à 13 molécules d'eau : $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$. Le rendement final de la synthèse est voisin de 66 %.

II.1.2. L'acide silicotungstique $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$

La synthèse est également décrite dans la littérature [2]. La réaction de formation de l'anion de Keggin s'écrit :



On acidifie une solution de tungstate de sodium par de l'acide chlorhydrique (4 mol.L^{-1}). Puis on ajoute goutte à goutte une solution de métasilicate de sodium ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$). La solution est ensuite portée à ébullition pendant une heure afin de favoriser l'isomérisation des espèces undécaturungstosilicate β formées en isomère α . La solution est de nouveau acidifiée par une solution d'acide chlorhydrique puis extraite à l'éther. Comme dans le cas précédent, après évaporation de l'éther, la solution aqueuse saturée d'HPA est mise à cristalliser à froid. Des cristaux incolores apparaissent après quelques jours. Après filtration et effleurissement, on récupère l'hydrate à 13 molécules d'eau : $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $13\text{H}_2\text{O}$. Le rendement total de la synthèse est voisin de 63 %.

II.2. Les sels de nickel

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux hétéropolyanions de type Keggin largement étudiés dans la littérature car ils présentent une grande stabilité et ils sont faciles à synthétiser. Par ailleurs, ils permettent d'obtenir une large gamme de composés à rapport Ni/W variable.

II.2.1. Synthèse de composés à structure de type Keggin

II.2.1.1. Préparation des sels $Ni_{3/2}PW_{12}O_{40}$ et $Ni_2SiW_{12}O_{40}$

La méthode utilisée consiste à neutraliser, en solution aqueuse, l'acidité des HPA $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$ par ajout d'une quantité stœchiométrique d'une base forte, l'hydroxyde de baryum, conduisant ainsi à une solution du sel de baryum. Les ions sulfate introduits par l'addition de sulfate de nickel sont éliminés du milieu par précipitation du sulfate de baryum $BaSO_4$. Le sel de nickel est obtenu en solution et le solide correspondant est isolé par évaporation sous air.

Le mode opératoire est schématisé figure 2.1 pour $NiPW_{12}$. Les deux protocoles décrits permettent d'obtenir le sel de nickel $NiPW_{12}$, en modifiant uniquement l'ordre d'ajout des réactifs $Ba(OH)_2$ et $NiSO_4$.

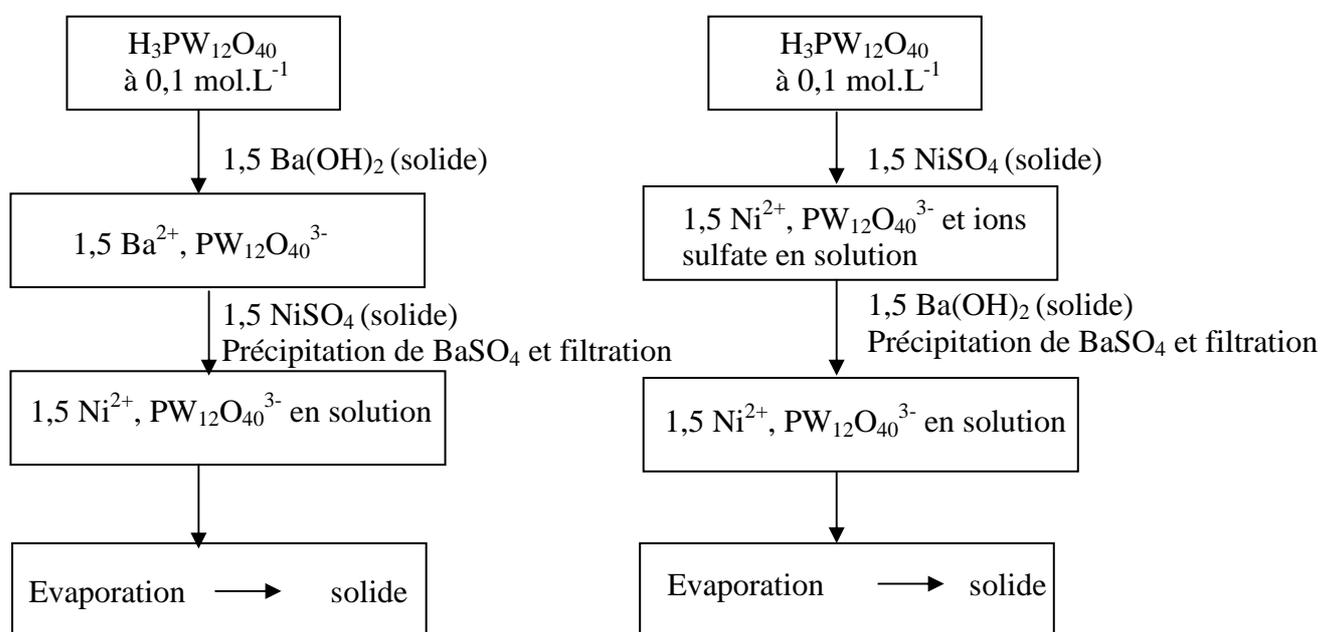


Figure 2.1 : Protocoles de synthèse de $Ni_{3/2}PW_{12}O_{40}$

La synthèse du composé NiSiW12 est réalisée de manière analogue à partir de l'acide silicotungstique. Dans le cas de NiPW12, la solution finale a un pH voisin de 1 pour un pH 2,8 pour NiSiW12. Le rendement final en solide est respectivement de 68 % et 85 % pour NiPW12 et NiSiW12.

II.2.1.2. Préparation du sel $Ni_3H_2W_{12}O_{40}$

Le sel $Ni_3H_2W_{12}O_{40}$ est synthétisé via le métatungstate d'ammonium $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, produit commercial, fourni par l'Institut Français du Pétrole.

Les différentes méthodes utilisées consistent à remplacer les ions NH_4^+ par les ions Ni^{2+} afin d'obtenir l'HPC NiH2W12 de rapport atomique Ni/W égal à 0,25.

L'utilisation de perchlorate de nickel (méthode A) est envisageable car ce composé présente l'avantage d'être très soluble dans l'eau ($6,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 0°C) [3]. Il présente cependant un inconvénient puisque le perchlorate d'ammonium, produit issu de la réaction, demeure partiellement soluble ($0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ à 0°C) [3]. Ceci implique le risque que l'échange soit partiel et que des ions perchlorate restent présents dans la solution d'échange et donc dans le solide final.

La réaction globale est la suivante :



Une quantité stœchiométrique de perchlorate de nickel est ajoutée à une solution de métatungstate d'ammonium ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$). On forme ainsi en solution le sel de nickel NiH2W12. La solution est alors concentrée à 40°C afin de favoriser la précipitation du perchlorate d'ammonium. Ce dernier est éliminé du milieu par filtration (jusqu'à 90 %). Après évaporation de la solution sous courant d'air, on récupère le sel de nickel. Le rendement global de la synthèse est voisin de 69 %.

La seconde méthode (méthode B) consiste à utiliser le chlorure de tétrabutylammonium. Les ions ammonium de l'HPA sont d'abord remplacés par les ions tétrabutylammonium puis ces ions sont remplacés par les ions Ni^{2+} à l'aide de perchlorate de nickel. Le perchlorate de tétrabutylammonium ($TBAClO_4$) quasiment insoluble précipite en solution aqueuse.

La substitution est réalisée de la façon suivante :

- Echange des ions NH_4^+ par les ions $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_{10})_4^+$:

Le chlorure de tétrabutylammonium solide est additionné à une solution de métatungstate d'ammonium ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Le composé $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_{10})_4]_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ précipite et NH_4Cl reste en solution. On filtre le mélange et on récupère le précipité.

La réaction est la suivante :



- Echange des ions $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_{10})_4^+$ par les ions Ni^{2+} :

Le précipité est remis en suspension dans l'eau ($25 \text{ g}/100 \text{ mL}$). Trois équivalents de perchlorate de nickel sont ajoutés. Le perchlorate de tétrabutylammonium précipite. Il est éliminé du milieu par filtration. On récupère le sel $\text{NiH}_2\text{W}_{12}$ en solution. Après évaporation de la solution sous courant d'air, le sel de nickel est obtenu sous forme solide.

La réaction formelle est la suivante :



Le rendement de la synthèse est de 20 %. La caractérisation par spectroscopie infrarouge des solides recueillis à chaque étape de la synthèse, nous a permis de justifier ce faible rendement.

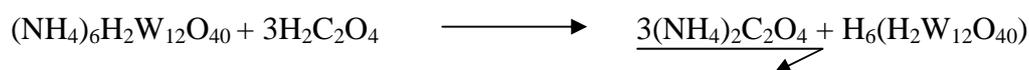
L'utilisation d'acide oxalique (méthode C) permet d'éliminer les ions ammonium du milieu par précipitation d'oxalate d'ammonium dont la solubilité dans l'eau est faible ($0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ à 0°C) [3]. L'ion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ reste en solution sous forme acide. On forme le sel de baryum $\text{Ba}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ à l'aide d'hydroxyde de baryum. Les ions baryum sont ensuite remplacés par les ions nickel par l'ajout de sulfate de nickel.

L'échange s'effectue de la manière suivante :

- Précipitation de l'oxalate d'ammonium :

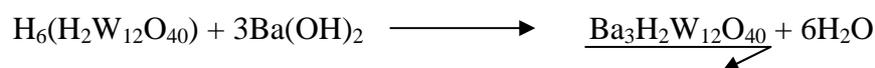
L'acide oxalique solide est ajouté à une solution de métatungstate d'ammonium ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$). L'oxalate d'ammonium précipite. Il est éliminé du milieu par filtration. L'acide $\text{H}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})$ reste en solution.

La réaction s'écrit :



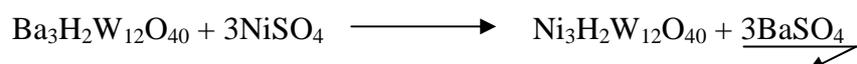
- Précipitation du sel de baryum :

Une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de baryum est ajoutée à la solution précédente. Le sel de baryum du polyanion précipite. On filtre le mélange et on récupère le précipité.



- Echange des ions Ba^{2+} par Ni^{2+} :

Le sel de baryum est remis en solution. Trois équivalents de sulfate de nickel sont additionnés. Le sel de nickel $\text{NiH}_2\text{W}_{12}$ reste en solution et précipite le sulfate de baryum comme illustré ci-dessous :



Le rendement total de la synthèse est voisin de 12 %.

II.2.2. Synthèse de composés à structure de type Keggin, lacunaire $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ et substituée $\text{Ni}_3\text{PW}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$

Dans les synthèses décrites précédemment, le rapport atomique Ni/W, imposé par la stœchiométrie des sels, est relativement faible (0,125 pour NiPW_{12} ; 0,17 pour NiSiW_{12} et 0,25 pour $\text{NiH}_2\text{W}_{12}$). Les composés à structure de type Keggin ne permettent donc pas de préparer des catalyseurs à teneurs élevées en promoteur. Afin d'augmenter le rapport atomique Ni/W, la préparation d'HPA à structure de type Keggin lacunaire et substituée a été envisagée.

Par dégradation partielle, en milieu alcalin, des acides H_3PW_{12} ou $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$, on forme respectivement l'undécatingstophosphate $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ ou l'undécatingstosilicate $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$. Pour cela, on utilise une quantité stœchiométrique de base forte $\text{Ba}(\text{OH})_2$. L'ion Ba^{2+} est ensuite remplacé par l'ion Ni^{2+} après ajout de NiSO_4 et précipitation du sulfate de baryum BaSO_4 . Le sel est obtenu en solution et le solide correspondant est isolé par évaporation sous courant d'air.

Le mode opératoire est résumé figure 2.2 pour $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$. La synthèse de $\text{Ni}_3\text{PW}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}$ est réalisée de manière analogue à partir de l'acide phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

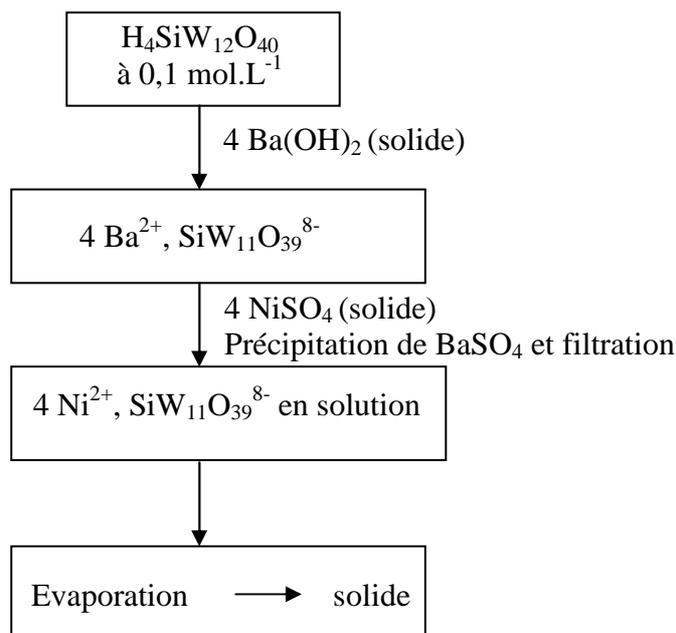


Figure 2.2 : Synthèse de $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$

La solution finale de NiSiW_{11} a un pH voisin de 5 et celle de $\text{NiPW}_{11}\text{Ni}$ un pH de 2,5. Les rendements sont respectivement de 75 % et 80 % pour NiSiW_{11} et $\text{NiPW}_{11}\text{Ni}$.

III. Caractérisations des sels d'HPA

Chaque sel de nickel obtenu a été caractérisé à l'état solide pour vérifier la préservation du polyanion lors de l'échange ionique puis après mise en solution pour vérifier que la structure du polyanion est conservée en solution.

III.1. Caractérisations à l'état solide

Les sels de nickel ont été caractérisés à l'état solide par analyse élémentaire, par spectroscopies Infrarouge et Raman, puis par analyse thermogravimétrique.

III.1.1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du C.N.R.S. à Solaize. Les valeurs du tableau 2.2 sont exprimées en ratio atomique entre les éléments (l'incertitude sur les mesures est d'environ 3 %).

Echantillon	Ni/W th.	Ni/W mesuré	P(Si)/W th.	P(Si)/W mesuré	P(Si)/Ni th.	P(Si)/Ni mesuré
NiPW12*	0,125	0,175	0,083	0,088	0,67	0,50
NiPW12**	0,125	0,126	0,083	0,089	0,67	0,71
NiSiW12*	0,17	0,20	0,083	0,155	0,50	0,79
NiSiW12**	0,17	0,19	0,083	0,10	0,50	0,52
NiH2W12 (Méthode A)	0,25	0,27	/	/	/	/
NiH2W12 (Méthode B)	0,25	0,28	/	/	/	/
NiH2W12 (Méthode C)	0,25	0,96	/	/	/	/
NiSiW11	0,36	0,36	0,091	0,093	0,25	0,26
NiPW11Ni	0,36	0,37	0,091	0,085	0,25	0,23

Tableau 2.2 : Résultats issus de l'analyse élémentaire

*méthode utilisant Ba(OH)₂/NiSO₄ ** méthode utilisant NiSO₄/Ba(OH)₂

On constate que les teneurs mesurées sont en bon accord avec les teneurs attendues (tableau 2.2). Cependant, les solides NiPW12 et NiSiW12 préparés par la méthode Ba(OH)₂/NiSO₄ présentent des valeurs mesurées moins proches de celles attendues. Pour le sel NiH2W12 préparé par la méthode C, le ratio Ni/W mesuré est très supérieur au ratio théorique. Il est probable que le sel de baryum n'ait pas précipité quantitativement et que la solution finale contienne alors du sulfate de nickel en excès.

III.1.2. Spectroscopies de vibration Infrarouge et Raman

III.1.2.1. Sels de nickel à structure de type Keggin

III.1.2.1.1. Composés Ni_{3/2}PW₁₂O₄₀ et Ni₂SiW₁₂O₄₀

Les principales raies observées en spectroscopies Infrarouge et Raman ainsi que leur attribution sont reportées dans le tableau 2.3 pour les acides et les sels de nickel.

H3PW12*		H3PW12		NiPW12**		H4SiW12*		H4SiW12		NiSiW12**		Attribution*
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
1080		1080		1080								ν_{as} P-O _a
	1007		1012		1011		1000		999		999	ν_s W-O _d
982	983,5	982	989	982	989	981	975	980	971	973	970	ν_{as} W-O _d
						928		925		925		ν_{as} Si-O _a
890	925	892	933	893	931	880		879		885		ν_{as} W-O _b -W
810	522	798	520	797	523	785		779		784		ν_{as} W-O _c -W
594		595		595								δ O-P-O
	414		413		415							ν_s W-O _b -W
527		525		525		540		541		541		Bandes de vibrations du « squelette »
381		377		377		373		373		373		
336		336		336		332		336		336		
	217,5		220		219		222		224		225	ν_s W-O _a

 Tableau 2.3 : Bandes de vibration (en cm^{-1}) des spectres Infrarouge (IR) et Raman (R)

*données issues de la littérature [2] ** méthode utilisant $\text{NiSO}_4/\text{Ba}(\text{OH})_2$

Les spectres Infrarouge des hétéropolyacides H3PW12 et H4SiW12 synthétisés (figures 2.3a et 2.4a) présentent les bandes caractéristiques de la structure de Keggin en accord avec les données de la littérature [2]. Pour l'acide phosphotungstique (figure 2.3a), on observe les bandes à 1080 et 982 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibrations d'élongation ν_{as} des liaisons P-O_a et W-O_d (W-O_d désigne la liaison W=O terminale). Les bandes à 892 et 798 cm^{-1} sont caractéristiques respectivement des modes de vibrations asymétriques des ponts W-O_b-W et W-O_c-W. La bande à 595 cm^{-1} représente la déformation du tétraèdre PO₄ du polyanion. Les vibrations du « squelette » correspondent aux bandes de bas nombres d'onde.

Pour l'hétéropolyanion H4SiW12 (figure 2.4a), les bandes correspondant aux modes de vibrations des liaisons Si-O_a et W-O_d sont respectivement observées à 925 et 980 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques des modes de vibrations asymétriques des ponts W-O_b-W et W-O_c-W sont observées respectivement à 879 cm^{-1} et 779 cm^{-1} . Comme pour l'acide H3PW12, les bandes de vibrations du « squelette » sont observées aux bas nombres d'onde.

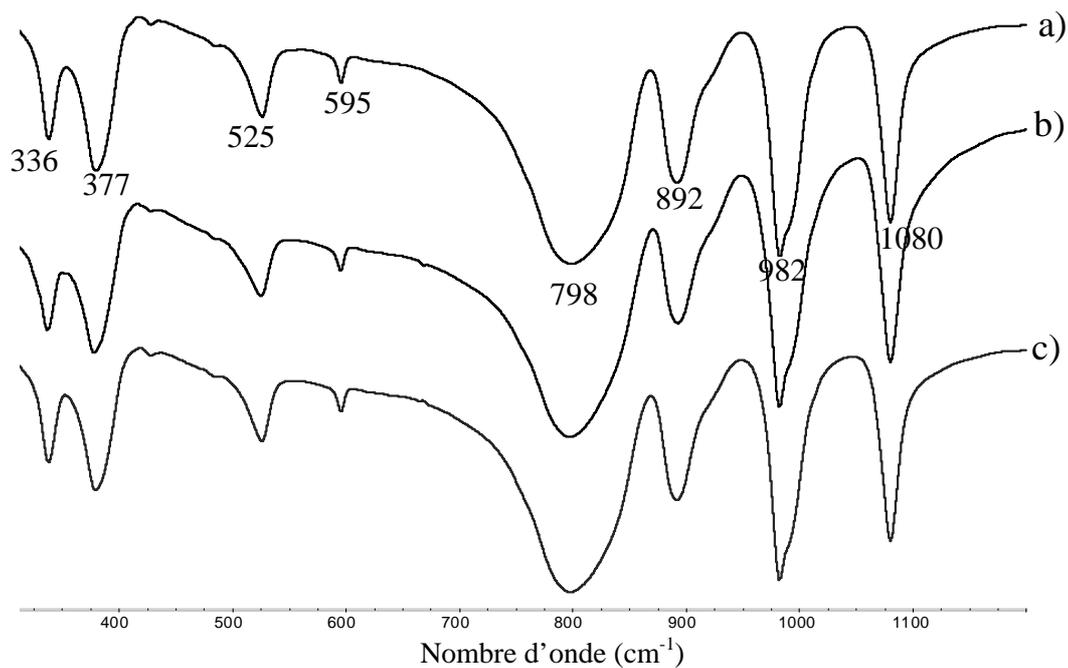


Figure 2.3 : Spectre IR de : a) H₃PW₁₂, b) NiPW₁₂ (en utilisant la méthode Ba(OH)₂/NiSO₄) et c) NiPW₁₂ (en utilisant la méthode NiSO₄/Ba(OH)₂)

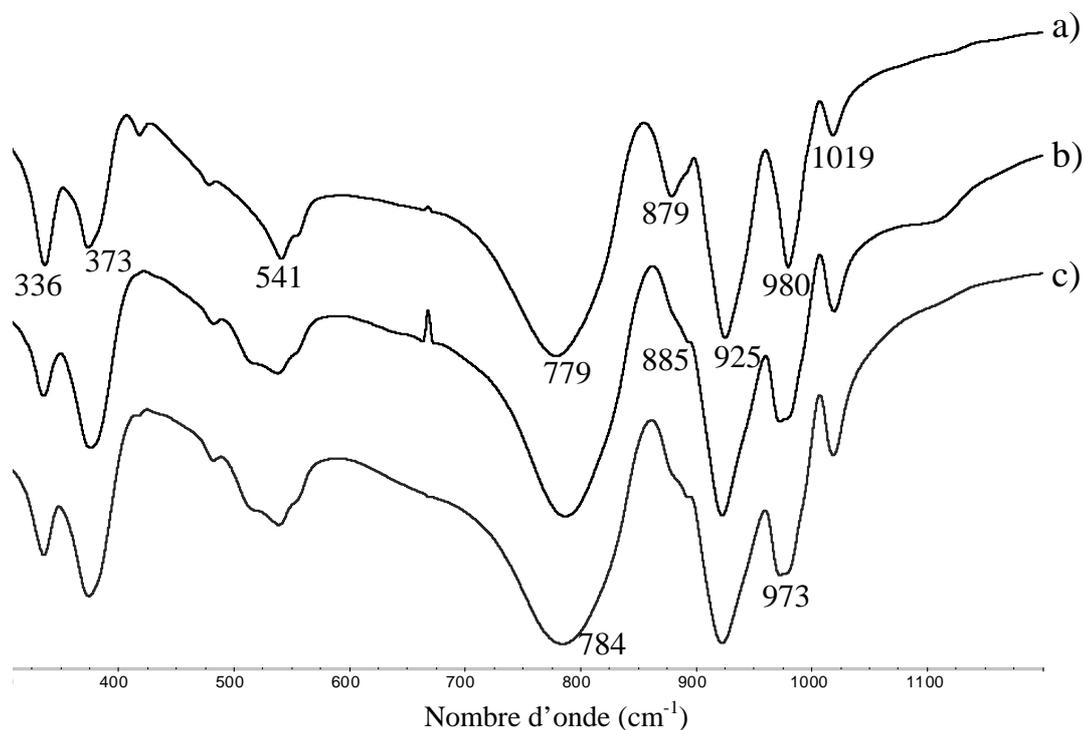


Figure 2.4 : Spectre IR de : a) H₄SiW₁₂, b) NiSiW₁₂ (en utilisant la méthode Ba(OH)₂/NiSO₄) et c) NiSiW₁₂ (en utilisant la méthode NiSO₄/Ba(OH)₂)

Les spectres des solides NiPW12 et NiSiW12 (figures 2.3b, 2.3c, 2.4b et 2.4c) sont semblables à ceux des acides de départ et la structure de Keggin semble donc conservée lors du remplacement des protons de l'acide par les ions nickel. Cependant, les valeurs de fréquences sont identiques quel que soit le solide. Cette observation suggère qu'il est possible d'envisager la formation des sels de potassium $K_3PW_{12}O_{40}$ et $K_4SiW_{12}O_{40}$ lors du pastillage dans KBr. Quel que soit le sel considéré, on utilisera par la suite la méthode de neutralisation $NiSO_4/Ba(OH)_2$, qui présente des résultats en analyse élémentaire voisins des valeurs théoriques.

Les spectres Raman (figures 2.5 et 2.6) confirment les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge. Les spectres des acides sont caractéristiques de la structure de Keggin par référence à la littérature [2]. Les spectres des sels de nickel présentent une allure similaire.

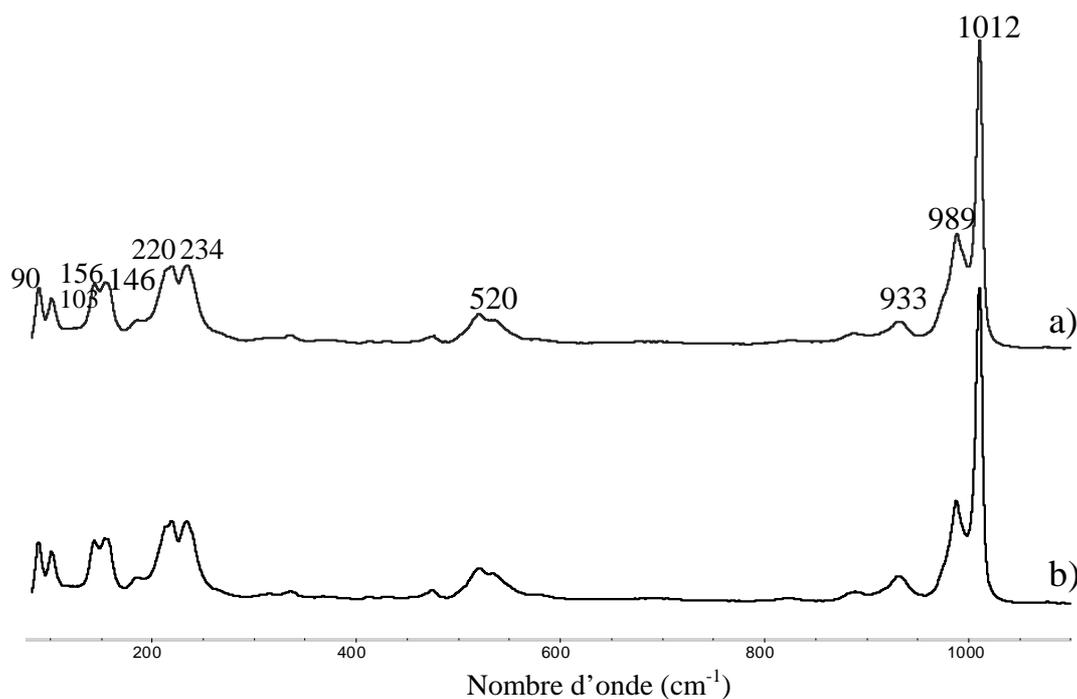


Figure 2.5 : Spectre Raman de : a) H_3PW_{12} , b) $NiPW_{12}$ (méthode utilisant $NiSO_4/Ba(OH)_2$)

Cependant, pour les sels de nickel, nous n'observons pas de glissements de raies vers les bas nombres d'onde par rapport aux spectres des acides, en particulier pour la raie correspondant au mode de vibration de la liaison $W-O_d$. Pourtant ce déplacement vers les nombres d'onde inférieurs est en principe caractéristique de la substitution des ions H^+ . Griboval et al. [4] ont mis en évidence un déplacement des raies pour les sels de cobalt

$\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ par rapport aux acides phosphomolybdique et silicomolybdique. Dans notre cas, il est possible que le remplacement des protons de l'hétéropolyacide par les cations Ni^{2+} n'engendre pas ou peu de modification de la structure cristalline. La maille du sel de nickel est probablement voisine de celle de l'acide, ce qui explique l'observation d'interactions analogues.

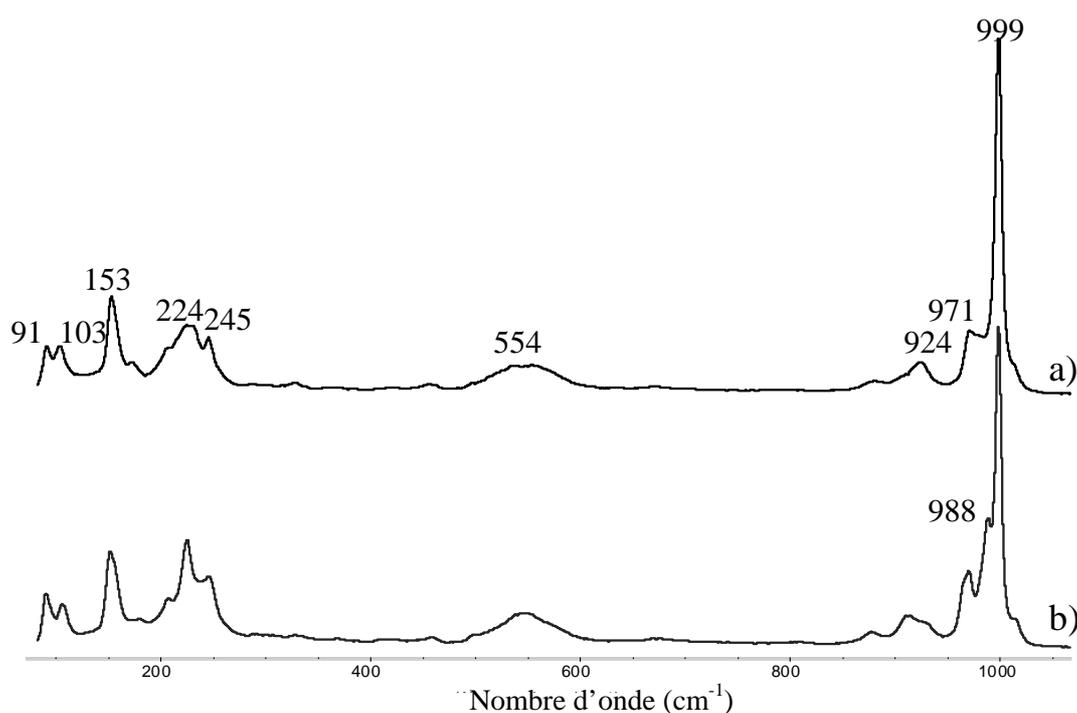


Figure 2.6 : Spectre Raman de : a) $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$, b) NiSiW_{12} (méthode utilisant $\text{NiSO}_4/\text{Ba}(\text{OH})_2$)

Les hétéropolyacides H_3PW_{12} et $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$ ainsi que leurs sels de nickel serviront de précurseurs des éléments W et Ni à déposer sur le support de silice-alumine.

III.1.2.1.2. Composé $\text{Ni}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$

Les attributions des principales raies observées en Infrarouge et Raman, pour le métatungstate d'ammonium et les sels de nickel, sont reportées dans le tableau 2.4.

Le spectre Infrarouge du métatungstate d'ammonium (figure 2.7a) présente la bande de vibration d'élongation ν_{as} de la liaison $\text{W}-\text{O}_d$ à 937 cm^{-1} . Les bandes à 891 et 777 cm^{-1} sont caractéristiques respectivement des modes de vibrations asymétriques des ponts $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ et $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$. Ces bandes sont caractéristiques d'une structure de type Keggin et ceci en accord avec les données de la littérature [5] (tableau 2.4). La bande à 1400 cm^{-1} correspond au mode de vibration de la liaison N-H des ions NH_4^+ .

$\text{Na}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^*$		MTA		NiH ₂ W ₁₂ (Méthode A)		NiH ₂ W ₁₂ (Méthode B)		NiH ₂ W ₁₂ (Méthode C)		Attribution*
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
	977		977		977		980		981	
	961		959		959		964		968	$\nu_s \text{ W-O}_d$
935	937	937	935	938	932	942	938	940	951	$\nu_{as} \text{ W-O}_d$
870	895	891	881	895	874	894	883	888	869	$\nu_{as} \text{ W-O}_b\text{-W}$
770		777		778		789		780		$\nu_{as} \text{ W-O}_c\text{-W}$
	647		640		638		636		635	$\nu_s \text{ W-O}_c\text{-W}$
	204		200		199		198		205	$\nu_s \text{ W-O}_a$

 Tableau 2.4 : Bandes de vibration (en cm^{-1}) des spectres Infrarouge (IR) et Raman (R)

*données issues de la littérature [5]

Les spectres Infrarouge des sels échangés au nickel (figures 2.7b, 2.7c et 2.7d) montrent une nette diminution de l'intensité de la bande à 1400 cm^{-1} , caractéristique des groupements NH_4^+ . Il semble que, quelle que soit la méthode utilisée pour l'échange des ions ammonium par des ions nickel, il subsiste des ions NH_4^+ non échangés puisque la bande à 1400 cm^{-1} n'a pas totalement disparu. Cet échange incomplet est d'ailleurs confirmé par les résultats de l'analyse élémentaire (tableau 2.5), montrant la présence d'azote au sein des échantillons. Les valeurs sont exprimées en ratio atomique entre les éléments.

Echantillon	N/W	Cl/W ou C/W	Ni/W	Rapport Ni/W th. pour un échange total
Méthode A	0,03	0,07	0,27	0,25
Méthode B	0,14	0,2	0,28	0,25
Méthode C	0,32	0,12	0,28	0,25

Tableau 2.5 : Résultats issus de l'analyse élémentaire

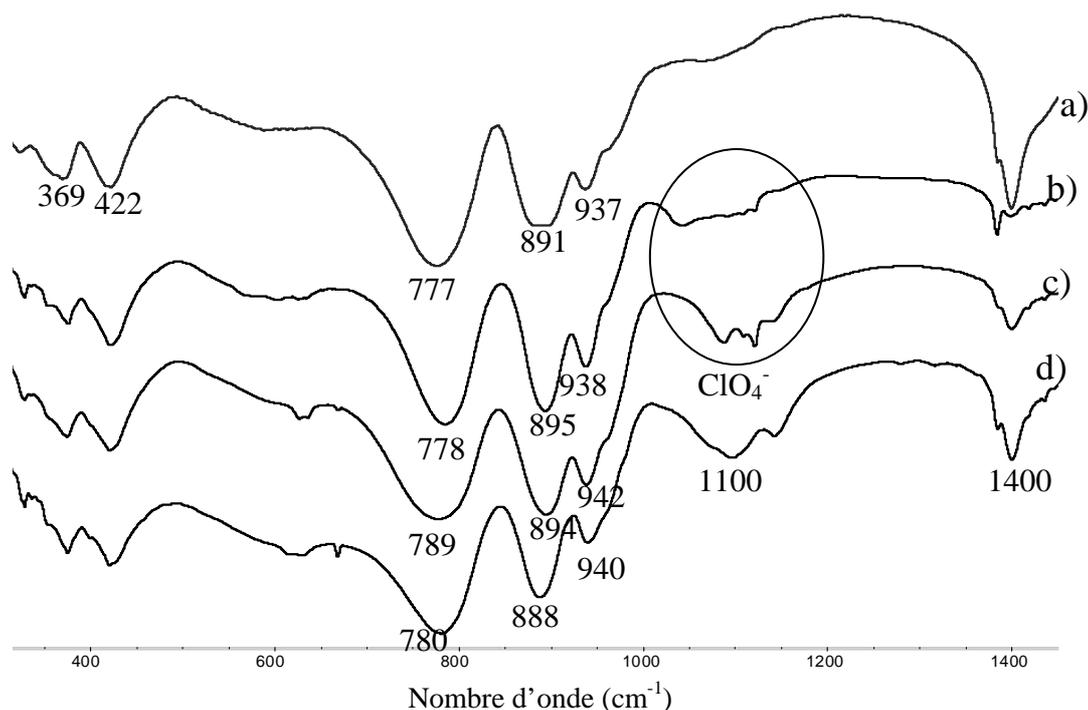


Figure 2.7 : Spectre IR de : a) MTA, b) NiH₂W₁₂ (Méthode A), c) NiH₂W₁₂ (Méthode B) et d) NiH₂W₁₂ (Méthode C)

Par ailleurs, selon la méthode utilisée, les solides obtenus sont souillés par des ions perchlorate provenant du perchlorate de nickel utilisé (méthodes A et B) ou par de l'acide oxalique (méthode C), ce que confirment les analyses élémentaires (tableau 2.5) et la spectroscopie Infrarouge (figure 2.7). En effet, les spectres montrent (figures 2.7b et 2.7c) la présence de bandes à 627 et 1090 cm^{-1} , caractéristiques des ions perchlorate. Une large bande présente à 1100 cm^{-1} (figure 2.7d) est spécifique de la déformation de la liaison C-C de l'acide oxalique. La présence d'acide oxalique dans le solide est confirmée par RMN liquide du ^{13}C . En effet, un signal à 160 ppm est attribué à la liaison C=O de l'acide carboxylique (spectre non présenté).

Pour les méthodes employées (A et B), les précipités recueillis lors de la synthèse sont analysés par spectroscopie Infrarouge :

- Le spectre Infrarouge du précipité recueilli (méthode A, spectre non présenté) est caractéristique du perchlorate d'ammonium. La bande à 1400 cm^{-1} est propre à l'ion ammonium NH_4^+ , les bandes à 625 et 1080 cm^{-1} sont caractéristiques de l'ion perchlorate ClO_4^- .
- Le spectre Infrarouge du précipité recueilli (TBA) ClO_4 (méthode B, spectre non présenté) montre que l'échange n'est pas total. On observe des bandes à 792, 888 et

953 cm^{-1} pouvant correspondre à la présence de l'hétéropolyanion dans le précipité du sel de tétrabutylammonium. Ceci expliquerait le faible rendement obtenu (20 %) pour le sel de nickel préparé par la méthode B.

Le faible rendement obtenu (12 %) lors de la préparation du sel de nickel par la méthode C peut être dû à une faible précipitation de l'ion métatungstate $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ par le sel de baryum. Une des caractéristiques des solutions de métatungstate est leur absence de précipitation par ajout d'ions baryum Ba^{2+} [6]. En effet, Souchay rapporte que seuls les ions $\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{21}^{3-}$ (pseudo métatungstate) sont précipités par ajout de baryum.

Cependant, quelle que soit la méthode utilisée, l'allure des spectres Infrarouge des sels de nickel est semblable au spectre du métatungstate d'ammonium. Le polyanion semble conservé lors de l'échange des contre-ions NH_4^+ par Ni^{2+} . On utilisera par la suite la méthode A conduisant au solide le moins souillé par les ions ammonium et les ions perchlorate. Elle présente aussi l'avantage de ne comporter qu'une seule étape avec un rendement acceptable.

La spectroscopie Raman ne permet pas de mettre en évidence la présence d'ions NH_4^+ et ClO_4^- . Cependant, les spectres Raman (figure 2.8) confirment les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge. Le spectre du sel de nickel présente une allure similaire au spectre du métatungstate d'ammonium. Ainsi, la structure de l'hétéropolyanion n'est pas détruite lors de l'échange des contre-ions.

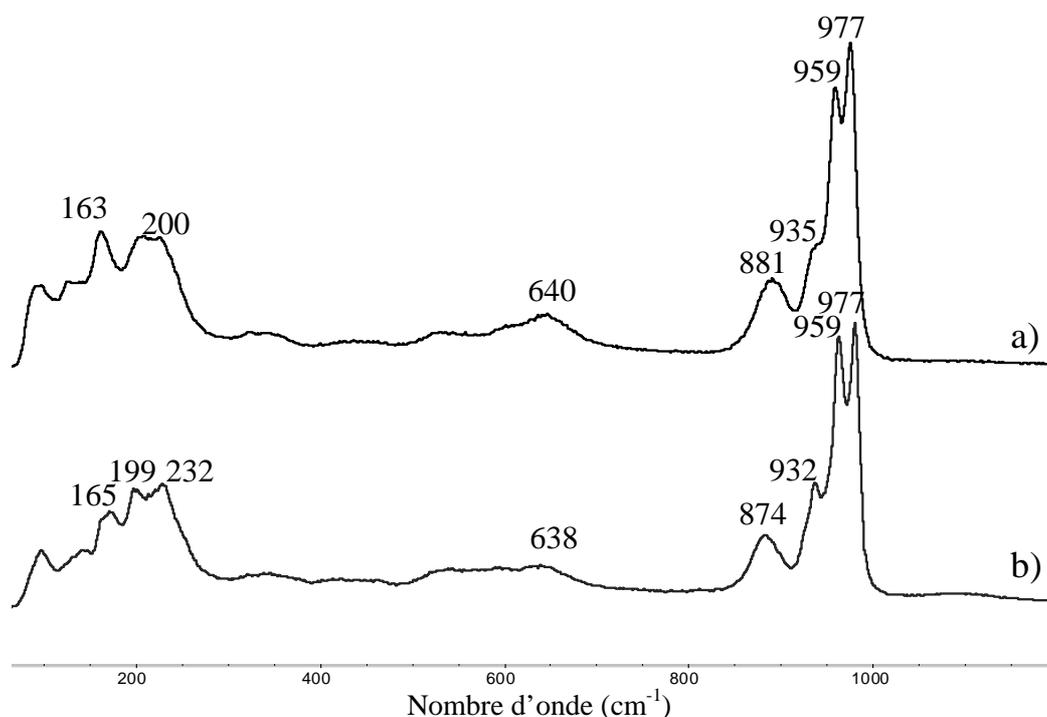


Figure 2.8 : Spectre Raman de : a) MTA, b) NiH2W12 (méthode A)

III.1.2.2. Sels de nickel à structure de type Keggin lacunaire et substituée**III.1.2.2.1. Composé lacunaire : $Ni_4SiW_{11}O_{39}$**

Les spectres Infrarouge des sels de potassium, baryum et nickel sont présentés sur la figure 2.9. Les attributions des principales raies Infrarouge et Raman observées pour ces sels sont reportées dans le tableau 2.6.

$K_8SiW_{11}O_{39}^*$		$K_8SiW_{11}O_{39}$		$Ba_4SiW_{11}O_{39}$		$NiSiW_{11}$		Attribution*
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
1000	993	998	998	998	1000	998	1001	
	963		978		969		969	ν_s W-O _d
952	948	959	923	946	925	954	925	ν_{as} W-O _d
885		890		879		909		ν_{as} Si-O _a
870		843		845				ν_{as} W-O _b -W
797		795		796		790		ν_{as} W-O _c -W
725		730		722		715		
	552		550		550		552	ν_s W-O _c -W
520	517	540	520	540	527	540	518	Bandes de vibrations du "squelette"
368	378	368	360	352	360	373	361	
332	329	336	329	328	330	335	330	
	221		237		238		235	

Tableau 2.6 : Bandes de vibration (en cm^{-1}) des spectres Infrarouge (IR) et Raman (R)

*données issues de la littérature [8]

Les entités de type Keggin sont stables jusque pH égal 3. Pour préparer l'espèce de type Keggin lacunaire $Ba_4SiW_{11}O_{39}$, le pH est augmenté par ajout de 4 équivalents d'hydroxyde de baryum. La formation de cette espèce (figure 2.9b) est confirmée par spectroscopie Infrarouge par comparaison avec le spectre du sel de potassium (figure 2.9a) et aux données de la littérature (tableau 2.6) (La préparation du sel de potassium [7] $K_8SiW_{11}O_{39}$, $12H_2O$ est décrite en Annexe 2).

La suppression d'un octaèdre WO_6 dans l'espèce $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ (formation d'une « lacune » en ion W^{6+}) se traduit par une redistribution de l'énergie potentielle et un abaissement très fort de la symétrie (T_d vers C_s). Ce double effet entraîne une levée de dégénérescence de nombreux vibreurs, en particulier les ponts, donc un élargissement visuel

des raies du spectre de $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ comparé au spectre de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (cf. III.1.2.1.1), et un abaissement très net de toutes les constantes de forces W-O.

Les bandes de vibration d'élongation ν_{as} W-O_d et ν_{as} Si-O_a sont observées respectivement à 954 et 909 cm^{-1} pour le sel de nickel. Les bandes à 790 et 715 cm^{-1} sont caractéristiques des modes de vibrations asymétriques des ponts W-O_c-W. Dans le cas du sel de nickel, on n'observe pas l'épaulement aux alentours de 840 cm^{-1} pour la liaison de pont W-O_b-W observé pour les sels de potassium et de baryum.

On constate que les spectres Infrarouge des différents composés lacunaires présentent une allure assez similaire. La structure du polyanion semble préservée lors de l'échange des contre-ions.

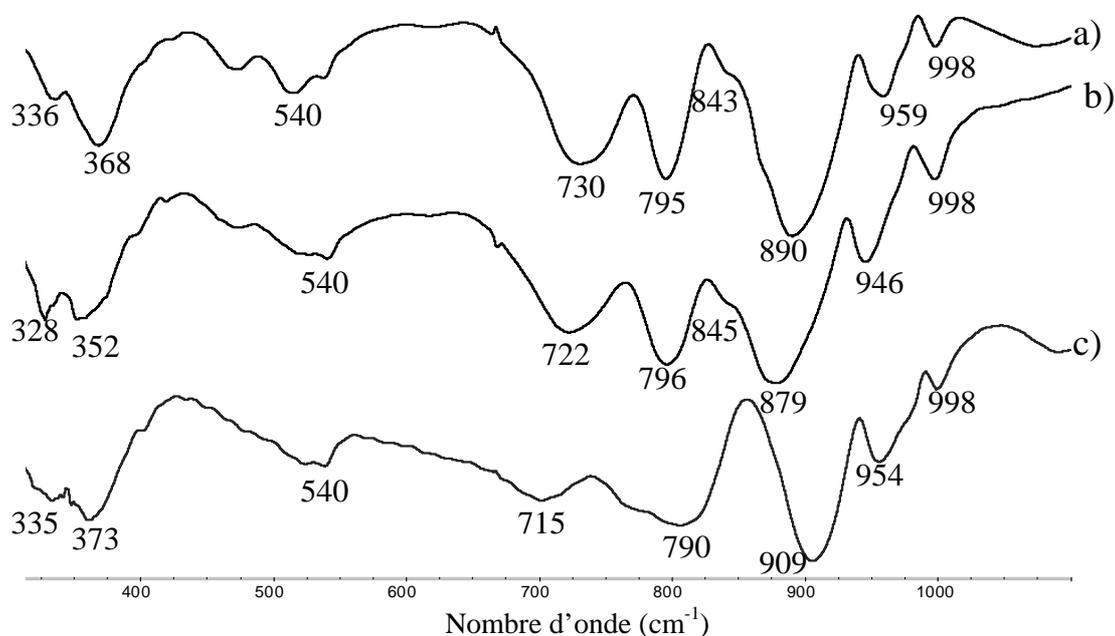


Figure 2.9 : Spectre IR de : a) $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$, b) $\text{Ba}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ et c) NiSiW_{11}

Les spectres Raman (figure 2.10) sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Infrarouge. On peut noter, dans le cas du sel de potassium, un déplacement du mode de vibration ν_s de la liaison W-O_d vers les hauts nombres d'onde. Rocchiccioli-Deltcheff et al. [2] ont rapporté que, dans le cas des anions à structure de Keggin non lacunaire, deux effets antagonistes pouvaient se manifester à l'état solide :

- Un abaissement de fréquence des vibreurs W-O, en particulier W-O_d, dû à un effet polarisant d'un cation de petite taille,

- Une augmentation de fréquence des vibreurs W-O, due à une interaction anion-anion lorsque le cation antagoniste, petit et polarisant, rapproche les anions dans la maille.

Le bilan de ces deux effets se traduit, par rapport aux acides, par une diminution de fréquence lorsque la taille du cation augmente ou que son pouvoir polarisant diminue. Dans notre cas, bien que les rayons des ions K^+ , Ba^{2+} et Ni^{2+} soient respectivement 152, 149 et 83 pm, on observe une diminution des fréquences Raman du vibreur $W-O_d$, respectivement à 978, 969 et 969 cm^{-1} lorsqu'on passe du sel de potassium au sel de baryum ou de nickel. Ceci est à priori paradoxal puisque Ni^{2+} est un cation fortement polarisant. Toutefois, il se peut que les fréquences enregistrées sur notre sel $K_8SiW_{11}O_{39}$, soient surestimées puisque la littérature [8] rapporte une fréquence $W-O_d$ à 963 cm^{-1} . Avec cette valeur, le cation Ba^{2+} , plus polarisant que K^+ , mais de taille voisine voit les deux effets de polarisation et de répulsion s'équilibrer. Il en est probablement de même pour le cation Ni^{2+} si l'on accepte l'idée qu'il se trouve présent dans la maille comme cation hexahydraté donc beaucoup plus gros que ne le laisse supposer la valeur du rayon du cation « nu ».

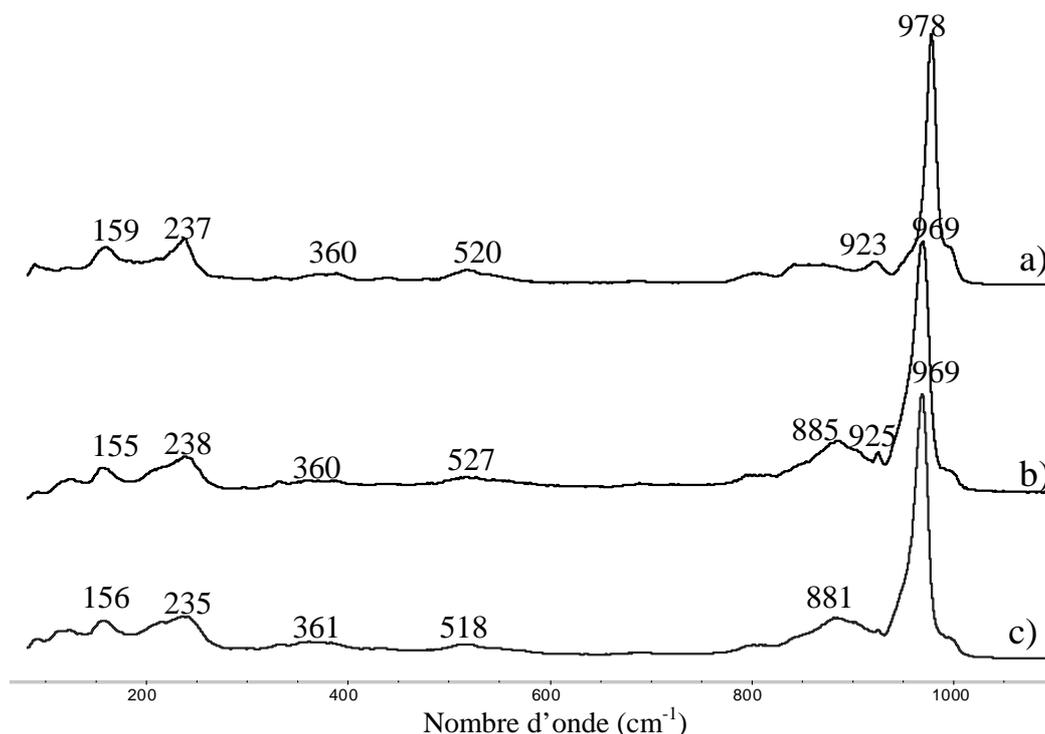


Figure 2.10 : Spectre Raman de : a) $K_8SiW_{11}O_{39}$, b) $Ba_4SiW_{11}O_{39}$ et c) $NiSiW_{11}O_{39}$

III.1.2.2.2. Composé substitué : $Ni_3PW_{11}NiO_{40}H$

Les spectres Infrarouge des sels de potassium, baryum et nickel sont présentés sur la figure 2.11. Les attributions des principales raies Infrarouge et Raman observées pour ces sels sont reportées dans le tableau 2.7.

$K_7PW_{11}O_{39}^*$		$K_7PW_{11}O_{39}$		$Ba_{7/2}PW_{11}O_{39}$		Mélange $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et $PW_{11}NiO_{40}H^{6-}$		$NiPW_{11}Ni$		Attribution*
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	
1085	1085	1085		1089		1088				$\nu_{as} P-O_a$
1040	1040	1043		1044		1061		1062		
						1044				
	979		983		985		990		989	$\nu_s W-O_d$
	965		965		968		975		976	$\nu_s P-O_a$
950	964	950		949		957		961		$\nu_{as} W-O_d$
900		900		893		893		894		$\nu_{as} W-O_b-W$
860		859		857						
810		805		806		815		819		$\nu_{as} W-O_c-W$
725		736		733		726		719		
590		594		593		592		593		$\delta O-P-O$
	520									$\nu_s W-O_c-W$
510	500	517	506	510	506	511	509	513	508	Bandes de vibrations du « squelette »
360	377	351	376	352	373	352	370	364	372	
330	332	327	330	328	331	327	330	328	332	
	215		220		221		217		218	$\nu_s W-O_a$

Tableau 2.7 : Bandes de vibration (en cm^{-1}) des spectres Infrarouge (IR) et Raman (R)

*données issues de la littérature [8]

Comme pour les composés silicotungstique, l'abaissement de symétrie et la redistribution de l'énergie potentielle, consécutive à la perturbation, se manifestent par un élargissement des raies et un abaissement des fréquences.

De plus, si l'on considère le tétraèdre PO_4 comme une entité isolée (liaison PO_a courte devant la liaison WO_a) alors l'abaissement de symétrie s'apparente pour le tétraèdre au

passage de la symétrie T_d (PW_{12}) à la symétrie C_{3v} (PW_{11}) ce qui conduit à l'éclatement de la composante $\nu_{as} PO_a$. L'interaction du ligand $PW_{11}O_{39}^{7-}$ avec un ion Ni^{2+} (d^8) tend à rétablir la symétrie T_d du groupe phosphate (figure 2.12).

Pour les composés lacunaires PW_{11} , les bandes de vibrations du tétraèdre PO_4 éclatent en deux composantes à 1085 et 1043 cm^{-1} dans le cas du sel de potassium (figure 2.11a), et 1089 et 1044 cm^{-1} pour le sel de baryum (figure 2.11b) (La préparation du sel de potassium $K_7PW_{11}O_{39}, nH_2O$ [9] est décrite en Annexe 2).

Lors de l'ajout d'un équivalent de sulfate de nickel à la solution contenant le sel de baryum (figure 2.11c), le solide obtenu correspond à un mélange des polyanions lacunaires $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et substitués $PW_{11}NiO_{40}H^{6-}$. En effet, on constate la présence des bandes d'élongation $\nu_{as} P-O_a$ à 1088 et 1044 cm^{-1} , caractéristiques de l'espèce lacunaire et une autre bande à 1061 cm^{-1} , caractéristique de l'espèce substituée par l'ion nickel Ni^{2+} .

Le spectre Infrarouge du dérivé substitué (spectre 2.11d) montre que la structure de Keggin est préservée. La bande correspondant à la vibration de la liaison P- O_a est observée à une seule fréquence [5] à 1062 cm^{-1} , valeur intermédiaire entre celle de $PW_{12}O_{40}^{3-}$ (1080 cm^{-1}) et $PW_{11}O_{39}^{7-}$ (1085 et 1043 cm^{-1}).

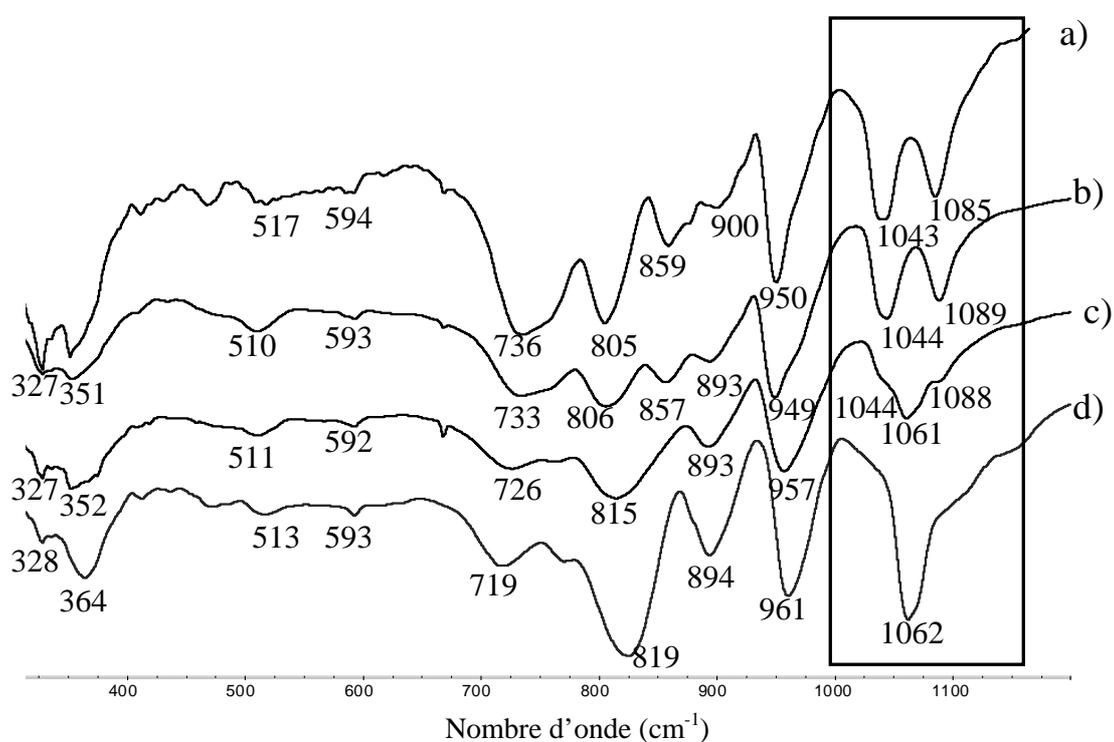


Figure 2.11 : Spectre IR de : a) $K_7PW_{11}O_{39}$, b) $Ba_{7/2}PW_{11}O_{39}$, c) Mélange $PW_{11}O_{39}^{7-}/PW_{11}NiO_{40}H^{6-}$ et d) $NiPW_{11}Ni$

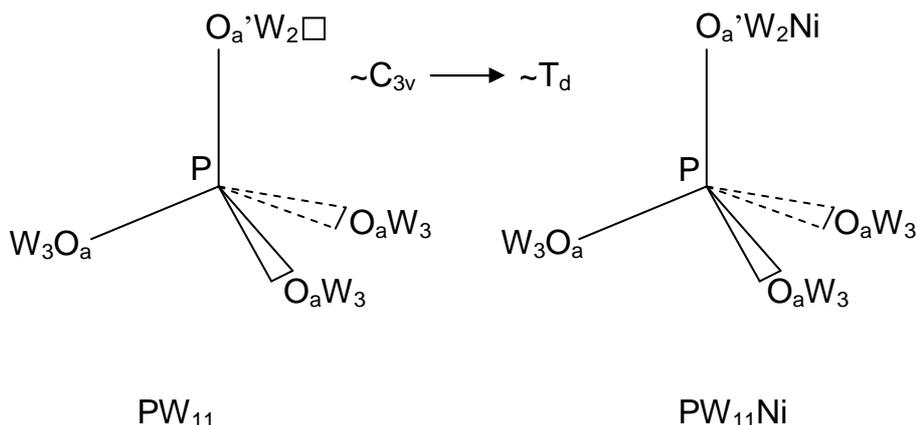


Figure 2.12 : Représentation schématique de l'HPA substitué $PW_{11}Ni$: pseudo-symétrie du tétraèdre PO_4

La spectroscopie Raman ne permet pas de mettre en évidence la formation du polyanion substitué au nickel. Les spectres Raman des différents sels ont une allure similaire. On peut néanmoins noter un léger glissement vers les bas nombres d'onde des bandes d'élongation symétriques P-O_a et W-O_d pour les sels lacunaires de potassium et de baryum (figures 2.13a et 2.13b) en comparaison aux sels de nickel substitués (figures 2.13c et 2.13d).

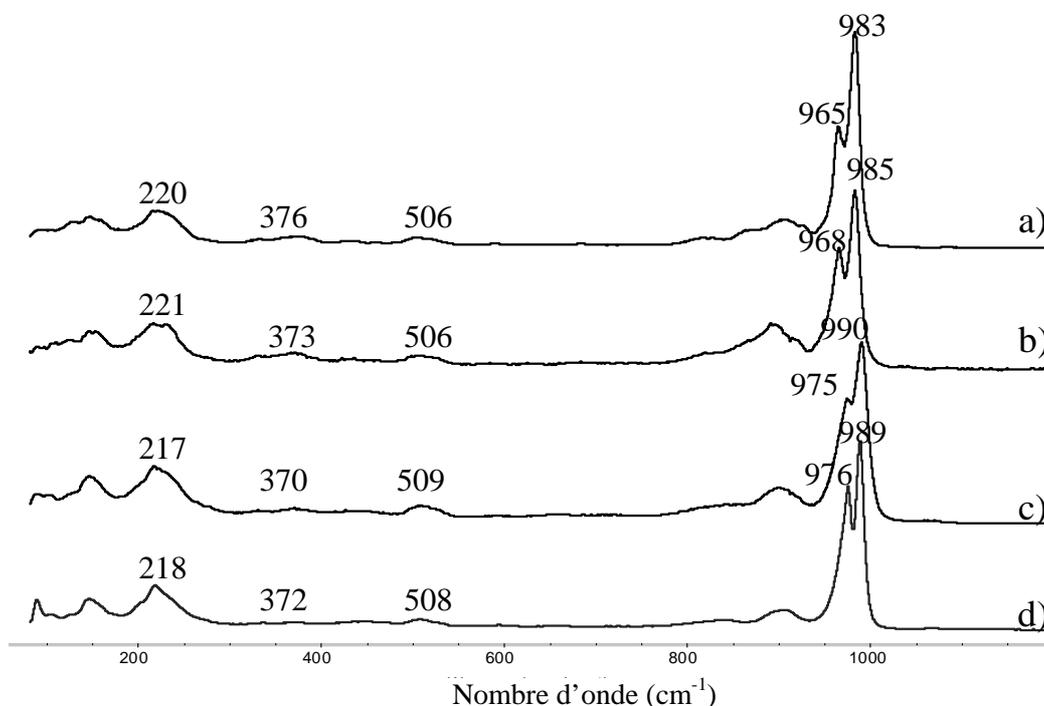


Figure 2.13 : Spectre Raman de : a) $K_7PW_{11}O_{39}$, b) $Ba_{7/2}PW_{11}O_{39}$, c) Mélange $PW_{11}O_{39}^{7-}$ / $PW_{11}NiO_{40}H^{6-}$ et d) $NiPW_{11}Ni$

III.1.2.3. Conclusion

La spectroscopie Infrarouge et Raman permet d'obtenir des renseignements structuraux sur les sels de nickel préparés. Ainsi, les polyanions semblent conservés lors de l'échange ionique pour l'ensemble des sels. La présence d'ions ammonium et d'ions perchlorate a été observée par spectroscopie Infrarouge pour le sel NiH₂W₁₂. Ces quantités d'ions étrangers restent cependant faibles au vu des analyses élémentaires. En particulier, la spectroscopie Infrarouge a pu mettre en évidence la formation du sel NiPW₁₁Ni où un atome de tungstène est remplacé par un atome de nickel.

III.1.3. Analyse ThermoGravimétrique (ATG) et Analyse Thermique Différentielle (ATD)

Des analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur les sels de nickel massiques, afin de déterminer plus précisément le degré d'hydratation des différents composés et de connaître leur domaine de stabilité en température.

De nombreuses études ont été menées depuis plusieurs années sur les hétéropolyacides. Le passage des hétéropolyacides d'un degré d'hydratation à un autre s'accompagne d'un changement de système cristallin. En effet, dans les hétéropolyacides et les sels solubles, l'eau d'hydratation est une eau de cristallisation. Cette dernière évolue en fonction du traitement thermique. Des hydrates stables sont obtenus dans des domaines de température plus ou moins étendus. Les travaux de Fournier et al. [10] ont permis de préciser la structure de ces hydrates variant de x à y molécules d'eau dans le cas des acides phosphomolybdiques, phosphotungstiques et de leurs équivalents monovanadiques. Des études par spectroscopie Infrarouge et diffraction des rayons X ont également été réalisées sur ces acides notamment par Rocchiccioli-Deltcheff et al. [2, 11, 12]. Il est suggéré [12], dans une comparaison entre les acides massiques et supportés, que le support diminue la stabilité de l'unité de Keggin, comme dans le cas de l'acide silicomolybdique où la destruction de l'HPA intervient à une température plus basse de 20 à 30°C pour l'acide supporté sur la silice comparé à l'acide massique.

Toutefois il faut garder à l'esprit que ces mesures sont des mesures dynamiques, fortement dépendantes des conditions opératoires (vitesse de chauffe, flux du gaz vecteur, masse initiale de l'échantillon...) et ne donnent accès, en aucune manière, aux états thermodynamiques. Dans notre cas, nous aurons donc accès aux différentes étapes cinétiques du départ de l'eau de cristallisation ou de constitution voire physisorbée, liée à l'échantillon. Comme pour tout phénomène cinétique, le repérage des températures doit se faire en début de

phénomène et non au niveau des inflexions (ATG) ou des maxima (ATD) qui traduisent uniquement les conditions dans lesquelles le départ d'eau présente sa vitesse maximale.

Les conditions opératoires sont résumées à l'Annexe 3.

III.1.3.1. Composés précurseurs

Une étude par thermogravimétrie a été menée sur les acides phosphotungstique H₃PW₁₂ et silicotungstique H₄SiW₁₂ ainsi que sur le métatungstate d'ammonium MTA.

III.1.3.1.1. H₃PW₁₂O₄₀, 13H₂O et H₄SiW₁₂O₄₀, 13H₂O

Les courbes d'ATG des hétéropolyacides présentent des allures semblables. On retrouve les mêmes hydrates. Ils cristallisent avec la même symétrie cristalline [10] et ont des domaines de stabilité thermique comparables. La figure 2.14 représente les courbes d'ATG-ATD de ces deux acides.

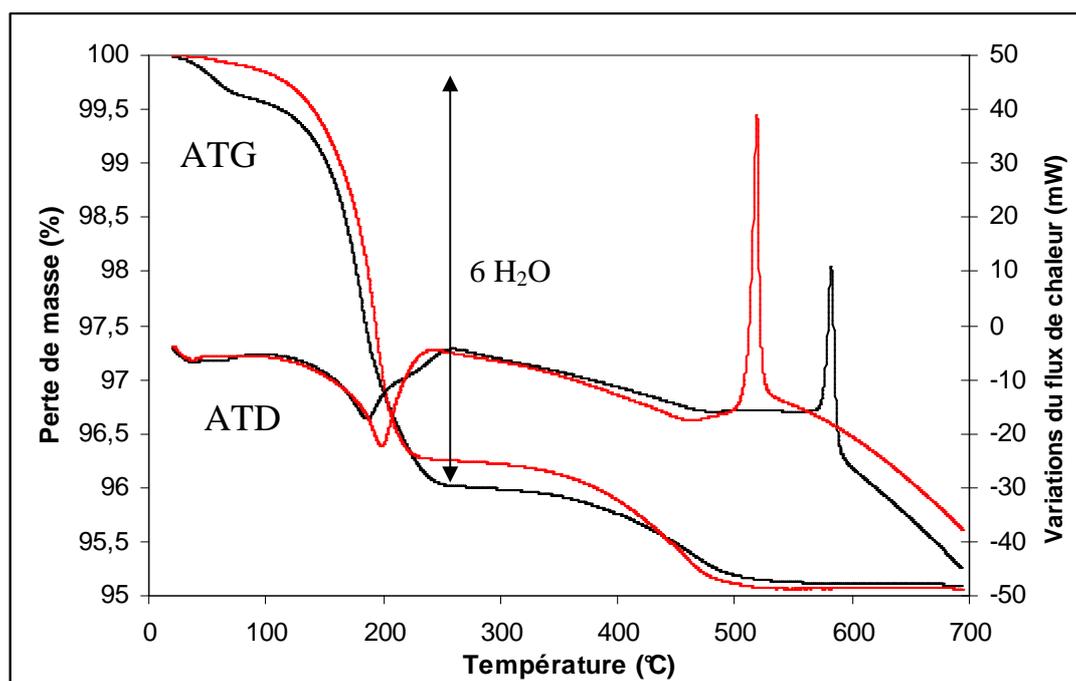


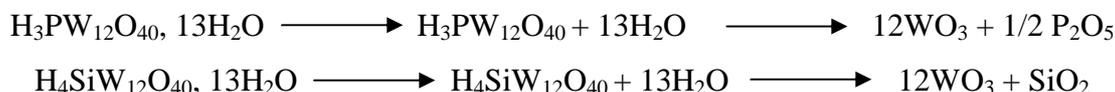
Figure 2.14 : Courbes d'ATG-ATD de H₃PW₁₂ (en noir) et H₄SiW₁₂ (en rouge)

On note pour les acides la présence d'une perte de masse d'eau de cristallisation nette conduisant à l'hydrate à 6 molécules d'eau, bien illustrée en ATD par un phénomène endothermique.

Jusqu'aux alentours de 350-400°C, pour les acides H₃PW₁₂ et H₄SiW₁₂, on observe un palier correspondant aux acides anhydres.

Pour les deux acides, la perte de masse jusque 550°C correspond à la perte de masse d'eau de constitution (1,5 H₂O dans le cas de H₃PW₁₂ et 2 H₂O pour H₄SiW₁₂) laissant place à un palier attribué aux différents oxydes formés lors de la destruction du polyanion.

La décomposition des acides peut être résumée par les équations suivantes :



III.1.3.1.2. MTA : (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, xH₂O

Les courbes ATG-ATD du sel d'ammonium sont présentées figure 2.15. La décomposition du composé peut être résumée par l'équation suivante :



On observe une perte totale de masse de 7,5 % soit une masse de départ du composé de 2956 g.mol⁻¹, correspondant au départ des ions ammonium sous la forme d'ammoniac et de molécules d'eau (2NH₃+H₂O). Il n'est pas possible d'identifier avec certitude chaque partie du thermogramme car la masse d'une molécule d'eau est proche de celle d'une molécule d'ammoniac. Cependant, le palier observé au-delà de 450°C correspond à l'oxyde WO₃ formé lors de la destruction de l'anion.

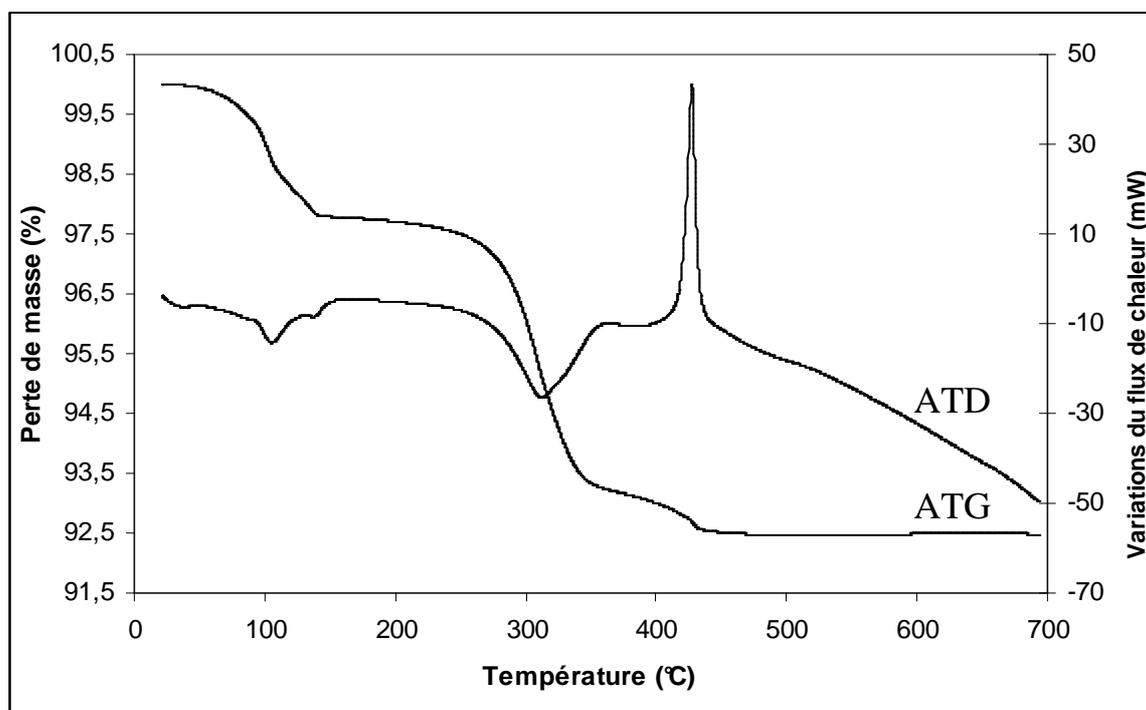


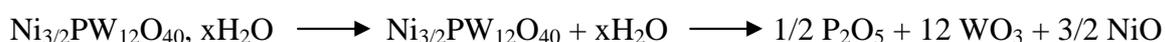
Figure 2.15 : Courbes d'ATG-ATD du MTA

III.1.3.2. Les sels de nickel à structure de type Keggin

On observe un comportement assez similaire pour les sels de nickel NiPW12, NiSiW12 et NiH2W12. Aucun palier net ne met en évidence de composés définis. Ces pertes de masse sont accompagnées de variations assez importantes du flux de chaleur, avec apparition de différents pics endothermiques comme montré sur les figures 2.16, 2.17 et 2.18.

III.1.3.2.1. NiPW12, xH₂O

Les courbes ATG-ATD du sel NiPW12 sont présentées figure 2.16. La perte totale de masse observée est de 9,6 %. La masse molaire initiale du produit est de 2965 g.mol⁻¹. La décomposition du solide peut être résumée sous la forme d'équations présentées ci-dessous :



On observe une perte de masse continue jusqu'à 400°C correspondant au départ de 17 molécules d'eau. Comme suggéré précédemment, le nickel se trouve probablement dans la maille comme cation hexahydraté. Il faut tenir compte de l'eau liée au nickel soit 9 molécules d'eau. Le composé de départ serait alors un hydrate à 8 molécules d'eau.

En chauffant jusqu'à 700°C, on obtient un palier correspondant aux différents oxydes obtenus par la destruction de l'anion de type Keggin (P₂O₅, WO₃, NiO).

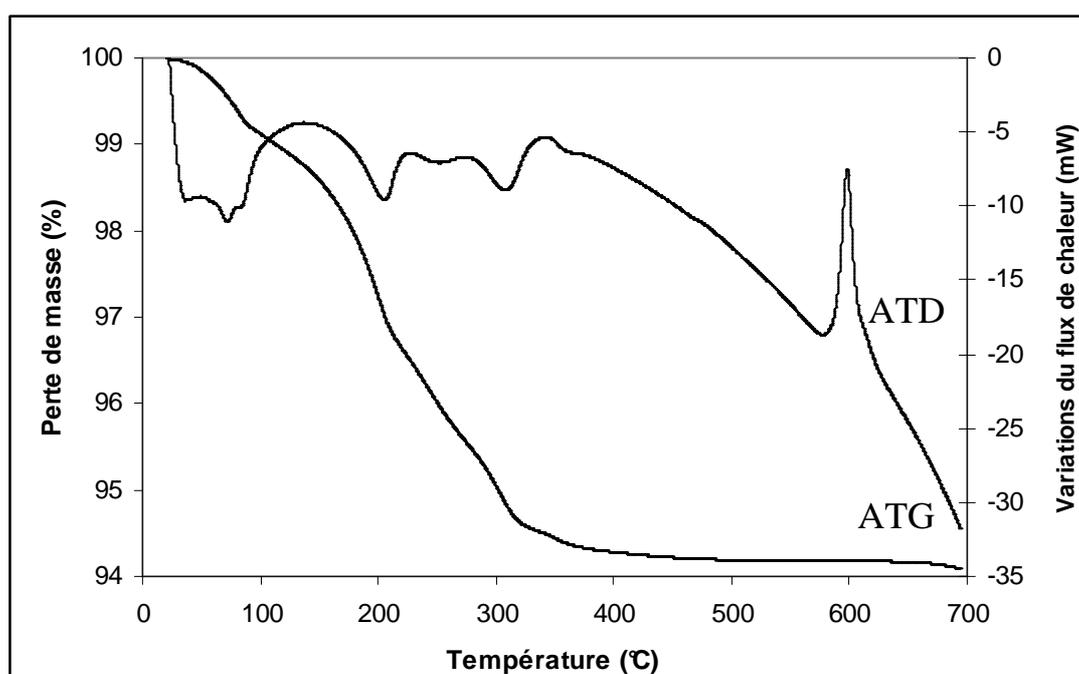


Figure 2.16 : Courbes d'ATG-ATD du sel NiPW12

III.1.3.2.2. NiSiW12, xH₂O

Les courbes ATG-ATD du sel NiSiW12 sont présentées figure 2.17. La perte totale de masse est de 10,3 %. On obtient donc pour ce composé une masse molaire initiale de 2992 g.mol⁻¹.

La perte de masse progressive, dès le début de la chauffe, jusque 450°C correspond au départ de 18 molécules d'eau. Le nickel est lié à 12 molécules d'eau. Le sel NiSiW12 serait donc un hydrate à 6 molécules d'eau.

La dernière partie de la courbe (450-700°C) est attribuable au palier correspondant aux différents oxydes formés lors de la destruction du polyanion.

La décomposition du sel de nickel NiSiW12 peut être résumée par les équations suivantes :

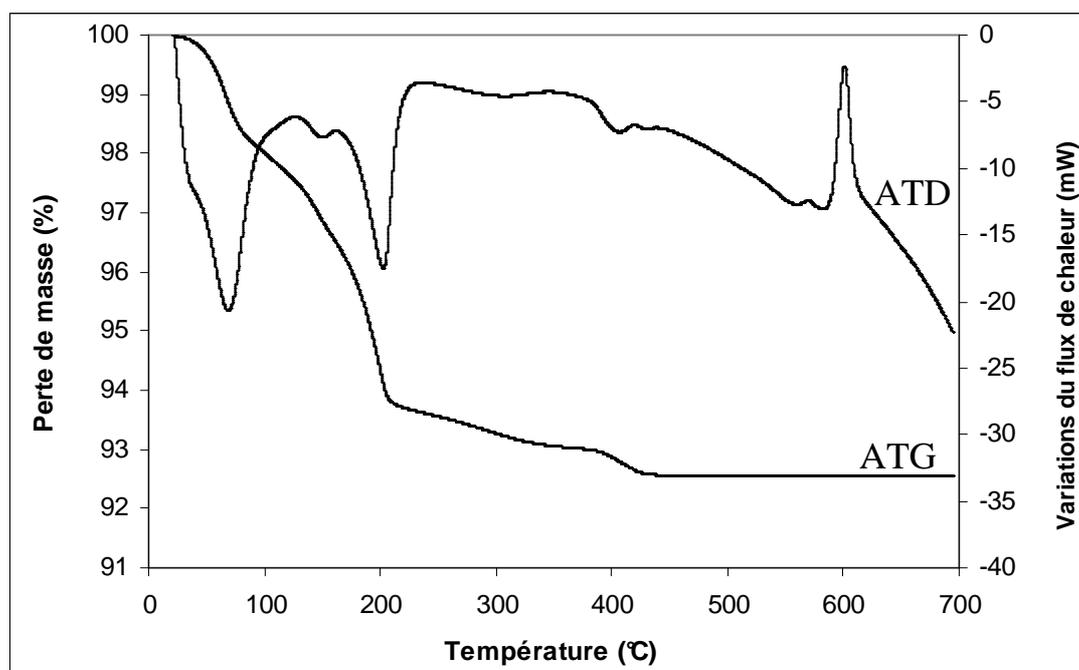
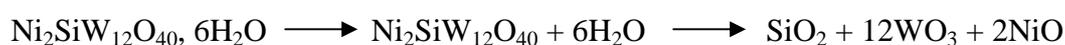


Figure 2.17 : Courbes d'ATG-ATD du sel NiSiW12

III.1.3.2.3. NiH2W12, xH₂O

Les courbes ATG-ATD du sel de nickel sont présentées figure 2.18. La perte totale de masse est de 14,6 % soit une masse molaire du composé de 3024 g.mol⁻¹.

Compte-tenu de la présence d'ammonium résiduel, comme montré précédemment par analyse élémentaire, il n'est pas possible d'interpréter avec certitude le thermogramme de ce sel. On peut néanmoins noter qu'au-delà de 500°C, on observe un palier correspondant aux différents oxydes formés (WO₃ et NiO) lors de la destruction de l'anion.

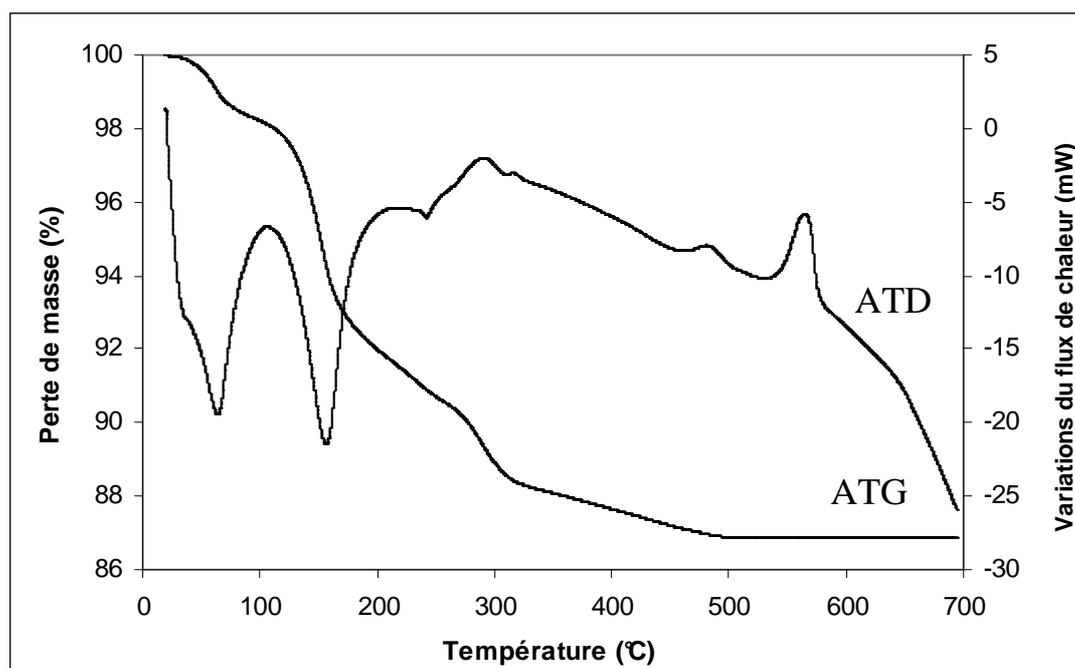


Figure 2.18 : Courbes d'ATG-ATD du sel NiH₂W₁₂

Pour chaque sel de nickel à structure de type Keggin, on observe un pic exothermique fin aux alentours de 550-600°C.

Des études réalisées par Fournier et al. sur la nature des hydrates des acides phosphomolybdiques, phosphotungstiques et leurs équivalents monovanadiques [10] par ATG-ATD et DRX montrent que le pic exothermique observé correspond à la cristallisation de l'oxyde amorphe formé lors de la décomposition de l'HPA par perte d'eau de constitution.

Les pertes de masse comprises entre 25 et 500°C conduisent à un nombre approximatif de molécules d'eau d'hydratation respectivement de 8 et 6 pour les sels NiPW₁₂ et NiSiW₁₂. D'un point de vue cinétique, la stabilité des sels pourrait être classée selon la séquence : NiH₂W₁₂ < NiSiW₁₂ ~ NiPW₁₂. Cependant, les mesures thermogravimétriques sont des mesures dynamiques et il est probable que la cinétique des réactions d'évolution en phase solide diffère beaucoup d'un composé à l'autre, en particulier en fonction de la cristallinité.

III.1.3.3. Les sels de nickel à structure de type Keggin lacunaire et substituée

Les thermogrammes obtenus dans le cas des sels de nickel à structure de type Keggin lacunaire et substituée font apparaître une perte de masse progressive et continue de 25 à 500°C (figure 2.19). Ceci implique que les sels ne sont pas stables thermiquement et se décomposent progressivement en oxyde par perte d'eau. Au-delà de 500°C, le pseudo-palier

observé correspond aux oxydes formés lors de la décomposition du sel (NiO, SiO₂, WO₃ pour le sel NiSiW11 et NiO, P₂O₅, WO₃ pour le sel NiPW11Ni).

La perte totale de masse observée est respectivement de 16 % et 18 % pour les sels NiPW11Ni et NiSiW11. La masse molaire des composés étant respectivement de 2929 g.mol⁻¹ et 2909 g.mol⁻¹, les sels sont donc des hydrates à 6 molécules d'eau.

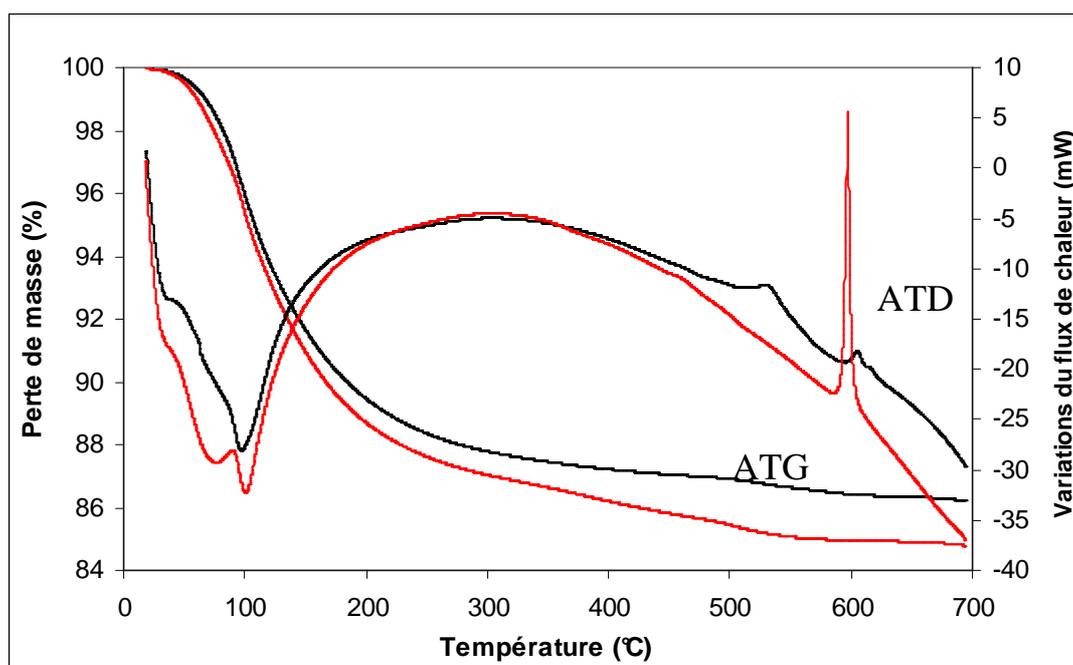


Figure 2.19 : Courbes d'ATG-ATD de NiSiW11 (en rouge) et NiPW11Ni (en noir)

III.1.3.4. Conclusion

L'étude par analyse thermogravimétrique nous permet de classer les solides en 2 catégories.

Dans la première catégorie, nous pouvons classer les acides H₃PW₁₂ et H₄SiW₁₂. Ils se décomposent de manière similaire en perdant leur eau de cristallisation en formant un acide anhydre qui se décompose par perte d'eau de constitution.

Dans la seconde catégorie, nous classerons les sels de nickel. Ils se décomposent progressivement sans que l'on puisse identifier d'intermédiaires thermodynamiquement stables.

III.2. Caractérisations en solution

Les solutions sont obtenues après dissolution dans l'eau des sels de nickel massiques précédemment caractérisés. Selon la nature de l'atome central et la structure hétéropolyanionique considérée, les HPA et HPC présentent des solubilités différentes. Le tableau 2.8 rassemble les valeurs des solubilités dans l'eau à température ambiante de chacun des sels étudiés, estimées visuellement par dissolution jusqu'à début d'excès de solide. Ces valeurs sont exprimées en équivalent de tungstène en mole par litre. On peut noter la grande solubilité du métatungstate d'ammonium (cette solubilité devient plus faible lors de l'échange des contre-ions ammonium par le nickel) et en revanche la faible solubilité du sel de nickel du phosphotungstate NiPW12.

Composé	Solubilité (mol W.L ⁻¹)
H3PW12	1,3
H4SiW12	1,6
MTA	8,1
NiPW12	0,9
NiSiW12	1
NiH2W12	1,3
NiSiW11	1,4
NiPW11Ni	1,3

Tableau 2.8 : Solubilité des différents sels dans l'eau

En solution, chaque sel sera caractérisé par Spectroscopie Raman, RMN et par polarographie.

III.2.1. Etude par spectroscopie Raman

La concentration des solutions est choisie de manière à réaliser une imprégnation à sec du support de silice-alumine ; le volume de solution utilisé est donc proche du volume poreux du support. La concentration des solutions d'imprégnation est fixée à 0,07 mol.L⁻¹ d'HPC ce qui correspond à la solubilité maximale du composé le moins soluble NiPW12. Cette valeur permet d'atteindre une même teneur de 12 % en équivalent de WO₃ sur le support pour tous les précurseurs oxydes.

Les spectres Raman des sels, en solution aqueuse, reportés dans la figure 2.20, sont similaires à ceux des composés massiques étudiés précédemment, avec quelques variations des fréquences de vibration. L'observation de raies analogues pour ces différents composés est en faveur de la préservation de la structure hétéropolyanionique après mise en solution dans l'eau. On peut cependant noter une faible bande à 997 cm^{-1} pour le sel NiSiW11 (figure 2.20d), attribuée à la bande d'élongation ν_s W-O_d de l'espèce SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Il semble que l'acide silicotungstique H₄SiW₁₂ utilisé lors de la préparation de l'espèce lacunaire SiW₁₁O₃₉⁸⁻, n'ait pas été totalement transformé en composé lacunaire. La faible contribution du polyanion SiW₁₂O₄₀⁴⁻ dans le sel NiSiW11 est plus visible en solution aqueuse car le milieu est homogénéisé. Cette raie n'est pas observable par spectroscopie Raman pour le sel massique car le solide est probablement légèrement hétérogène (paragraphe III.1.2.2.1).

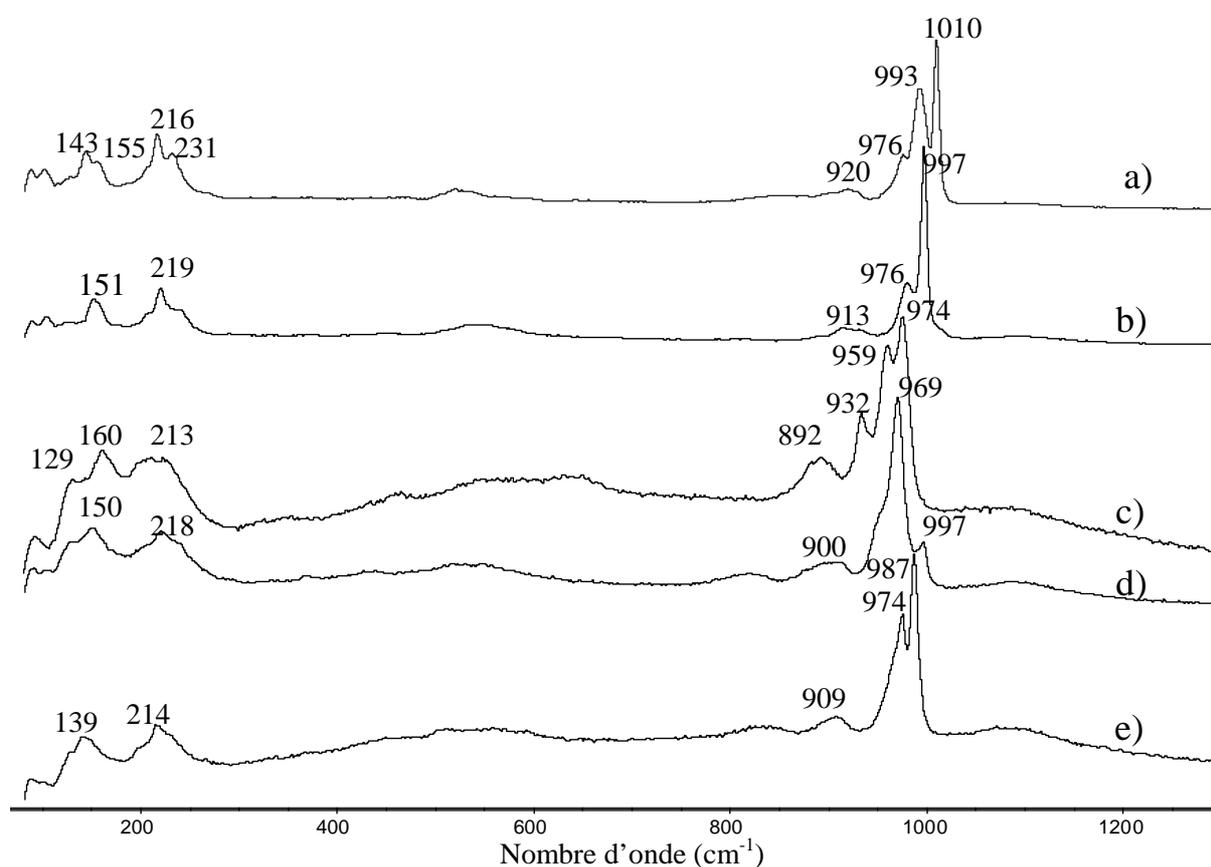


Figure 2.20 : Spectres Raman des sels d'HPA en solution : a) NiPW12, b) NiSiW12, c) NiH₂W12, d) NiSiW11 et e) NiPW11Ni

III.2.2. Spectroscopie RMN

Les noyaux étudiés par spectroscopie RMN sont le phosphore ^{31}P , le silicium ^{29}Si et le tungstène ^{183}W . Pour les noyaux ^{29}Si et ^{183}W , peu réceptifs, nous avons utilisé la séquence UDEFT (Uniform Driven Equilibrium Fourier Transform) mise au point par Piotto et al. [13]. Cette séquence permet d'optimiser le temps de relaxation (les noyaux ^{29}Si et ^{183}W relaxent très lentement), se traduisant par un temps d'acquisition plus court.

III.2.2.1. Etude par RMN ^{31}P

Les spectres RMN ^{31}P de l'acide phosphotungstique ainsi que des sels de nickel NiPW12 et NiPW11Ni ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 300MHz.

III.2.2.1.1. L'acide phosphotungstique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

III.2.2.1.1.1. Effet de la dilution

Les spectres RMN ^{31}P de l'acide phosphotungstique à différentes concentrations ont été comparés. La figure 2.21 représente les spectres RMN ^{31}P de H3PW12 à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

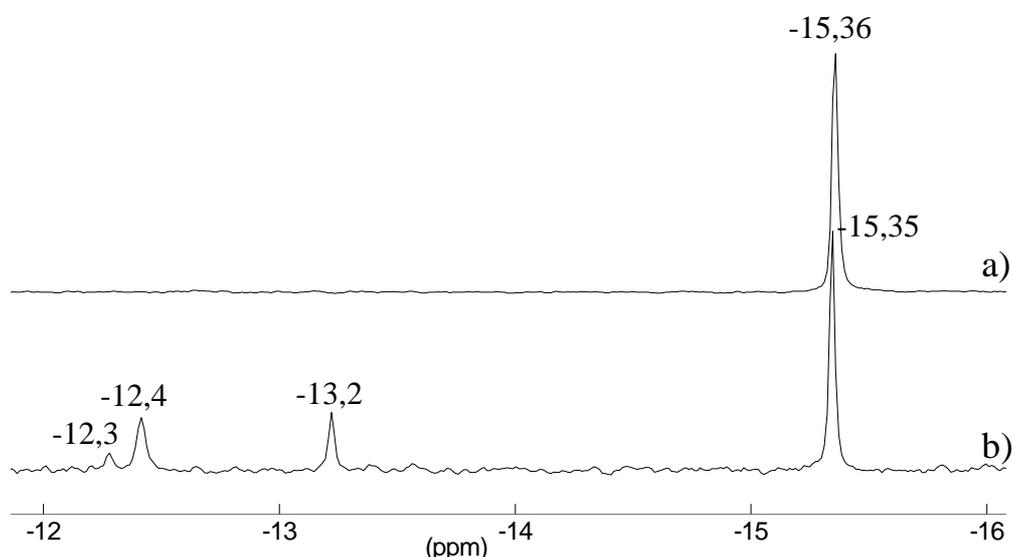


Figure 2.21 : Spectre RMN ^{31}P de H3PW12 à : a) $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et b) $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Le spectre de l'acide à une concentration de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (pH de la solution : 0,4) présente une raie à -15,36 ppm caractéristique du phosphore dans le polyanion à structure de Keggin (figure 2.21a). Le déplacement chimique par rapport à H_3PO_4 rapporté dans la littérature est -14,9 ppm pour une solution de concentration $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ [14] et -14,5 ppm pour une solution $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ [15].

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques des deux spectres obtenus.

Spectre	a)	b)			
$\delta(\text{ppm})$	-15.36	-12.3	-12.4	-13.2	-15.35
largeur à mi-hauteur (Hz)	2,95	4.04	4.97	3.28	2.82
Intensité (u. a.)	100	6	33	22	100
Attribution proposée	$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	$\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	$\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$	$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Tableau 2.9 : Caractéristiques des spectres RMN ^{31}P des solutions de H3PW12 à différentes concentrations

A 10^{-3} mol.L $^{-1}$ (figure 2.21b), on observe une décomposition partielle (environ 40 %) de l'ion de Keggin même en milieu acide (pH=0,7). La dissolution d'un HPA dans l'eau peut entraîner sa décomposition partielle par hydrolyse. En effet, il existe des équilibres entre l'HPA et les produits de dégradation partielle. Comme attendu, si la concentration en HPA diminue, le facteur de dissociation augmente et le composé est davantage dégradé. Le pic à -13,2 ppm pourrait correspondre à l'isomère α de l'ion Dawson $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ où les deux atomes de phosphore occupent des sites équivalents. En milieu acide, un des produits de dégradation de l'anion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ est l'ion trivacant $\text{H}_6\text{PW}_9\text{O}_{34}^{3-}$ dont la dimérisation en espèces $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ (isomères α ou β) est observée si la concentration de la solution reste notable [16]. Les pics à -12,4 et -12,3 ppm pourraient ainsi être assignés à l'isomère β de l'ion Dawson $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ où les deux atomes de phosphore sont inéquivalents [14]. La différence d'intensité des deux pics est probablement due à un temps de relaxation différent. La spectroscopie RMN met en avant une décomposition notable de l'acide H3PW12 par simple effet de dilution. Ceci doit être pris en compte lors de l'étape d'imprégnation.

III.2.2.1.1.2. Effet du pH

Nous avons cherché à identifier les espèces présentes en solution lors de l'élévation du pH d'une solution de H3PW12 par ajout d'hydroxyde de baryum. Le spectre 2.22a correspond à une solution à 5.10^{-2} mol.L $^{-1}$ de H3PW12 à laquelle on ajoute 1,5 équivalents d'hydroxyde de baryum (réactif utilisé lors de la préparation du sel NiPW12). Le pH de la solution est alors voisin de 2,8. On observe différents signaux. L'atome de phosphore de l'ion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ (-15,35 ppm) ne représente que 26 % du signal total contre 31 % pour l'ion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ identifié à -11,8 ppm. Les autres pics correspondent probablement à d'autres produits de dégradation non identifiés.

Le pH est ensuite ajusté à 3 par ajout de soude ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), induisant la dégradation totale du polyanion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en espèce lacunaire $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ (figure 2.22b). En effet, le seul pic présent à $-11,5 \text{ ppm}$ est attribué au phosphore de l'espèce $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$. En augmentant le pH jusqu'à 3, on favorise ainsi la formation exclusive du dérivé lacunaire.

On ajuste alors le pH à 2,5 à l'aide d'acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) (figure 2.22c). Contrairement au spectre précédent, on ne forme pas exclusivement l'espèce de type Keggin $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. En effet, seulement 39 % de la teneur en phosphore correspond au dérivé de type Keggin ($-15,38 \text{ ppm}$) contre 4 % en dérivé lacunaire ($-11,8 \text{ ppm}$). Pour ces solutions dont le pH se situe entre 2 et 3, les spectres sont complexes et l'attribution des signaux RMN est incertaine. La variation du déplacement chimique observée pour l'espèce $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ de $-11,5$ à $-11,8 \text{ ppm}$ peut être due à la non utilisation d'étalon interne.

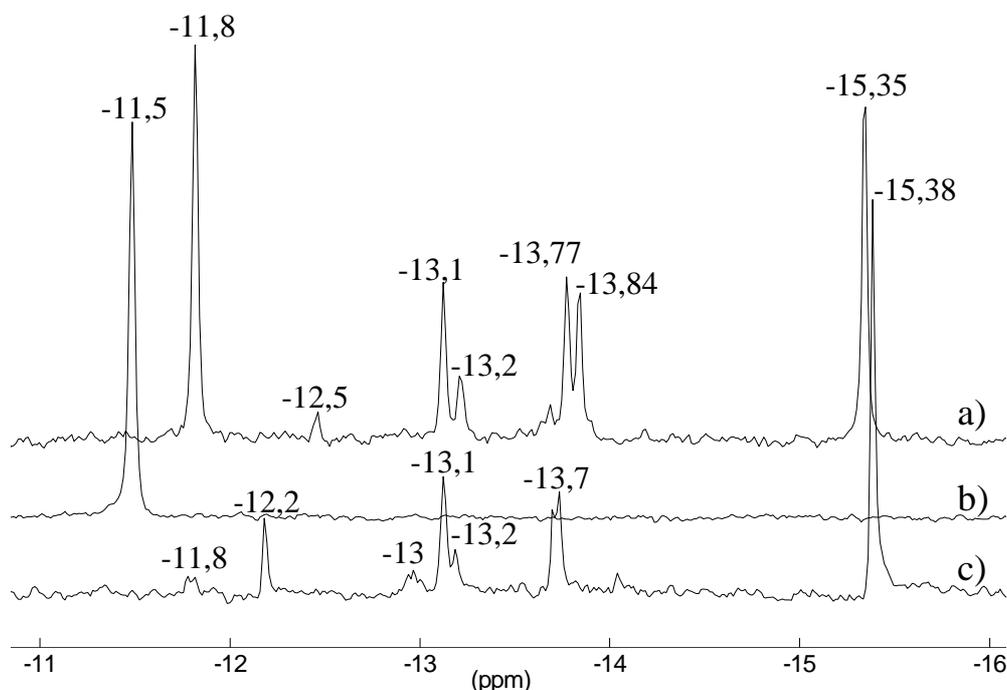


Figure 2.22 : Spectre RMN ^{31}P de : a) $\text{H}_3\text{PW}_{12} + 1,5\text{éq Ba(OH)}_2$ à $\text{pH}=2,8$, b) $\text{H}_3\text{PW}_{12} + 1,5\text{éq Ba(OH)}_2$ à $\text{pH}=3$ et c) $\text{H}_3\text{PW}_{12} + 1,5\text{éq Ba(OH)}_2$ à $\text{pH}=2,5$

Les caractéristiques de chaque spectre sont rassemblées dans le tableau suivant :

Spectre	a)						
$\delta(\text{ppm})$	-11,8	-12,5	-13,1	-13,2	-13,77	-13,84	-15,35
largeur à mi-hauteur (Hz)	3,7	3,7	3,6	7,9	4,2	10	3,2
Intensité (u. a.)	100	6	36	21	39	41	85
Attribution	$\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$						$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$
Spectre	c)						
$\delta(\text{ppm})$	-11,8	-12,2	-13	-13,1	-13,2	-13,7	-15,38
largeur à mi-hauteur (Hz)	3,6	3	8,9	4,2	2,7	3,7	2,8
Intensité (u. a.)	10	20	21	41	12	48	100
Attribution	$\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$						$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$

Tableau 2.10 : Caractéristiques des spectres RMN ^{31}P des solutions de H_3PW_{12} + 1,5 éq $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en fonction du pH

III.2.2.1.1.3. Conclusion

Comme attendu, cette étude confirme que les espèces hétéropolyanioniques présentes en solution aqueuse sont sensibles à la concentration et au pH. En solution, on vérifie la dégradation du polyanion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ en $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, favorisée par élévation du pH, propriété que nous avons utilisée pour la synthèse des sels lacunaires.

III.2.2.1.2. Influence du nickel dans les structures hétéropolyanioniques

Le spectre RMN ^{31}P du composé de type Keggin NiPW_{12} (figure 2.23) est comparé à celui du composé à structure de type Keggin substituée $\text{NiPW}_{11}\text{Ni}$ (figure 2.24). Ces spectres sont enregistrés pour une même concentration de la solution en HPA égale à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec une quantité de nickel différente : 1,5 équivalents pour l'un et 4 équivalents pour l'autre.

Pour NiPW_{12} , on observe deux signaux : l'un à -15,37 ppm et l'autre à -13,1 ppm. Le premier pic est attribuable au phosphore du polyanion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Le second correspond au phosphore de l'isomère α de l'espèce $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$. Une faible décomposition (environ 5 %) du composé semble se produire lors de l'échange des contre-ions. Globalement, l'état d'équilibre de la solution est conservé. Le sel NiPW_{12} préserve donc la structure de Keggin lors de sa dissolution en milieu aqueux.

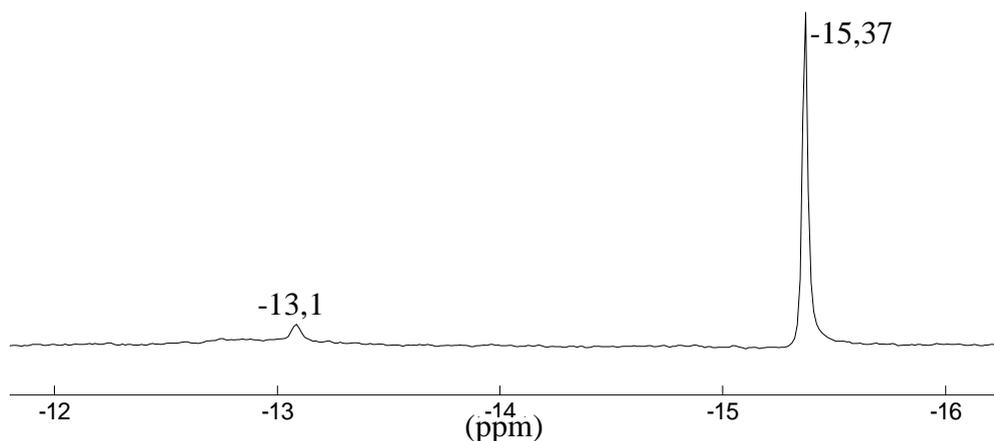


Figure 2.23 : Spectre RMN ^{31}P de NiPW12 à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

En ce qui concerne l'espèce NiPW11Ni, on observe un unique signal à 487 ppm. Du fait du paramagnétisme apporté par l'élément Ni^{2+} , présent dans la structure de Keggin comme justifié précédemment par spectroscopie Infrarouge, le pic RMN très large est très fortement déblindé [17, 18]. Cet effet paramagnétique se manifeste à travers une liaison du type $\text{P-O}_a\text{-Ni}$. Il devrait conduire à la disparition du signal si le recouvrement orbitalaire était fort mais on a déjà signalé que les liaisons PO_a étaient courtes devant les longueurs de liaison W-O_a ce qui permettait de considérer le tétraèdre PO_4 comme isolé. L'effet paramagnétique des ions Ni^{2+} , certes fort, se traduit par un effet sur la susceptibilité magnétique (renforcement du champ local).

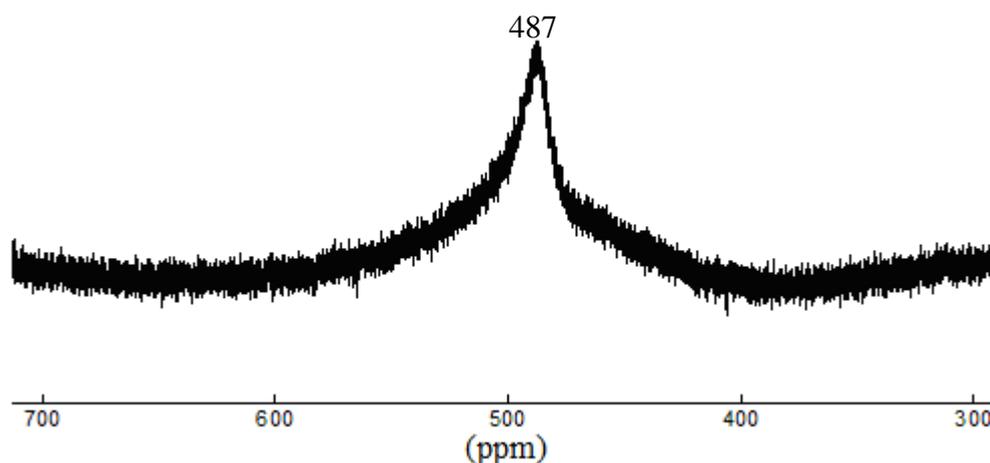


Figure 2.24 : Spectre RMN ^{31}P de NiPW11Ni à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Pour confirmer l'attribution de ce signal RMN ^{31}P très fortement déblindé, nous avons étudié une solution de $\text{Ba}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à laquelle on ajoute un équivalent de sulfate de nickel. Nous mettons à nouveau en évidence la formation de l'espèce substituée

(présence confirmée par spectroscopie Infrarouge). En effet, deux signaux RMN sont alors présents (spectre non présenté) : l'un à -11,5 ppm caractéristique du phosphore présent dans l'espèce $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et l'autre à 481 ppm attribuable au phosphore présent dans l'espèce $PW_{11}NiO_{40}H^{6-}$. Cette solution est donc un mélange de deux espèces : $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et $PW_{11}NiO_{40}H^{6-}$. Dès l'ajout d'une faible quantité de nickel dans la solution, le nickel s'insère dans la structure du polyanion déplaçant le signal vers les champs faibles, par effet paramagnétique.

Ainsi, la synthèse du sel de nickel de $PW_{11}O_{39}^{7-}$ permet l'introduction d'un atome de nickel à la place d'un atome de tungstène à l'intérieur de la structure de Keggin, qui est par ailleurs préservée formant l'HPC NiPW11Ni.

III.2.2.2. Etude par RMN ^{29}Si

Les spectres RMN ^{29}Si de l'acide silicotungstique ainsi que des sels de nickel NiSiW12 et NiSiW11 ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 400MHz.

III.2.2.2.1. L'acide silicotungstique

On observe deux signaux (figure 2.25) : le pic large à -110 ppm présente le signal du verre de la sonde RMN, le pic à -85 ppm est attribuable au silicium dans le polyanion H4SiW12.

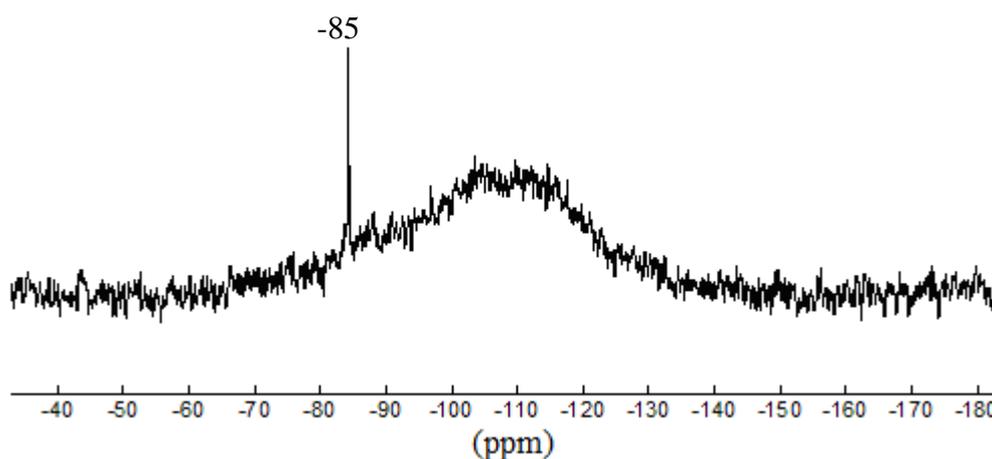


Figure 2.25 : Spectre RMN ^{29}Si de H4SiW12 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

III.2.2.2.2. Influence du nickel dans les structures hétéropolyanioniques

Comme précédemment, on compare les spectres des composés de type Keggin NiSiW12 et de type Keggin lacunaire NiSiW11. Les spectres, représentés figure 2.26, sont enregistrés pour une même concentration de la solution en HPA égale à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ avec une quantité de nickel différente : 2 équivalents pour l'un (spectre 2.26a) et 4 équivalents pour l'autre (spectre 2.26b).

Pour les deux composés, on observe un même signal à -85 ppm qui est caractéristique du silicium dans le polyanion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Pour l'espèce NiSiW11, ce signal peut être assimilable à la présence d'une faible contribution de l'espèce $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$, comme cela a été constaté par spectroscopie Raman à l'état liquide (paragraphe III.2.1). Les sels massiques NiSiW12 et NiSiW11 ont alors été enregistrés à l'état solide (spectres non présentés). On observe un signal à -85,1 ppm (par rapport au tétraméthylsilane, noté TMS) pour le sel NiSiW12, ce qui confirme le signal observé en RMN liquide. Dans le cas du sel lacunaire NiSiW11, aucun signal n'est observé dans la fenêtre -400 à 1000 ppm. La faible contribution du polyanion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ à structure de type Keggin n'est également pas observée par RMN solide. De plus, comme observé par RMN liquide ^{29}Si , aucun signal n'est observé pour le sel lacunaire NiSiW11.

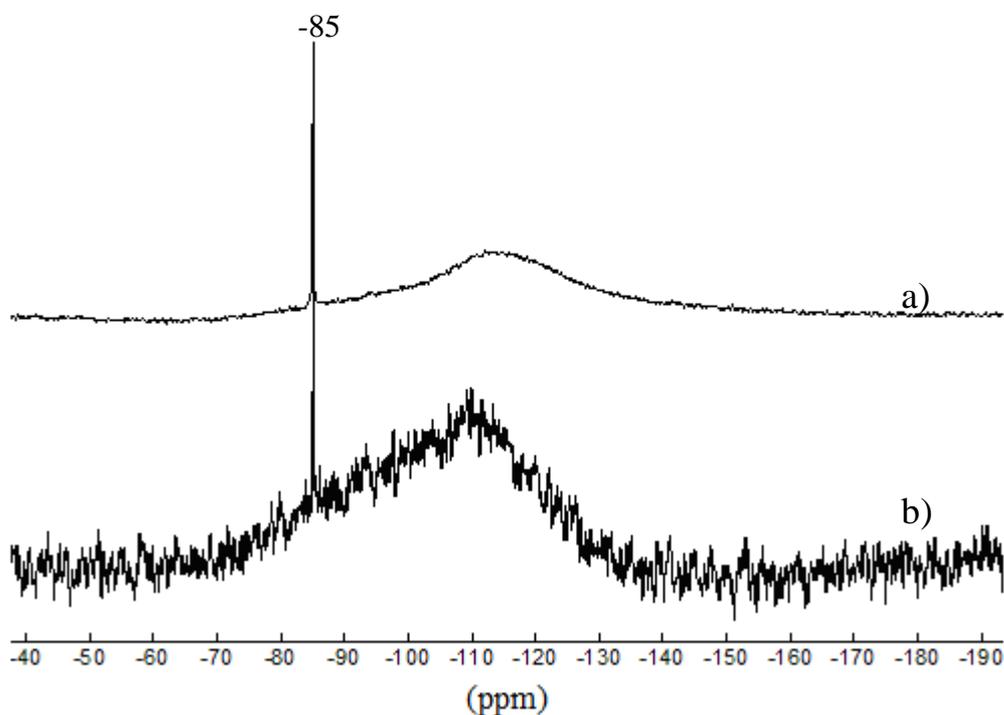


Figure 2.26 : Spectre RMN ^{29}Si de : a) NiSiW12 et b) NiSiW11 à $5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Afin de déterminer le déplacement chimique de l'espèce lacunaire $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, nous avons dans un premier temps enregistré les spectres des sels de potassium $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ (dont les synthèses sont décrites en Annexe 2) en RMN solide du silicium (référence TMS). Les spectres sont présentés figure 2.27.

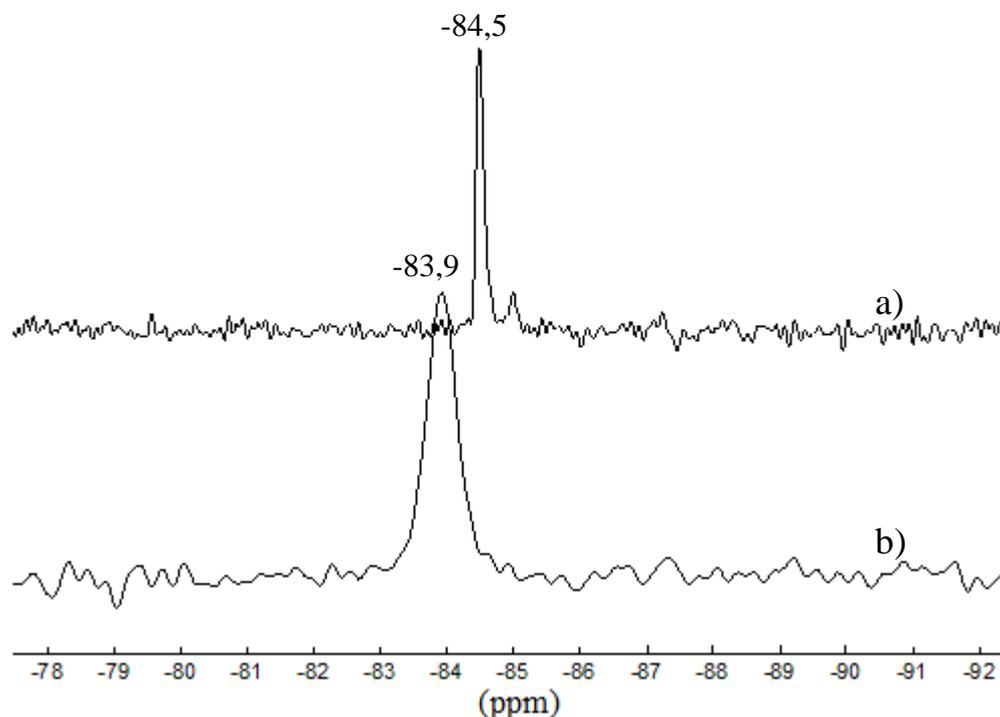


Figure 2.27 : Spectre RMN solide de ^{29}Si de a) $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ et b) $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$

On observe un déplacement chimique de -84,5 ppm pour l'espèce de type Keggin contre -83,9 ppm pour l'espèce lacunaire. On constate un léger écart (0,6 ppm) de déplacement chimique entre les deux polyanions qui sont donc identifiables par RMN solide du silicium. Néanmoins, les signaux possèdent des largeurs de raies très différentes dues à des temps de relaxation très différents. Le silicium ^{29}Si relaxe plus vite dans le sel $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$. Ce même phénomène a été observé par spectroscopie Infrarouge. En effet, on observe un élargissement de l'ensemble des bandes de vibration du composé $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ par comparaison avec le composé $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

Dans un second temps, nous avons préparé des solutions d'acide silicotungstique à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ auxquelles on a ajouté des quantités croissantes de soude. Chaque spectre a été enregistré par rapport au 4,4-diméthyl-4-silapentane, appelé communément DSS. L'ajout successif de soude permet l'augmentation du pH, favorisant ainsi la dégradation de l'espèce

$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ au profit de l'espèce $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, ce qui permet de déterminer simultanément le déplacement chimique des deux espèces en solution. Chaque spectre est présenté figure 2.28.

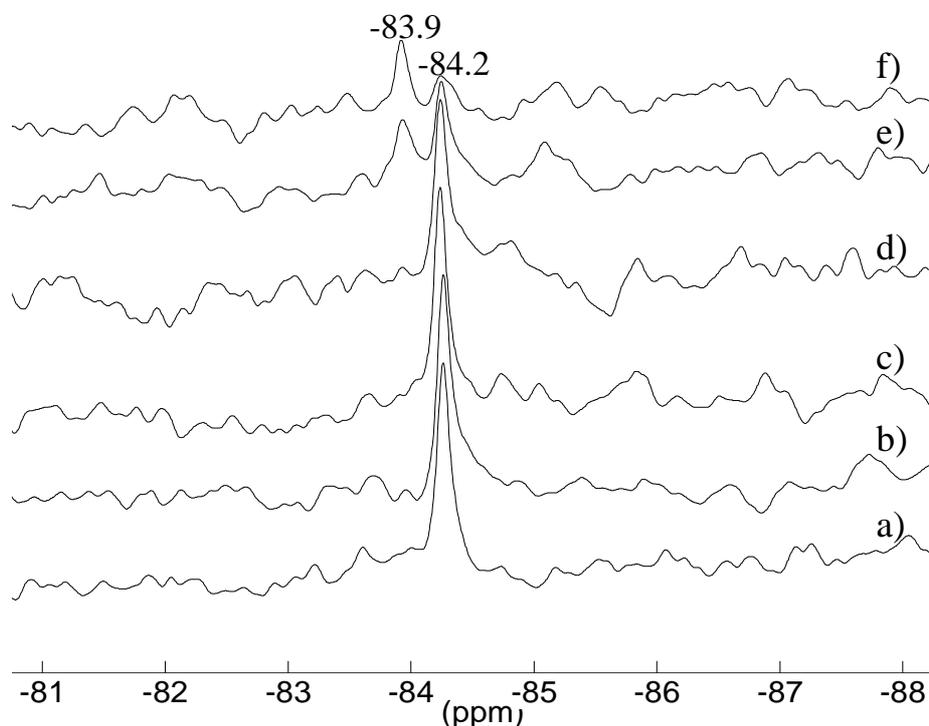


Figure 2.28 : Evolution du spectre de H4SiW12 lors de l'ajout de soude

Seul le signal à -84,2 ppm attribué au silicium du polyanion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ est présent jusque l'ajout de 6 équivalents de soude. Au-delà, le polyanion de type Keggin se dégrade partiellement en dérivé lacunaire (figures 2.28e, 2.28f). En effet, on observe un second pic à -83,9 ppm caractéristique du silicium dans le polyanion $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$. A 8 équivalents de soude, on forme préférentiellement le dérivé lacunaire (figure 2.28f).

Les caractéristiques des différents spectres sont présentées dans le tableau 2.11.

Spectre	a)	b)	c)	d)	e)	f)
Quantité de soude (éq.)	0	2	4	6	7	8
δ (ppm)	-84,24	-84,24	-84,24	-84,24	-84,24 -83,92	-84,24 -83,92
pH de la solution	1	1,36	5	7,2	7,4	7,8

Tableau 2.11 : Caractéristiques des solutions de H4SiW12 par ajout de soude

Le signal en RMN du silicium semble peu affecté par la structure du polyanion. En effet, l'écart en déplacement chimique entre les HPA de type Keggin et Keggin lacunaire est moindre (0,3 ppm), qu'en RMN du phosphore où l'écart est d'environ 4 ppm entre les espèces $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et $PW_{11}O_{39}^{7-}$.

Par ailleurs, la solution d'acide silicotungstique contenant 7 équivalents de soude (figure 2.28e) a été étudiée par RMN ^{183}W (figure 2.29) pour confirmer la présence des deux espèces : $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ et $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ en solution. Le spectre obtenu est présenté ci-dessous :

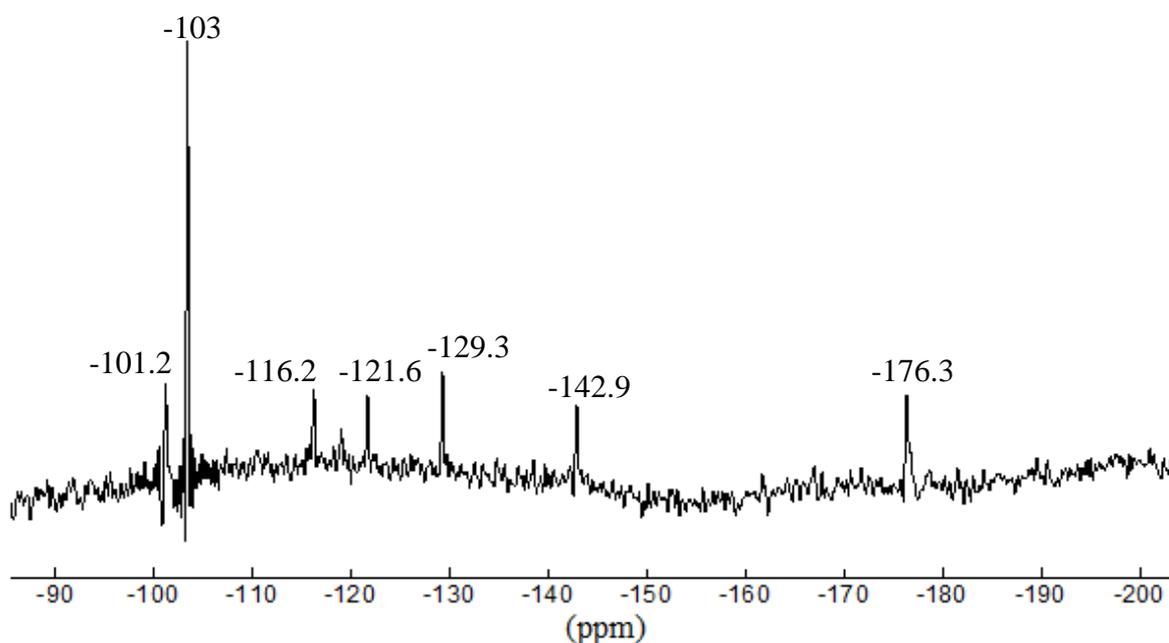


Figure 2.29 : Spectre RMN ^{183}W du mélange $H_4SiW_{12} + 7\text{éq NaOH}$

On observe différents signaux : le pic à -103 ppm correspond aux 12 atomes de tungstène occupant des sites équivalents dans le polyanion $SiW_{12}O_{40}^{4-}$; les 6 autres signaux sont attribués aux atomes de tungstène présents dans le polyanion $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ en accord avec les données de la littérature [19, 20]. Les polyanions lacunaires XW_{11} présentent 6 signaux différents correspondants aux différents atomes de tungstène inéquivalents notés de 1 à 6 comme montré dans la figure ci-dessous. Les deux atomes de tungstène présents dans les octaèdres 1-1', 2-2', 3-3', 4-4' et 5-5' sont équivalents. Les déplacements chimiques sont répertoriés dans le tableau 2.12.

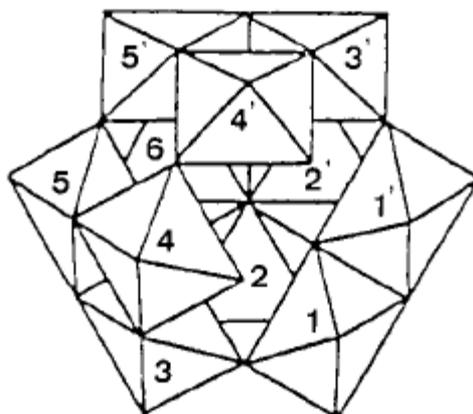


Figure 2.30 : Représentation du polyanion XW_{11} (d'après [20])

Octaèdres	Nombre d'atome de tungstène équivalent	Déplacement chimique (ppm)
1-1'	2	-116,2
2-2'	2	-176,3
3-3'	2	-142,9
4-4'	2	-129,3
5-5'	2	-101,2
6	1	-121,6

Tableau 2.12 : Identification du déplacement chimique de chaque atome de tungstène (d'après [20])

III.2.2.2.3. Conclusion

Le sel de nickel $NiSiW_{12}$ a été mis en évidence par RMN ^{29}Si à l'état liquide et solide. En revanche, aucun signal caractéristique du polyanion $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ n'a pu être observé pour le sel $NiSiW_{11}$. Cette absence de signal peut être due, d'une part à l'effet paramagnétique apporté par le nickel (effet plus important pour $NiSiW_{11}$ de rapport Ni/W égal à 0,36 contre 0,17 pour $NiSiW_{12}$), et d'autre part à une relaxation beaucoup plus rapide pour le polyanion $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ comme observé pour le sel de potassium $K_8SiW_{11}O_{39}$.

III.2.2.3. Etude par RMN ^{183}W

Les spectres RMN ^{183}W ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 400MHz. Les spectres sont enregistrés en utilisant comme étalon externe une solution de tungstate de sodium à 2 mol.L^{-1} dans H_2O/D_2O .

III.2.2.3.1. Les acides

Le spectre de l'acide phosphotungstique (figure 2.31a) enregistré à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ présente une raie unique à $-96,1 \text{ ppm}$ caractéristique des 12 atomes de tungstène occupant des sites équivalents. Le spectre de l'acide silicotungstique a été enregistré dans les mêmes conditions (figure 2.31b). On observe un signal à $-102,9 \text{ ppm}$ attribué aux 12 atomes de tungstène équivalents dans le polyanion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$. Les valeurs obtenues sont en accord avec les données de la littérature [19].

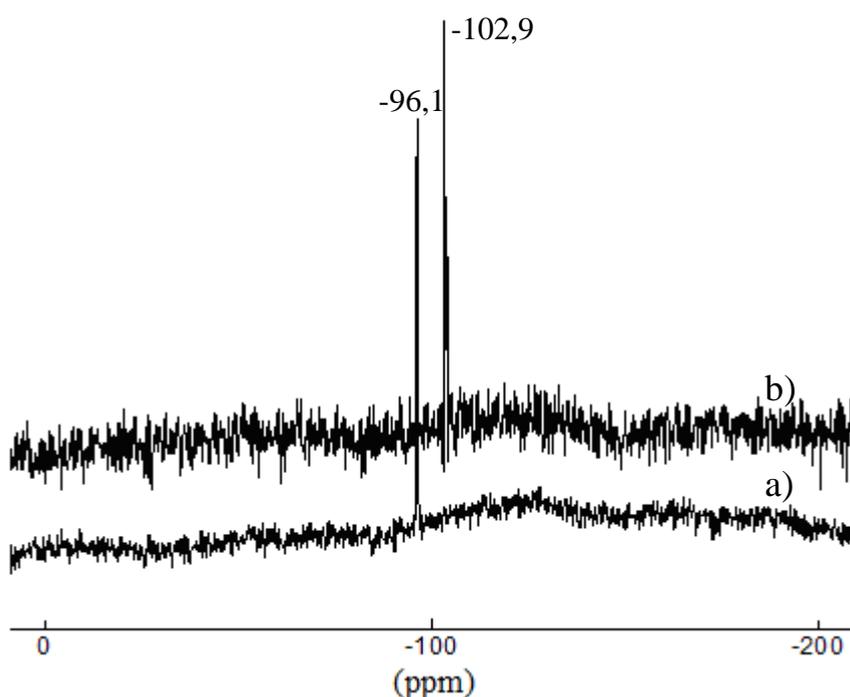


Figure 2.31 : Spectre RMN ^{183}W de : a) H_3PW_{12} et b) $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$

III.2.2.3.2. Métatungstate d'ammonium

Comme précédemment, le spectre (figure 2.32) du métatungstate d'ammonium est enregistré à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le signal à -110 ppm est caractéristique des 12 atomes de tungstène occupant des sites équivalents dans le polyanion $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$. La charge du polyanion étant plus importante, il y a blindage apparent du signal et déplacement vers les champs forts, donc vers les valeurs négatives de δ . Dans la littérature [19] le déplacement chimique du sel de sodium $\text{Na}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ est observé à -113 ppm par rapport à Na_2WO_4 , ce qui est en bon accord avec notre détermination.

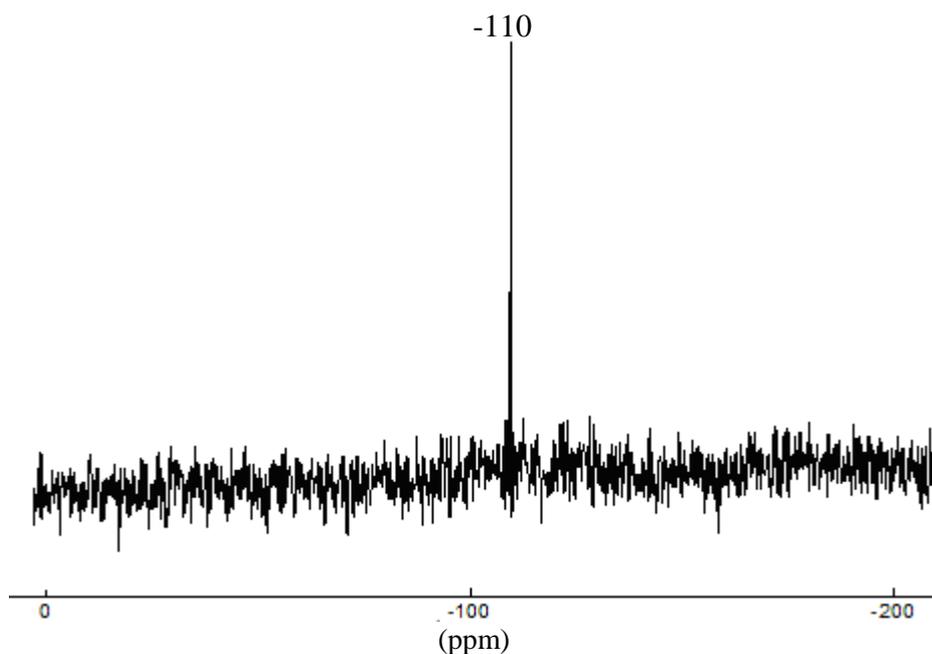


Figure 2.32 : Spectre ^{183}W du MTA

III.2.2.3.3. Influence du nickel

Le spectre du sel NiPW12 est présenté ci-après. Il présente un signal à -95 ppm attribué aux 12 atomes de tungstène équivalents dans le polyanion. On remarque un léger effet de déblindage du signal pour le sel de nickel en comparaison à l'acide H3PW12. Cet effet est dû au paramagnétisme du nickel qui se manifeste par une variation de susceptibilité magnétique de la solution. Compte tenu de la faible concentration des solutions et de la mobilité des ions en solution, l'effet de susceptibilité magnétique est faible.

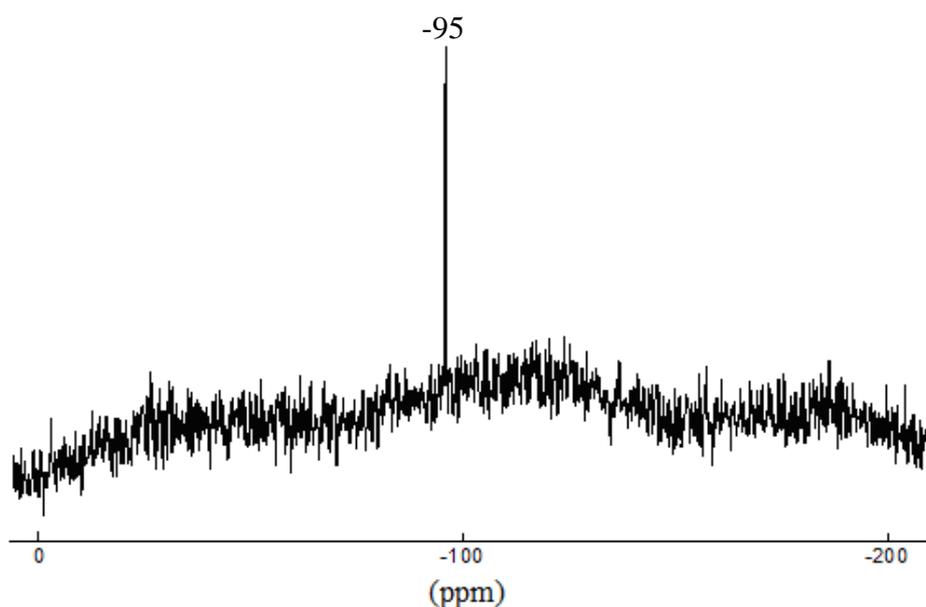


Figure 2.33 : Spectre RMN ^{183}W de NiPW12

Pour les sels de nickel NiSiW12 et NiH2W12, aucun signal en RMN ^{183}W n'a été observé. Il est possible qu'au-delà de 1,5 équivalents, l'effet paramagnétique devienne suffisant pour faire disparaître le signal ou que, pour ces deux anions, des paires d'ions HPA- Ni^{2+} se forment en solution.

De même, aucun signal n'a été détecté pour les sels NiSiW11 et NiPW11Ni. Ces sels présentent une quantité de nickel importante (4 équivalents) avec différents signaux de tungstène attendus. Les signaux observés pour $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ étant intrinsèquement faibles et assez larges, la présence de nickel, probablement sous forme d'agrégats d'ions avec le polyanion comme suggéré par Fournier et Dauzonne [21] dans le cas des ions Co^{2+} , conduit à la disparition du signal.

III.2.2.3.4. Conclusion

Cette étude apporte des informations sur la structure des solides étudiés ainsi que sur l'effet du paramagnétisme induit par le nickel sur le déplacement chimique. Pour des noyaux dont la sensibilité est faible, comme dans le cas des noyaux ^{29}Si et ^{183}W , des teneurs trop élevées en nickel ne permettent pas d'observer de signal de résonance.

L'étude par RMN des différents composés a permis dans un premier temps de confirmer l'absence de décomposition lors de la mise en solution des solides préparés. La présence d'une faible quantité de $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ dans la solution de NiSiW11 est observée. La spectroscopie RMN a également mis en évidence la formation de l'HPC NiPW11Ni où un atome de nickel est présent dans la structure du polyanion.

III.2.3. Etude par polarographie

La polarographie permet d'analyser les espèces chimiques présentes en solution à condition qu'elles soient électroactives. Elle permet également d'apprécier le degré de réduction d'un HPA. En effet, dans le cas d'un système réversible, si on appelle X la fraction molaire du composé réduit, 1-X celle du composé oxydé, le polarogramme peut être schématisé de la façon suivante (convention anglo-saxonne) :

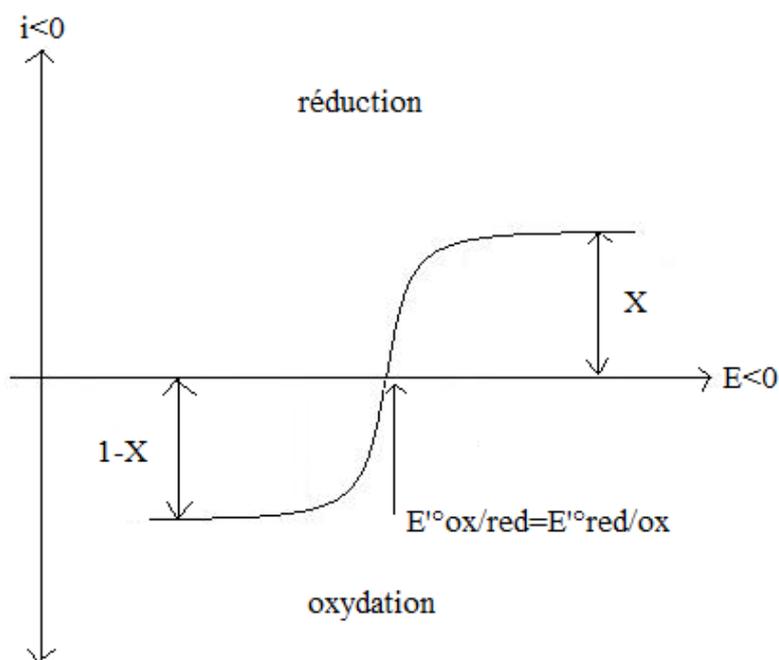


Figure 2.34 : Système réversible. Couple redox : Red (X) \longleftrightarrow Ox (1-X) + ne⁻

Selon la nature de l'hétéropolyanion, les échanges sont des échanges polyélectroniques (mono, biélectroniques etc...). Le zéro du courant est atteint lorsque le potentiel imposé est égal au potentiel électrochimique de la solution.

Pour l'étude de nos composés, il est d'abord nécessaire de trouver la solution d'électrolyte adéquate. Celle-ci doit être suffisamment conductrice et surtout ne pas induire une décomposition des espèces à analyser (pour les hétéropolytungstates la décomposition est favorisée dans une solution ayant une constante diélectrique ϵ élevée, ce qui est le cas de l'eau et défavorisée dans une solution ayant une constante diélectrique faible, ce qui est le cas des solvants hydro-organiques).

Lorsque l'on dissout le solide massique directement dans la solution électrolytique, les courbes obtenues par polarographie immédiate de ces solutions sont représentatives de l'état initial dans cette solution d'analyse. Les courbes peuvent être considérées comme représentatives des espèces contenues dans le solide.

Une électrode à goutte de mercure comme électrode de travail a été utilisée pour les sels de polytungstate afin de mettre en évidence les nombreuses vagues de réduction des anions.

Le principe et le mode opératoire sont décrits en Annexe 3.

III.2.3.1. Sels de nickel à structure de type Keggin

III.2.3.1.1. Composés $Ni_{3/2}PW_{12}O_{40}$ et $Ni_2SiW_{12}O_{40}$

L'acide H₃PW₁₂ et le sel NiPW₁₂ sont étudiés dans une solution de perchlorate de lithium 1 mol.L⁻¹ dans de l'éthanol à 95 % [2]. La concentration en HPA est fixée à 2.10⁻³ mol.L⁻¹.

Pour l'acide H₃PW₁₂, on observe 4 vagues de réduction dont les deux premières sont monoélectroniques et les deux dernières sont biélectroniques, comme identifié par la hauteur des vagues et la mesure de l'indice de potentiel. Le polarogramme obtenu (figure 2.35a) est en bon accord avec les valeurs de la littérature (tableau 2.13). En ce qui concerne le sel de nickel, la courbe intensité-potentiel (figure 2.35b) est différente de celle de H₃PW₁₂. La première vague biélectronique n'est pas observée. Ce milieu ne semble pas approprié pour la stabilisation du sel de nickel. Il est possible que l'anion PW₁₂O₄₀⁵⁻ formé après les deux premières étapes de réduction conduise dans ce milieu organique à une paire d'ion avec le cation Ni²⁺, l'étape de réduction étant déplacée vers les potentiels plus négatifs et confondue avec l'étape de réduction suivante. En outre, très peu d'études ont été menées sur les composés phosphotungstiques, peu stables, en comparaison aux composés silicotungstiques.

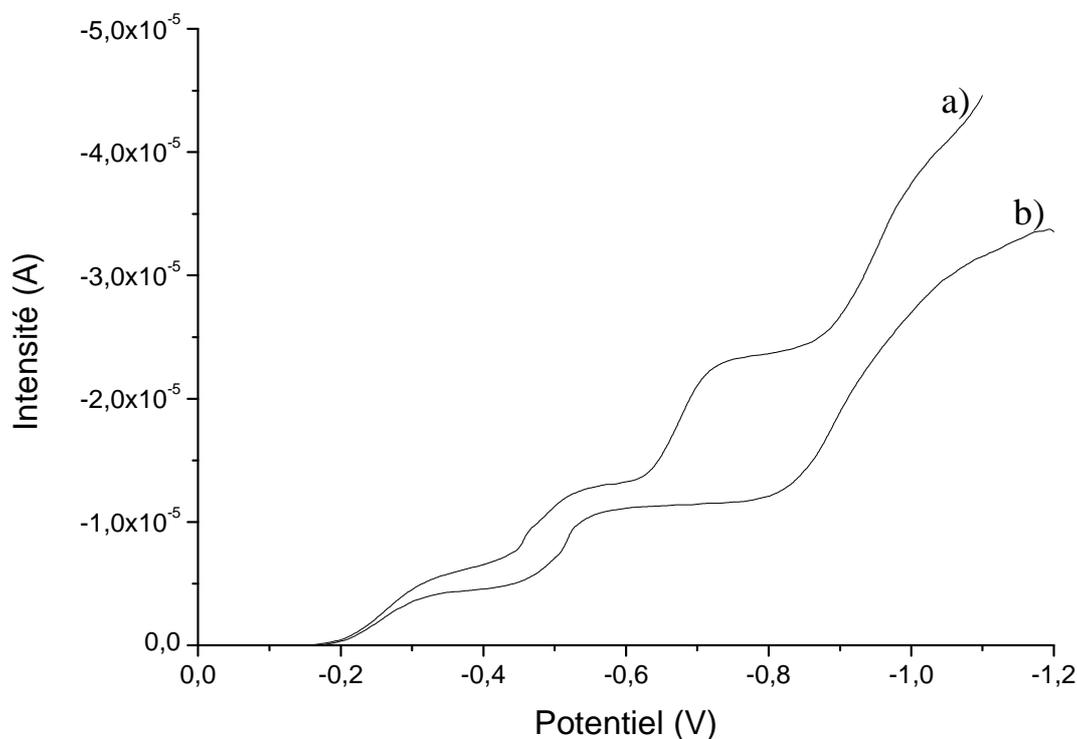


Figure 2.35 : Polarogrammes dans un milieu LiClO₄-EtOH de : a) H₃PW₁₂, b) NiPW₁₂

La polarographie de l'acide H₄SiW₁₂ et du sel NiSiW₁₂ est quant à elle réalisée dans un mélange équimolaire d'acide acétique (1 mol.L⁻¹) et d'acétate de sodium (1 mol.L⁻¹) à une concentration de 2.10⁻³ mol.L⁻¹.

Les polarogrammes (figure 2.36) de ces deux composés présentent 3 vagues de réduction : les deux premières sont monoélectroniques et la dernière est biélectronique. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature (tableau 2.13).

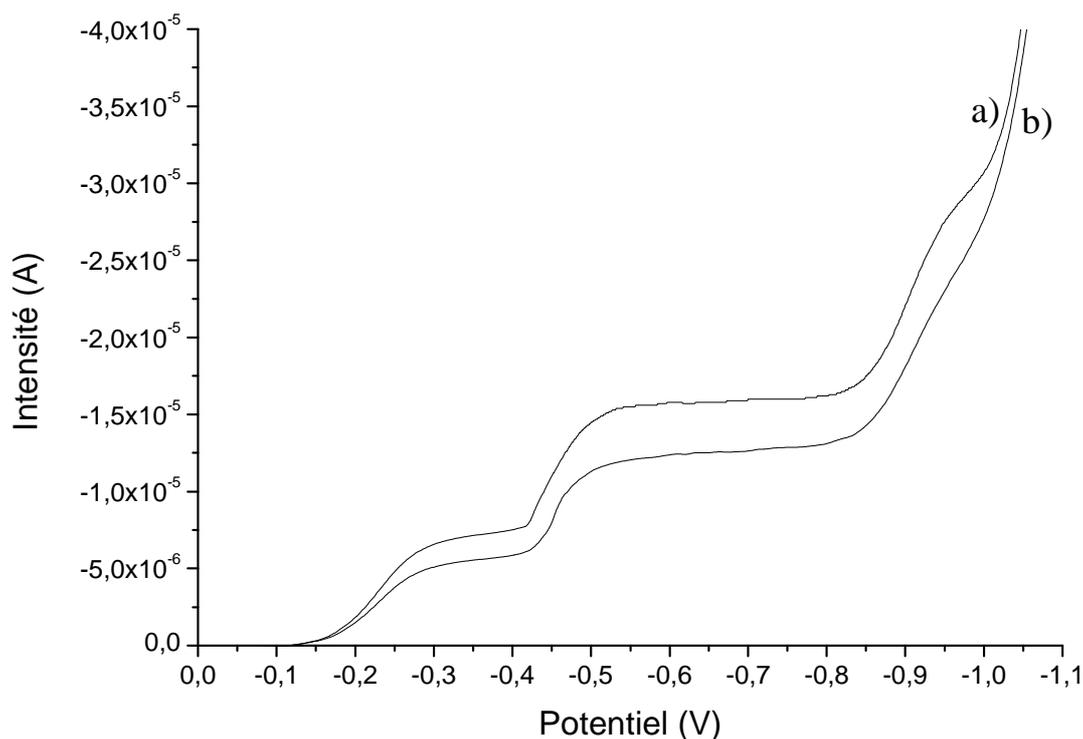


Figure 2.36 : Polarogrammes dans un milieu CH₃COOH-CH₃COONa de : a) H₄SiW₁₂, b) NiSiW₁₂

Valeurs littérature [2] PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻	Valeurs expérimentales H ₃ PW ₁₂	Valeurs expérimentales NiPW ₁₂	Valeurs littérature [2] SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	Valeurs expérimentales H ₄ SiW ₁₂	Valeurs expérimentales NiSiW ₁₂
-0,33	-0,25	-0,25	-0,3	-0,23	-0,21
-0,51	-0,47	-0,51	-0,56	-0,46	-0,45
-0,66	-0,67	/	-0,99	-0,91	-0,92
-0,94	-0,94	-0,95	/	/	/

Tableau 2.13 : Potentiels de demi-vague E_{1/2} (en V) par rapport à Ag/AgCl

III.2.3.1.2. Composé $Ni_3H_2W_{12}O_{40}$

L'analyse polarographique des sels d'ammonium et de nickel est effectuée dans un mélange équimolaire d'acide chlorhydrique (1 mol.L^{-1}) et d'éthanol à 95 %. La concentration en HPA est de $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les potentiels de demi-vague des composés sont reportés dans le tableau présentés ci-dessous :

Valeurs littérature $Na_6H_2W_{12}O_{40}$ [22]	Valeurs expérimentales MTA	Valeurs expérimentales NiH_2W_{12}
-0,34	-0,35	-0,34
-0,49	-0,47	-0,44
-0,69	-0,7	-0,67

Tableau 2.14 : Potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ (en V) par rapport à Ag/AgCl

Le polarogramme du métatungstate d'ammonium présente 3 vagues de réduction dont les deux premières sont monoélectroniques et la dernière est biélectronique (figure 2.37a). Le composé NiH_2W_{12} présente un comportement similaire au sel d'ammonium (figure 2.37b), en accord avec les données de la littérature. Ceci indique que le nickel n'induit pas de changement de l'état d'équilibre de la solution.

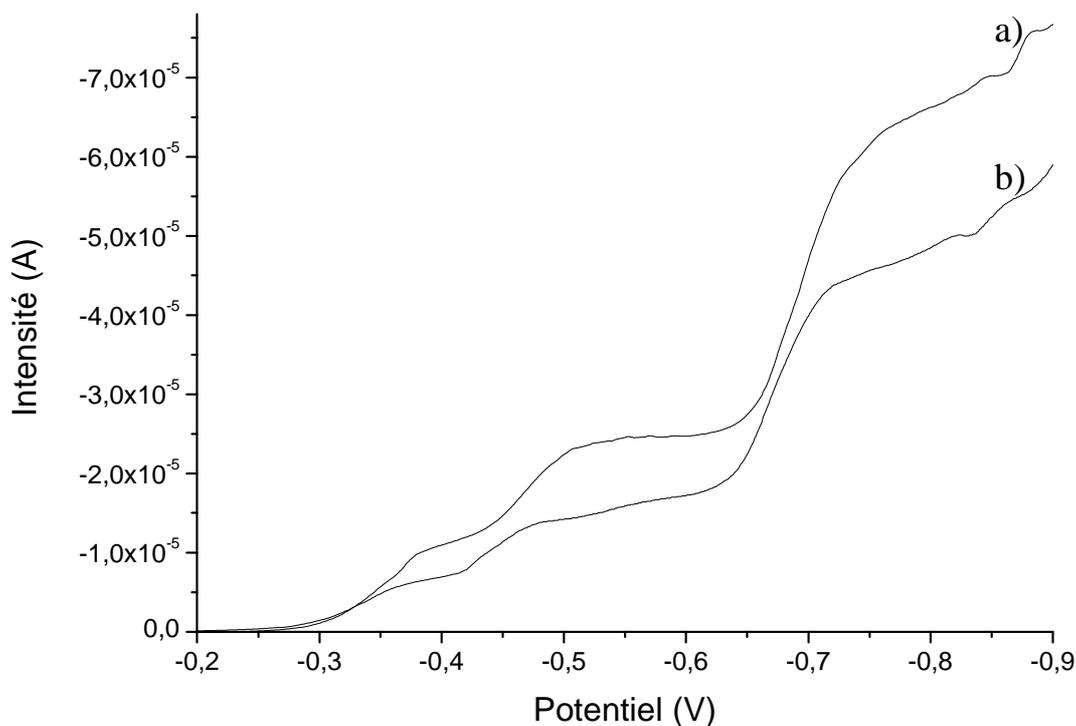


Figure 2.37 : Polarogrammes dans un milieu HCl-EtOH de : a) MTA, b) NiH_2W_{12}

III.2.3.2. Sels de nickel à structure de type Keggin lacunaire et substituée

Les polarogrammes (figures 2.38 et 2.39) sont enregistrés dans un mélange équimoléculaire d'acide acétique (1 mol.L^{-1}) et d'acétate de sodium (1 mol.L^{-1}) pour les sels de potassium et de nickel des composés lacunaires et substitués à une concentration de $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les polarogrammes des différents sels présentent deux vagues biélectroniques. Les sels de nickel NiSiW11 et NiPW11Ni possèdent des courbes intensité-potentiel proches de celles des sels de potassium correspondants. Les potentiels de demi-vague (tableau 2.15) sont peu modifiés lors de la « substitution » du contre cation par les ions nickel. Ceci se comprend bien pour $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ et NiSiW11 puisque l'on polarographie l'anion $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$. En revanche, l'introduction du nickel dans la structure de l'anion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ devrait se traduire par une évolution des potentiels vers les valeurs moins négatives. Il est probable que dans ce derniers cas, l'utilisation d'un tampon acétate conduise à la dégradation de l'anion $\text{PW}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H}^{6-}$, accélérée par la formation de complexes entre les ions acétates et l'ion Ni^{2+} .

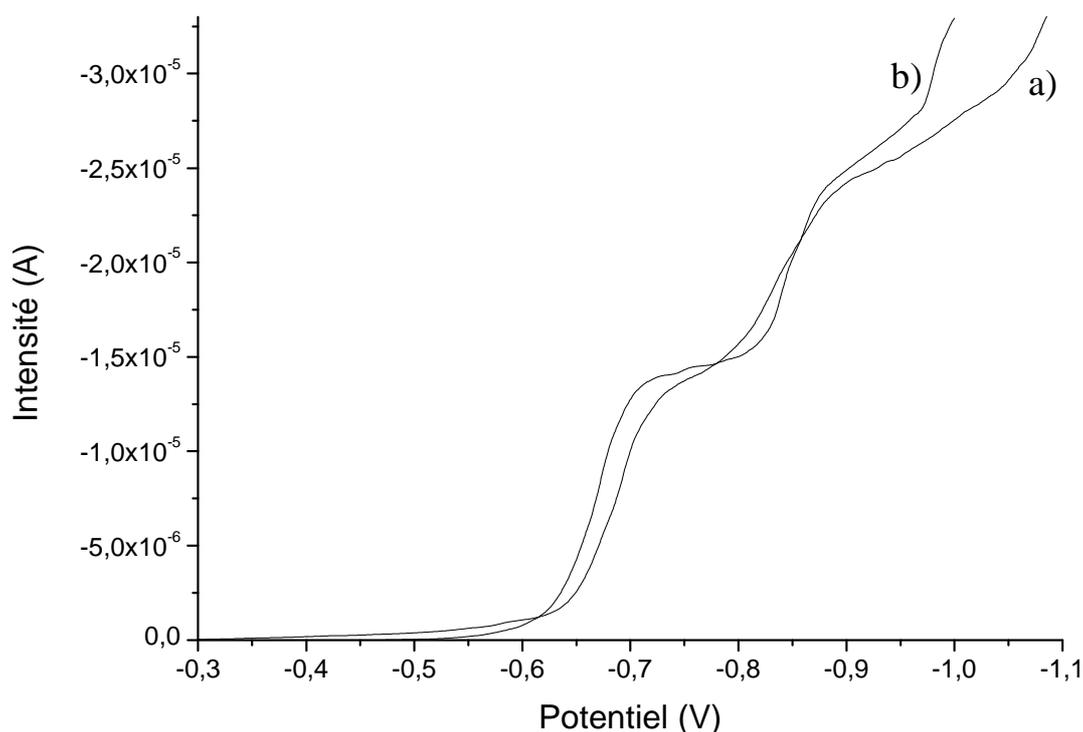


Figure 2.38 : Polarogrammes dans un milieu $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ de : a) $\text{K}_7\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$, b) $\text{NiPW}_{11}\text{Ni}$

Valeurs littérature [7] K₈SiW₁₁O₃₉	Valeurs expérimentales K₈SiW₁₁O₃₉	Valeurs expérimentales NiSiW₁₁	Valeurs expérimentales K₇PW₁₁O₃₉	Valeurs expérimentales NiPW₁₁Ni
-0,69	-0,66*	-0,72*	-0,69	-0,68
-0,95	-0,83*	-0,89*	-0,83	-0,85

*Le décalage observé peut être expliqué par une variation du potentiel de l'électrode de référence puisque l'écart des potentiels est constant.

Tableau 2.15 : Potentiels de demi-vague E_{1/2} (en V) par rapport à Ag/AgCl

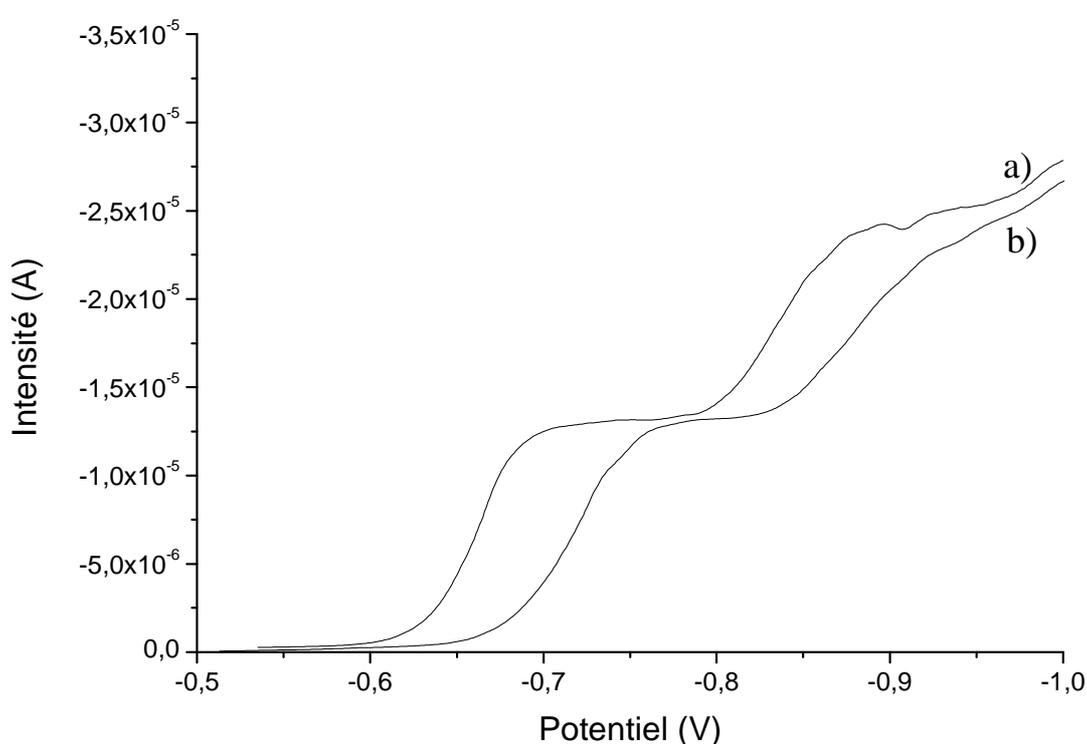


Figure 2.39 : Polarogrammes dans un milieu CH₃COOH-CH₃COONa de : a) K₈SiW₁₁O₃₉, b) NiSiW₁₁

III.2.3.3. Conclusion

Excepté pour le sel NiPW₁₁Ni, les polarogrammes des différents composés étudiés dans ce travail sont caractéristiques de la présence en solution de chacun des polyanions souhaités. Il importe donc, pour une identification sûre, de disposer systématiquement de l'empreinte polarographique de l'anion suspecté dans le même milieu d'étude que le composé à identifier.

IV. Conclusion générale

L'objectif premier de ce chapitre a été de synthétiser de nouvelles espèces hétéropolyanioniques rassemblant au sein d'une même structure le tungstène et le nickel.

Les acides phosphotungstique et silicotungstique ont été préparés. Le métatungstate d'ammonium, précurseur commercial du tungstène nous a été fourni par l'IFP. Ces composés ont été caractérisés à l'état solide puis après mise en solution par différentes techniques d'analyses physico-chimiques.

Dans un second temps, un échange en solution des ions H^+ ou NH_4^+ par des ions nickel Ni^{2+} a permis d'introduire du nickel dans la même entité cristalline que l'hétéropolyanion. Les sels de nickel de ces hétéropolyanions $NiPW_{12}$, $NiSiW_{12}$, NiH_2W_{12} , $NiSiW_{11}$ et $NiPW_{11}Ni$ ont également été caractérisés à l'état solide et après mise en solution.

Nous avons vérifié que l'échange ionique et la mise en solution n'affectaient pas la structure hétéropolyanionique. Grâce à la combinaison de diverses techniques de caractérisation (Spectroscopies Infrarouge et Raman, Analyse thermogravimétrique, Résonance magnétique nucléaire et Polarographie), nous avons constitué une base de données permettant de distinguer chaque hétéropolytungstate.

Le tableau 2.16 rassemble les informations qui permettent de différencier les hétéropolycomposés à l'état solide.

Composé	$NiPW_{12}$	$NiSiW_{12}$	NiH_2W_{12}	$NiSiW_{11}$	$NiPW_{11}Ni$
Modes d'élongation des liaisons W-O _d (cm ⁻¹)	1011	999	977	969	989
	960	980	1000	1020	
	$NiSiW_{11}$	NiH_2W_{12}	$NiSiW_{12}$	$NiPW_{12}$	

Tableau 2.16 : Informations apportées par la spectroscopie Raman

Nous disposons ainsi d'empreinte spectroscopique par analyse Raman de ces composés, à partir desquelles nous pourrions suivre leur évolution lors de la préparation des précurseurs oxydes.

Références bibliographiques du Chapitre 2

- [1] Pope M.T. ; Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer-Verlag, 1983
- [2] Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R. ; Inorg. Chem., 22, 207, 1983
- [3] Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, 1981-1982
- [4] Griboval A., Blanchard P., Payen E., Fournier M., Dubois J.L., Bernard J.R. ; Applied Catal. A : General 217, 173, 2001
- [5] Thouvenot R., Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1978
- [6] Souchay P., Polyanions et polycations, Gauthier Villars, 1963 et Souchay P., ions minéraux condensés, Masson, 1969
- [7] Tézé A., Hervé G. ; J. Inorg. Nucl. Chem., Vol.39, 999-1002, 1977
- [8] Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R. ; J. Chem. Research (S), 2, 46, 1977
- [9] Tourné C.M., Tourné G.F. ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1124-1136, 1969
- [10] Fournier M., Feumi-Jantou C., Rabia C., Herve G., Launay S. ; J. Mater. Chem., 2(9), 971, 1992
- [11] Rocchiccioli-Deltcheff C., Thouvenot R., Franck R. ; Spectrochim. Acta, Part A, 32, 587, 1976
- [12] Rocchiccioli-Deltcheff C., Amirouche M., Herve G., Fournier M., Che M., Tatibouet J.M. ; J. Catal., 126, 591, 1990
- [13] Piotto M., Bourdonneau M., Elbayed K., Wieruszeski J.M., Lippens G. ; Magnetic Resonance in Chemistry, 44, 943, 2006
- [14] Massart R., Contant R., Fruchart J.M., Ciabrini J.P., Fournier M. ; Inorg. Chem., 16(11), 2916, 1977
- [15] McGarvey G. B., Moffat J. B. ; J. Mol. Catal., 69(1), 137, 1991
- [16] Strandberg R. ; Acta Chem. Scand., A28, 217, 1974
- [17] Abragam A. ; Les principes du magnétisme nucléaire, INSTN, Saclay, 1961
- [18] Jorris T.L., Kozik M., Casan-Pastor N., Domaille P.J., Finke R.G., Miller W.K., Baker L.C.W. ; J. Am. Chem. Soc., 109(24), 7402, 1987
- [19] Acerete R., Hammer C. F., Baker L.C.W. ; J. Am. Chem. Soc., 104, 5384, 1982
- [20] Brevard C., Schimpf R., Tourne G., Tourne C. M. ; J. Am. Chem. Soc., 105, 7059, 1983
- [21] Dauzonne D., Fournier M. ; C. R. Acad. Sc. Paris, t.279, 1974
- [22] Tourne C. ; Bull. Soc. Chimique France, 9, 3196, 1967

Chapitre 3 : Caractérisation des précurseurs oxydes

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de caractérisation des précurseurs oxydes NiW déposés sur silice-alumine préparés à partir des hétéropolycomposés étudiés au Chapitre 2. La nature des espèces présentes sur le support a été déterminée aux différentes étapes d'élaboration du précurseur oxyde. Dans la première partie, le support a été caractérisé par les techniques utilisées pour analyser les précurseurs oxydes afin d'identifier clairement les caractéristiques texturales et l'empreinte spectroscopique du support. Nous aborderons dans la seconde partie la préparation des précurseurs oxydes. La genèse des précurseurs oxydes conventionnels en parallèle avec l'étude des précurseurs à base d'hétéropolycomposés est étudiée dans la troisième partie. Dans la dernière partie, nous nous intéresserons à l'étude de la dispersion des éléments Ni et W dans le support par microanalyse X.

I. Caractérisation du support

Pour l'ensemble des précurseurs oxydes étudiés dans ce travail, le support utilisé est une silice-alumine amorphe préparée par cogélification, notée Si90Al10 où 90 représente le pourcentage massique en silice et 10 le pourcentage massique en alumine. Ce support se présente sous la forme de grains ovoïdes de dimension moyenne égale à 4 μm .

Les caractéristiques structurales du support sont analysées dans la première partie par spectroscopies Raman, Infrarouge et par analyse thermogravimétrique. La seconde partie est consacrée aux caractéristiques texturales. Enfin, dans la dernière partie, nous nous intéresserons aux grandeurs permettant de caractériser le support.

I.1. Caractérisations structurales

I.1.1. Caractérisation par spectroscopie Raman

Le support est étudié par spectroscopie Raman, technique utilisée pour caractériser la nature des phases déposées. L'alumine ne présente pas de spectre Raman ; seules les raies de la silice sont observées comme le montre la figure 3.1.

Le support Si90Al10 présente plusieurs raies caractéristiques de la silice à 470, 558, 780 et 1090 cm^{-1} [1]. Les raies les plus intenses des phases polytungstates sont situées entre 800-1200 cm^{-1} . Comme nous le verrons dans la seconde partie de ce chapitre, la caractérisation par spectroscopie Raman des espèces déposées sur Si90Al10 sera possible en dépit de la raie large et intense de la silice à 1090 cm^{-1} .

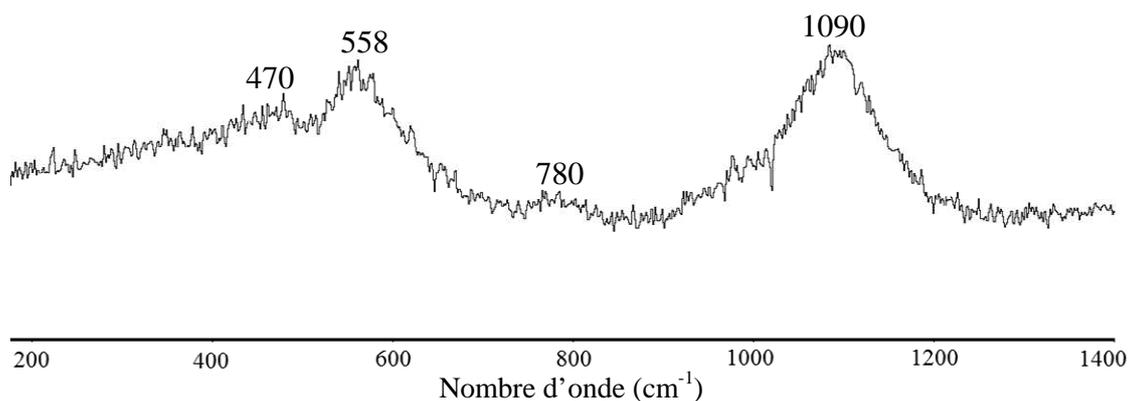


Figure 3.1 : Spectre Raman de Si90A110

I.1.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le support a également été caractérisé par spectroscopie infrarouge. Le spectre est présenté figure 3.2.

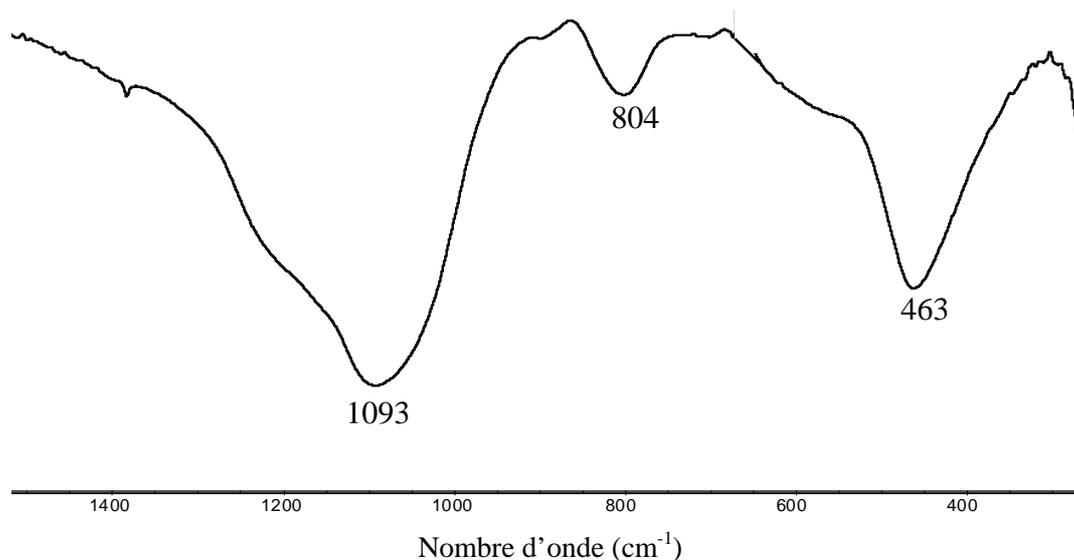


Figure 3.2 : Spectre Infrarouge de Si90A110

Les bandes de vibrations observées à 463, 804 et 1093 cm⁻¹ sont caractéristiques de la silice, en accord avec les données de la littérature [2].

I.1.3. Caractérisation par thermogravimétrie

Le support a été traité sous air sous un débit de 100 mL.min⁻¹ jusqu'à 700°C avec une montée en température de 5°C.min⁻¹. Le thermogramme est présenté sur la figure 3.3.

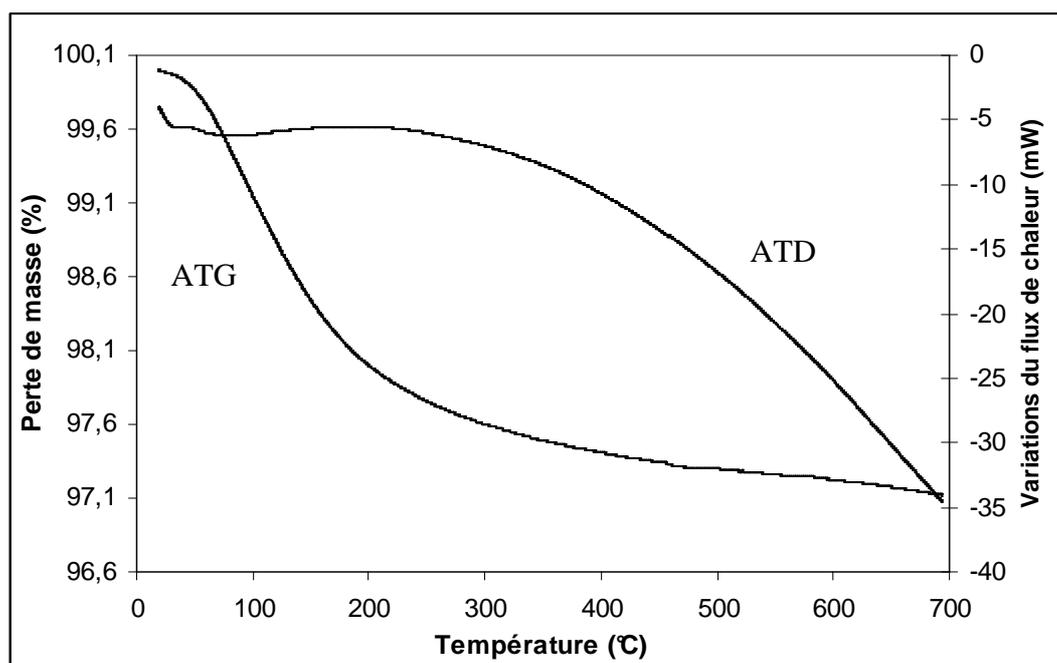


Figure 3.3 : Courbes d'ATG-ATD du support Si90Al10

On observe une perte de masse continue de 3 % jusque 700°C, accompagnée d'une variation du flux de chaleur. La perte de masse est liée à deux phénomènes simultanés : la déshydratation (perte d'eau physisorbée) et la déshydroxylation (élimination des hydroxyles de surface par formation de pont Si-O-Si). Plus la perte de masse est importante, plus le support présente de groupes hydroxyles.

I.2. Caractérisations texturales

Les caractéristiques texturales ont été obtenues par volumétrie d'adsorption à l'azote sur un appareil MICROMERITICS ASAP 2010. Les échantillons sont préalablement dégazés à 150°C pendant 4 heures sous flux d'hélium.

La surface spécifique est définie à partir du modèle BET. Le volume poreux et le diamètre des pores sont calculés à partir de l'isotherme de désorption suivant le modèle BJH. Les caractéristiques texturales du support Si90Al10 sont rassemblées dans le tableau 3.1.

Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diamètre moyen (Å)	Volume de reprise à l'eau ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)*
367	0,54	43	0,7

*Le volume de reprise à l'eau est déterminé expérimentalement par imprégnation d'eau à humidité naissante

Tableau 3.1 : Données texturales du support

La distribution poreuse du support est reportée sur la figure 3.4 :

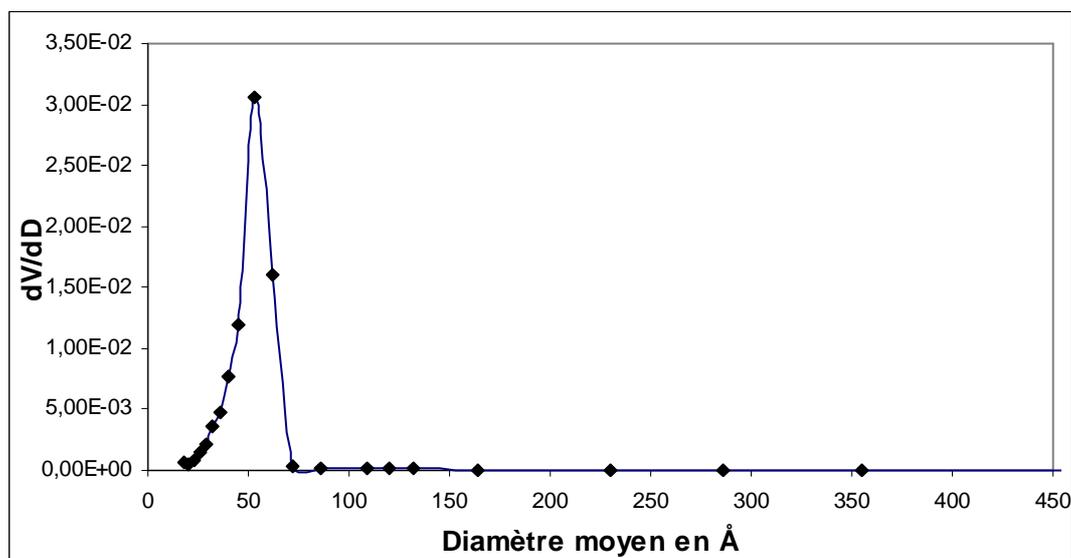


Figure 3.4 : Courbe de distribution poreuse du support obtenue par volumétrie d'adsorption à l'azote

La distribution du diamètre de pores est étroite avec un diamètre moyen d'environ 50 Å caractéristique de mésopores.

Les données texturales sont d'une importance capitale pour la préparation des catalyseurs. En effet, le volume poreux est un facteur primordial de la préparation par imprégnation à sec. Par le biais de la concentration de la solution d'imprégnation, il limite la teneur maximale en phase active qui peut être déposée en une seule imprégnation.

I.3. Point de charge nulle

I.3.1. Définition

Le point de charge nulle [3], PCN, correspond au pH pour lequel la charge de surface σ_0 est nulle. C'est le pH pour lequel toutes les charges de surface se compensent. Il est déterminé par dosage acido-basique en présence d'un électrolyte.

I.3.2. Données bibliographiques

Les PCN ont été déterminés pour des silice-alumines préparées par mélange mécanique [4, 5]. La courbe présentée figure 3.5 tirée de la référence [4] est utilisée comme courbe d'étalonnage pour déterminer le PCN d'une silice-alumine quelle que soit sa composition. Toutefois, il n'est pas certain qu'une silice-alumine préparée par cogélification présente un état de surface comparable à celui d'un mélange mécanique de silice et d'alumine.

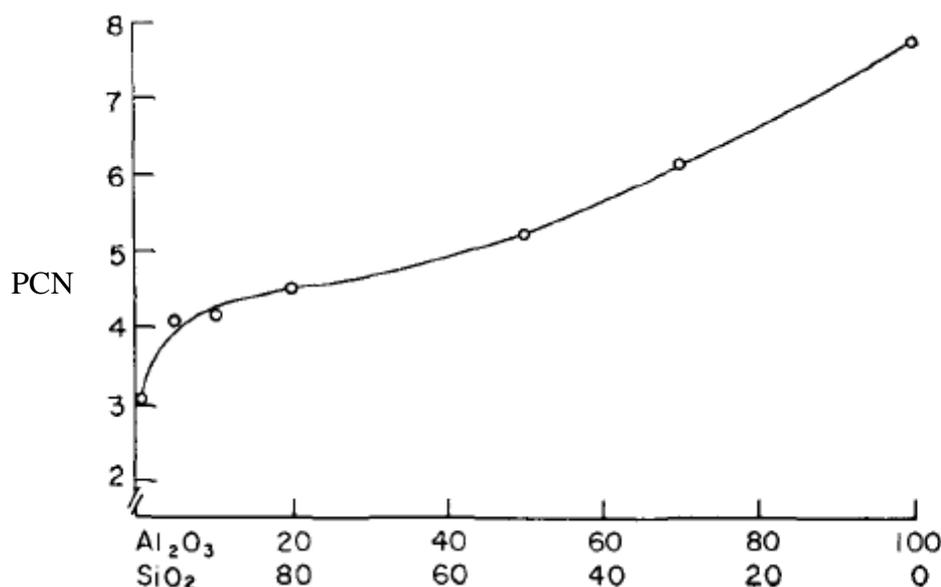


Figure 3.5 : Valeur du PCN selon la composition de la silice-alumine
(d'après Tschapek et al. [4])

Le PCN d'un support silicique est 3 pour environ 8 pour un support aluminique. A l'aide de ces données, le support Si90Al10 posséderait un PCN de 4. Ceci est en accord avec la valeur de PCN égale à 3,4 déterminée expérimentalement pour notre support Si90Al10 (cf. Annexe 4). Cette donnée est essentielle puisqu'elle influe sur la stabilité des espèces déposées sur le support. Le domaine de stabilité en pH des HPA à structure de type Keggin est limité à 2 pour $PW_{12}O_{40}^{3-}$ et à 4,5 pour $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ [6]. Le polyanion métatungstate est stable jusque pH égal à 6,5 [6]. Les HPA de type Keggin lacunaires sont stables à pH plus élevé, jusque 7 et 8 respectivement pour les polyanions $PW_{11}O_{39}^{7-}$ et $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ [6]. On peut donc s'attendre à une meilleure stabilité des espèces lacunaires qui offrent par ailleurs le rapport Ni/W le plus important sur le support silice-alumine.

II. Préparation des précurseurs oxydes

Les précurseurs oxydes sont préparés par une série d'étapes successives :

- la première étape consiste à imprégner à sec le support Si90Al10 avec une solution aqueuse contenant les sels des éléments à déposer. L'imprégnation à sec consiste à mouiller le support avec un volume de solution égal au volume de reprise à l'eau. Les éléments tungstène et nickel sont introduits simultanément. Dans le cas des précurseurs conventionnels, le tungstène est introduit sous la forme de métatungstate d'ammonium $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, et le nickel sous la forme de nitrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Dans le cas des hétéropolycomposés, ce sont les solutions des composés massiques dissous dans l'eau. Nous avons mis en évidence dans le Chapitre 2 que la structure des hétéropolycomposés est maintenue en solution. Afin de mouiller l'ensemble des grains, l'imprégnation se fait en dispersant le support dans la solution.

- la seconde étape, dite de maturation, permet la migration des espèces dans les pores du support. Cette maturation est effectuée dans un récipient fermé et sous atmosphère humide, à température ambiante, pendant 2 heures.
- le solide est ensuite séché à l'étuve à 90°C pendant 12 heures pour éliminer l'eau.
- le séchage est suivi d'une étape de calcination qui permet d'éliminer par décomposition certains contre-ions éventuellement présents, comme NO_3^- et NH_4^+ , et de restructurer la phase oxotungstate pour obtenir le précurseur oxyde proprement dit. La calcination est réalisée sous un débit d'oxygène pur de $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 500°C pendant 4 heures, avec une rampe de montée en température de $50^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$.

II.1. Précurseurs oxydes à base d'HPC

Les précurseurs oxydes sont préparés par imprégnation à sec d'une silice-alumine par une solution aqueuse des sels d'HPA. La concentration de la solution d'imprégnation est limitée par la solubilité des sels d'HPA dans l'eau. Nous avons reporté dans le tableau 3.2 une estimation de la solubilité des différents HPC, ainsi que la teneur maximale, ramenée en équivalent de WO_3 qui peut être déposée. Pour comparer les performances catalytiques de chaque catalyseur, nous avons préparé une première série de précurseurs oxydes avec des teneurs identiques en WO_3 (12 %). En effet, pour préparer la solution d'imprégnation, nous nous sommes placés pour chaque échantillon au maximum de solubilité du sel le moins soluble, NiPW12, à température ambiante.

Composé	Solubilité ($\text{mol W}\cdot\text{L}^{-1}$)	Teneur en WO_3 (% massique)
NiPW12	0,9	12
NiSiW12	1	14
NiH2W12	1,3	16
NiPW11Ni	1,3	16
NiSiW11	1,4	17

Tableau 3.2 : Solubilité des différents sels d'HPA, dans l'eau, à température ambiante et teneur massique en tungstène pouvant être atteinte sur le support (ramenée en équivalent de WO_3)

Les caractéristiques de chacune des solutions d'imprégnation de même teneur en WO_3 (12 %) sont rapportées dans le tableau suivant.

Composé	Rapport atomique Ni/W (at./at.)	pH de la solution d'imprégnation
H3PW12	/	0,5
H4SiW12	/	0,6
NiPW12	0,125	1,14
NiSiW12	0,17	2,99
NiH2W12	0,25	4,38
NiPW11Ni	0,36	3,34
NiSiW11	0,36	3,75

Tableau 3.3 : Caractéristiques des solutions d'imprégnation pour une même teneur en WO_3 (12 %)

Le rapport atomique Ni/W, compris entre 0,125 et 0,36, est imposé par la stoechiométrie du sel. Le pH des solutions d'imprégnation des sels de nickel est relativement acide puisqu'il est compris entre 1,14 et 4,38.

Nous avons également préparé par double imprégnation des précurseurs oxydes à base de NiSiW12 à 24 % en WO_3 . Ces imprégnations successives s'effectuent avec un séchage (SI) ou une calcination intermédiaire (CI). Des précurseurs oxydes à base de NiSiW11 chargés à 17, 20 ou 27 % en WO_3 ont également été préparés, soit par imprégnation directe, soit par imprégnations successives sachant que 17 % correspond, à température ambiante, à la limite de solubilité du sel de nickel $Ni_4SiW_{11}O_{39}$. La teneur de 20 % a été obtenue en chauffant à 60°C la solution d'imprégnation, ce qui permet d'augmenter la solubilité du sel. Pour une teneur de 27 %, le précurseur oxyde est préparé par imprégnations successives avec une étape de séchage intermédiaire (SI). Le tableau 3.4 présente les données de l'analyse élémentaire des différents précurseurs préparés. L'analyse est effectuée sur les précurseurs calcinés.

La nomenclature adoptée pour les échantillons reprend la nature du précurseur : par exemple NiPW12. Le nom de ce dernier est suivi de la lettre SI, AvM, M, S et C. La signification de cette notation est la suivante :

SI désigne la solution d'imprégnation. La notation est : nom du composé massique-SI

AvM désigne le précurseur avant l'étape de maturation. La notation est : nom du composé massique-AvM

M désigne le précurseur après l'étape de maturation. La notation est : nom du composé massique-M

S désigne le précurseur séché. La notation est : nom du composé massique-S

C désigne le précurseur calciné. La notation est : nom du composé massique-C

Echantillon	%W	%Ni	%WO ₃	%WO ₃ théorique	Ni/W	Ni/W théorique
NiPW12-C	11,28	0,46	14,2	12	0,127	0,125
NiSiW12-C	7,48	0,43	9,4	12	0,18	0,17
NiH2W12-C	8,10	0,66	10,2	12	0,25	0,25
NiSiW11-C	6,46	0,77	8,1	12	0,37	0,36
NiPW11Ni-C	10,21	1,11	12,9	12	0,34	0,36
NiSiW12-C (SI*)	18,7	0,97	24	24 (2*12 %)	0,16	0,17
NiSiW12-C (CI**)	19,24	0,94	24	24 (2*12 %)	0,15	0,17
NiSiW11-C	11,95	1,67	15	17	0,43	0,36
NiSiW11-C (SI*)	23,1	2,84	29	27 (1*10 % + 1*17 %)	0,38	0,36

* séchage intermédiaire

** calcination intermédiaire

Tableau 3.4 : Composition massique des précurseurs oxydes à base d'HPC et rapports atomiques Ni/W, issus de l'analyse élémentaire, comparés à leurs valeurs théoriques

Pour le précurseur oxyde NiH2W12, l'analyse élémentaire met en évidence des traces de chlore (moins de 0,2 %) et d'azote (moins de 0,1 %), provenant respectivement des ions perchlorate et des ions ammonium qui n'ont pas été totalement éliminés lors de la synthèse de ce sel (cf. Chapitre 2 III.1.2.1.2), ni lors de la calcination du précurseur oxyde.

Les résultats d'analyse montrent que le rapport Ni/W expérimental est en bon accord avec la valeur attendue. Les teneurs en tungstène sont voisines des valeurs visées. Cependant l'imprégnation de la silice-alumine par des solutions d'HPC conduit à des solides dont les teneurs en WO₃ sont supérieures (cas de NiPW12) ou inférieures (cas de NiSiW11) à la teneur désirée. Cette disparité pourrait concorder avec l'hétérogénéité des grains de silice-alumine observée après imprégnation. En effet, certains grains sont mieux imprégnés que d'autres et présentent une coloration homogène sur leur intégralité.

Pour clarifier ce point, nous avons analysé deux lots différents d'un même précurseur oxyde NiSiW11/Si90Al10 (tableau 3.5). Le lot 1 correspondait visuellement à des grains qui paraissaient mieux imprégnés que le lot 2.

Echantillon	%W	%Ni	%WO ₃	%WO ₃ théorique	Ni/W	Ni/W théorique
NiSiW11-C Lot 1	11,71	1,15	14,8	12	0,31	0,36
NiSiW11-C Lot 2	7,45	0,84	9,4		0,35	

Tableau 3.5 : Analyse élémentaire effectuée sur différents lots du précurseur oxyde NiSiW11/Si90Al10

On constate effectivement une disparité dans les différents lots du même précurseur oxyde. Le lot 1 est plus chargé en WO₃ que le lot 2 pour une teneur en WO₃ visée de 12 % ce qui semble confirmer que certaines grains du support ont été imprégnés de façon hétérogène. De plus, nous verrons par la suite (partie IV de ce chapitre) que la pénétration des espèces tungstates dans le support est très faible (250 µm) rapportée à la dimension de la bille (4 mm). L'échantillonnage nécessaire à l'analyse élémentaire pourrait, en ne prenant en compte qu'une partie du grain, le cœur ou le pourtour préférentiellement, influencer la masse en tungstène mesurée.

Dans la suite de ce travail, une attention toute particulière sera portée au choix des grains de support, pour les caractérisations et les tests catalytiques. En particulier, les grains seront choisis de taille équivalente (4 mm) et imprégnés de façon homogène.

II.2. Précurseurs oxydes conventionnels

Dans le cas des préparations conventionnelles, la solubilité du métatungstate d'ammonium et du nitrate de nickel dans l'eau sont suffisamment élevées pour permettre de préparer une première série d'échantillons avec des teneurs en tungstène et nickel similaires aux échantillons préparés via la voie HPC. Les rapports Ni/W des échantillons préparés sont donc compris entre 0,125 et 0,36 avec une teneur commune en WO₃ de 12 %. Un échantillon a également été préparé avec une teneur en nickel plus importante soit un rapport Ni/W égal à 0,5.

La nomenclature adoptée pour les échantillons est la suivante : RefxNiWy, où x est le pourcentage massique en WO₃ et y le rapport Ni/W. Le nom de ce dernier est suivi de la lettre SI, AvM, M, S et C comme expliqué précédemment.

Le pH de chacune des solutions d'imprégnation est présenté dans le tableau suivant :

Echantillon	pH de la solution
Ref12NiW0,125-SI	4,12
Ref12NiW0,17-SI	4,33
Ref12NiW0,25-SI	3,95
Ref12NiW0,36-SI	3,85
Ref12NiW0,5-SI	3,7

Tableau 3.6 : pH des solutions d'imprégnation préparées de manière conventionnelle

Le pH de chaque solution est voisin de 4, valeur légèrement inférieure à celle du pH d'une solution de MTA brute (pH = 4,9), ce qui est attendu puisque l'ion hexa-aqua nickel Ni(H₂O)₆²⁺ présente des propriétés faiblement acides.

Une deuxième série de solides plus chargés en tungstène est également préparée. Pour des teneurs de 24 % en WO₃, les échantillons sont obtenus à partir d'une solution de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel par double imprégnation avec une étape de séchage (SI) ou de calcination (CI) intermédiaire. Des échantillons à 17, 20 ou 40 % en WO₃ sont également préparés, sachant qu'à 17 et 20 %, il s'agit d'une imprégnation en une seule étape. A 40 % en WO₃, l'échantillon est préparé par double imprégnation avec un séchage intermédiaire (SI). Le tableau 3.7 présente les différents précurseurs oxydes préparés, avec les teneurs en tungstène et en nickel, déterminées par spectroscopie d'émission atomique par plasma.

L'imprégnation de la silice-alumine par la méthode conventionnelle conduit à des solides présentant des rapports Ni/W proches des valeurs attendues. Comme pour la voie HPC les teneurs en éléments métalliques peuvent se trouver supérieures (cas de Ref24NiW0,17*) ou inférieures (cas de Ref17NiW0,36) à la teneur désirée. Cette hétérogénéité peut être due à l'inhomogénéité de l'imprégnation sur certains grains du support mais aussi, à l'échantillonnage pour l'analyse élémentaire, comme expliqué précédemment. Un soin tout particulier sera donc pris dans le choix des grains pour la caractérisation et le test catalytique.

Echantillon	%W	%Ni	%WO ₃	%WO ₃ théorique	Ni/W	Ni/W th.
Ref12NiW0,125-C	10,37	0,44	13,1	12	0,13	0,125
Ref12NiW0,17-C	9,2	0,54	11,4	12	0,19	0,17
Ref12NiW0,25-C	8,98	0,73	11,3	12	0,25	0,25
Ref12NiW0,36-C	8,34	1,04	10,5	12	0,39	0,36
Ref24NiW0,17-C (SI*)	24,53	1,31	31	24 (2*12 %)	0,17	0,17
Ref24NiW0,17-C (CI**)	14,27	0,76	18	24 (2*12 %)	0,17	0,17
Ref20NiW0,36-C	11,69	1,24	15	20	0,33	0,36
Ref40NiW0,36-C (SI*)	25,47	3,13	32,1	40 (1*10 % + 1*30 %)	0,38	0,36

Tableau 3.7 : Pourcentages massiques obtenus par analyse élémentaire et rapports atomiques Ni/W pour les différents précurseurs oxydes préparés de manière conventionnelle

III. Nature des entités présentes sur le support

III.1. Précurseurs oxydes conventionnels

Nous avons étudié par spectroscopie Raman chacun des échantillons préparés par voie conventionnelle et décrits précédemment. Quel que soit le rapport Ni/W, l'évolution de l'entité est similaire pour chaque échantillon tout au long de la préparation du précurseur oxyde. A titre d'exemple, la figure 3.6 présente les spectres Raman obtenus pour l'échantillon Ref12NiW0,36.

Le spectre a) de la solution d'imprégnation présente les raies caractéristiques du MTA à 976 et 960 cm⁻¹, plus une raie à 1047 cm⁻¹ attribuée aux ions nitrate.

Une fois déposées sur le support, les espèces MTA et nitrate sont préservées jusque l'étape de séchage (spectres b, c et d).

A l'état calciné, la raie caractéristique de l'ion nitrate disparaît : la calcination permet donc d'éliminer ce contre-ion (spectres e et f). On observe une raie vers 971 cm⁻¹ attribuée à une phase polytungstate. Toutefois, on peut observer sur les spectres e et f, une raie large qui s'étend entre 650 et 900 cm⁻¹.

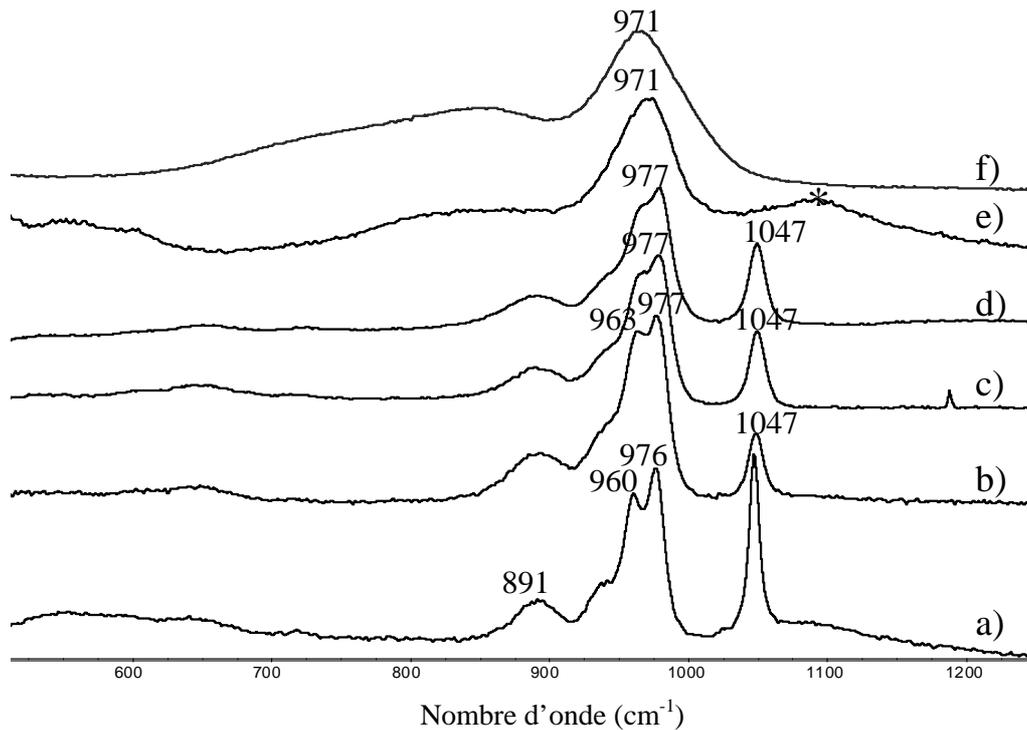


Figure 3.6 : Précurseur oxyde Ref12NiW0,36 : a) Ref12NiW0,36-SI, b) Ref12NiW0,36-AvM, c) Ref12NiW0,36-M, d) Ref12NiW0,36-S, e) et f) Ref12NiW0,36-C (2 grains), (* signal du support)

Afin d'attribuer cette bande très large présente à l'état calciné, nous avons préparé des solutions fortement chargées en tungstène permettant la préparation de précurseur oxyde à 25 % en WO_3 . Deux solutions ont été préparées : l'une comprenant le MTA seul (solution A) et l'autre le MTA et le nitrate de nickel (solution B). Pour la solution B, le rapport atomique Ni/W est de 0,36. L'imprégnation de chaque solution sur le support a permis de caractériser le solide par spectroscopie Raman à chaque étape de préparation du précurseur oxyde.

Les spectres Raman sont présentés sur la figure 3.7 pour le solide préparé via la solution A. On constate que l'espèce MTA est préservée jusque l'étape de séchage (spectres b, c et d). Après l'étape de calcination (spectre e), deux bandes larges présentes à 790 et 689 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase cristallisée de l'oxyde WO_3 , comme observé par Ouafi et al. [7]. Ces auteurs rapportent que la présence de nickel favorise la formation d'une phase polytungstate tout en limitant la formation de pavés de WO_3 , probablement empêchée par l'interaction avec le nickel.

La bande large visualisée à l'état calciné pourrait donc correspondre à de l'oxyde WO_3 amorphe ou mal cristallisé, précurseur de la phase WO_3 cristallisée, identifiée sur le précurseur oxyde contenant du nickel.

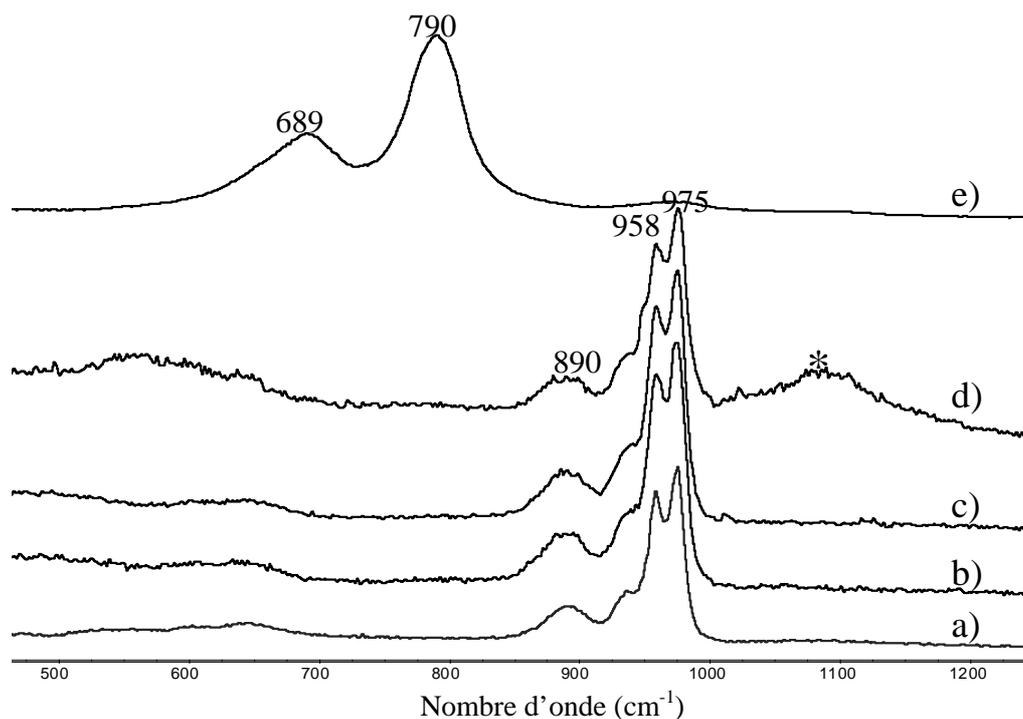


Figure 3.7 : Précurseur oxyde MTA : a) MTA-SI, b) MTA-AvM, c) MTA-M, d) MTA-S et e) MTA-C, (* signal du support)

Pour le solide préparé à partir de la solution B, l'évolution de l'entité sur le support est similaire au précurseur Ref12NiW0,36 présenté ci-dessus (figure 3.6). On n'observe pas d'effet notable de la teneur en tungstène.

III.2. Précurseurs oxydes à base d'HPC

Dans cette partie, l'évolution de l'entité déposée sur le support est suivie par spectroscopie Raman. On s'intéressera tout d'abord aux acides phosphotungstique et silicotungstique puis aux sels de nickel préparés à partir d'HPA dont la synthèse a été rapportée dans le Chapitre 2. Les précurseurs oxydes sont caractérisés par spectroscopie Raman après chaque étape (maturation, séchage et calcination) de préparation du précurseur oxyde afin de déterminer si les HPC sont préservés ou non sur le support.

III.2.1. Les acides

III.2.1.1. H3PW12/Si90Al10

La figure 3.8 présente l'évolution du spectre Raman au cours du processus de préparation du précurseur oxyde H3PW12 déposé sur Si90Al10.

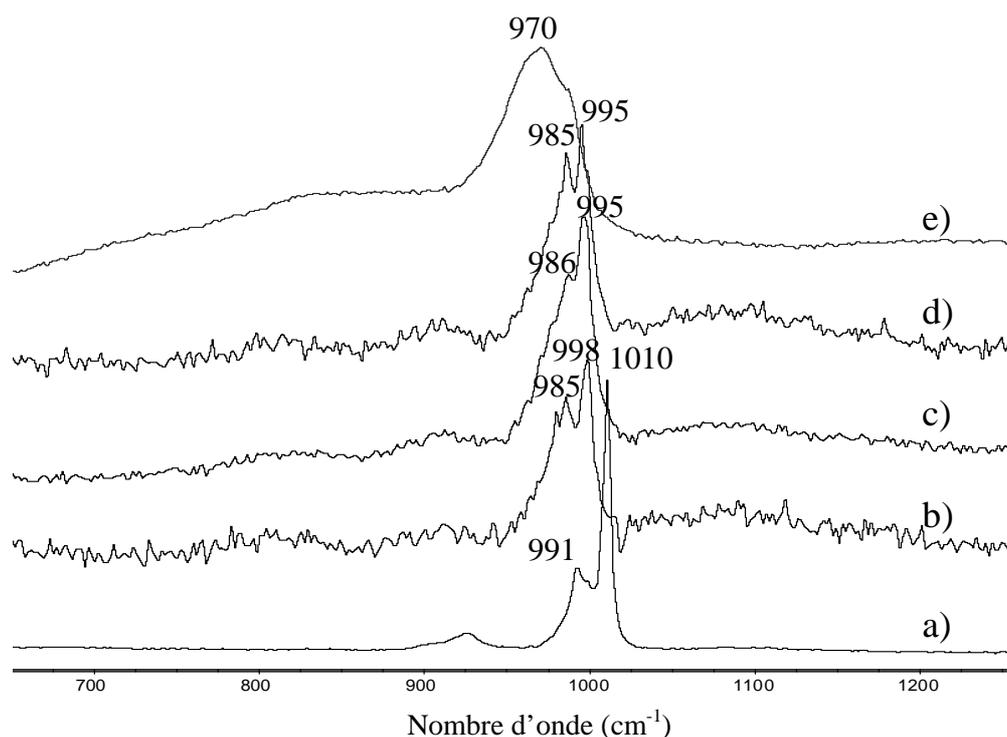


Figure 3.8 : Précurseur oxyde H3PW12 : a) H3PW12-SI, b) H3PW12-AvM, c) H3PW12-M, d) H3PW12-S et e) H3PW12-C

On remarque que, dès l'imprégnation du support par la solution d'acide 12-tungstophosphorique, les bandes d'élongation ν_s W-O_d et ν_{as} W-O_d caractéristiques de l'HPA PW₁₂O₄₀³⁻ respectivement à 1010 et 991 cm⁻¹ évoluent à 998 et 985 cm⁻¹ (spectre b). Une diminution des fréquences Raman a également été rapportée par Rocchiccioli-Deltcheff et al. [2] pour le polyanion SiMo₁₂O₄₀⁴⁻ déposé sur SiO₂. Ils ont interprété ce phénomène comme une interaction électrostatique entre la surface du support SiO₂ et le polyanion via la formation de groupements Si-OH₂⁺ (interaction entre les groupements OH de la silice et les protons de l'acide). Dans notre cas, il s'agirait donc d'une interaction entre les groupements OH du support Si90Al10 et les trois protons de l'acide H3PW12.

Ainsi, jusque l'étape de séchage, le polyanion est conservé sur le support et en interaction avec celui-ci (spectre d). Après l'étape de calcination, le polyanion est détruit comme en témoigne l'apparition d'une large bande à 970 cm⁻¹ caractéristique d'un polytungstate (spectre e).

Comme dans le cas des précurseurs conventionnels, la bande très large s'étendant de 700 à 900 cm⁻¹ pourrait correspondre à du WO₃ amorphe.

III.2.1.2. H4SiW12/Si90Al10

Le précurseur oxyde H4SiW12/Si90Al10 a été caractérisé par spectroscopie Raman. La figure ci-dessous représente son évolution sur le support lors des différents traitements.

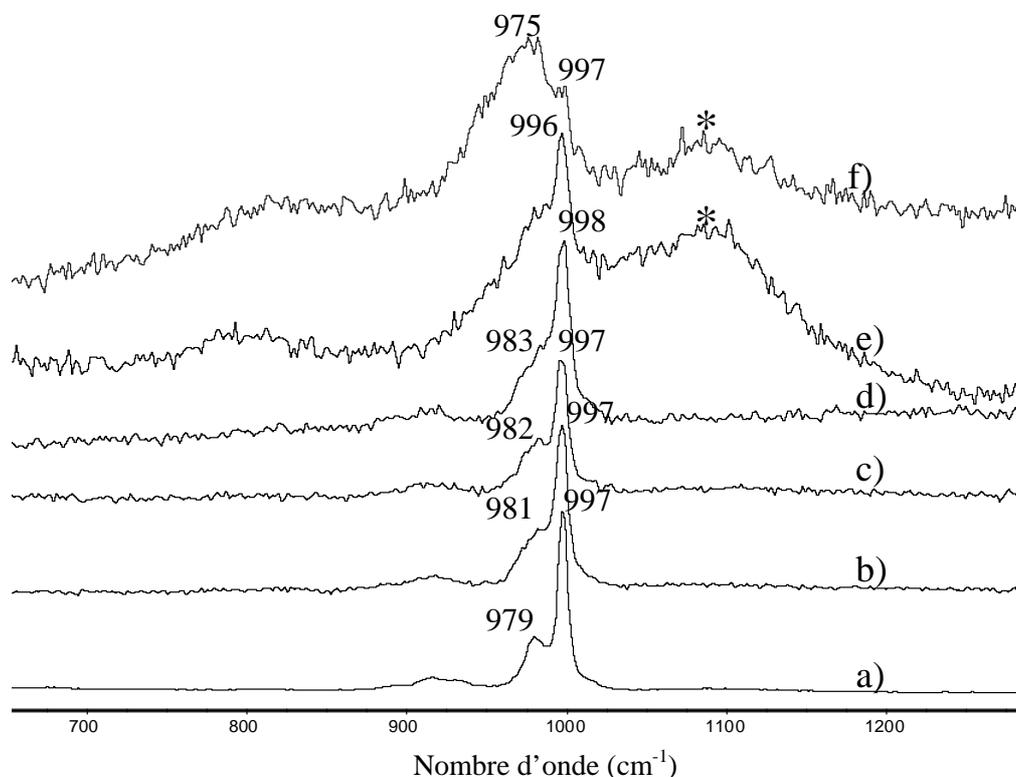


Figure 3.9 : Précurseur oxyde H4SiW12 : a) H4SiW12-SI, b) H4SiW12-AvM, c) H4SiW12-M, d) H4SiW12-S, e) et f) H4SiW12-C (2 grains), (* signal du support)

Comme précédemment, la solution d'imprégnation est préparée de manière à obtenir une teneur en WO₃ de 12 % (spectre a).

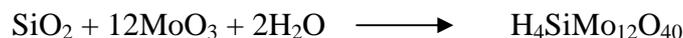
L'entité H4SiW12 est maintenue sur le support jusque l'étape de séchage (spectres b, c et d). On peut noter l'absence de déplacement significatif des bandes de vibration vers les bas nombres d'onde comme observé pour l'acide phosphotungstique H3PW12. On peut supposer qu'il n'y a pas d'interaction particulière du polyanion avec le support. Il est également envisageable que trois protons de l'acide silicotungstique interagissent avec les groupements OH du support comme dans le cas de l'acide H3PW12, et que le proton restant de l'acide H4SiW12 favorise l'agrégation de minicristallites d'acide, masquant ainsi le déplacement des bandes de vibration de l'espèce en interaction avec le support.

Selon les grains considérés, le précurseur présente, à l'état calciné, une hétérogénéité (spectres e et f). Ainsi, selon le grain analysé, soit l'espèce SiW₁₂O₄₀⁴⁻ apparaît préservée

après calcination (spectre e) soit on constate la formation d'un polytungstate par observation de la raie large à 975 cm^{-1} (spectre f). Dans le Chapitre 2, on a établi par analyse thermogravimétrique (ATG) que l'espèce massique $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$ est détruite à 500°C . Cependant, il a été rapporté que le comportement de l'acide massique et de l'acide supporté est différent [8].

L'hétérogénéité de l'échantillon s'expliquerait par l'hypothèse que, lors de la calcination, la température des différents grains soit différente. En effet, lors du traitement thermique de quantités importantes d'échantillon ($\sim 10\text{ g}$), au contraire de l'ATG où la prise de solide est d'environ 50 mg , la température réelle de l'échantillon peut présenter un écart de 50°C ou plus par rapport à la température évaluée par le thermocouple. Cette augmentation locale de température serait en accord avec la destruction partielle de l'acide $\text{H}_4\text{SiW}_{12}$.

Concernant les hétéropoly-molybdates, Thouvenot et al. [9] ont montré que l'hétéropolyanion $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ supporté sur silice est détruit après un traitement thermique à 500°C . Cependant, en présence de vapeur d'eau, l'HPA se reforme à température ambiante, à la surface de la silice, à partir de silice et de MoO_3 à l'état amorphe, comme décrit par la réaction suivante :



Par ailleurs, il est largement souligné par Rocchiccioli-Deltcheff et al. [10] que l'effet de l'eau est le paramètre fondamental pour la formation du polyanion et que la réaction s'apparente à une réaction en solution.

Une autre hypothèse pour expliquer la présence de l'ion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ après calcination serait la « reformation » de cette espèce en présence de vapeur d'eau, lors du transfert à l'air après calcination. Cette hypothèse s'appuierait notamment, par analogie, sur les travaux de Thouvenot et al. [9] sur les hétéropoly-molybdates. Cependant, dans le cas des hétéropolytungstates, la cinétique de formation est très lente et nécessite une énergie d'activation très importante. Cette seconde hypothèse apparaît moins vraisemblable et la conservation partielle sur le support semble plus réaliste.

III.2.2. Sels de nickel

III.2.2.1. Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin

III.2.2.1.1. NiPW₁₂/Si₉₀Al₁₀

L'évolution de l'entité NiPW₁₂ sur le support est présentée sur la figure 3.10. Les bandes de vibration ν_s W-O_d et ν_{as} W-O_d de $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ sont observées en solution à 1011 et 993 cm^{-1} (spectre a). Sur le support, dès l'étape de maturation, on observe un déplacement des

bandes vers les bas nombres d'onde à 993 et 985 cm^{-1} (spectre b). Il s'agirait, comme dans le cas du précurseur oxyde H3PW12/Si90Al10, d'une interaction entre le support et le polyanion, comme rapporté dans les travaux de Rocchiccioli-Deltcheff et al. [2]. L'entité hétéropolyanionique semble donc préservée lors du dépôt sur le support et ce jusque l'étape de séchage (spectre d).

Lors de la calcination, la raie large à 966 cm^{-1} est caractéristique du mode d'élongation symétrique d'un groupement terminal W-O_d d'une phase polytungstate (spectre e). Par ailleurs, nous notons toujours la présence de la bande étendue apparentée à une phase WO₃ amorphe.

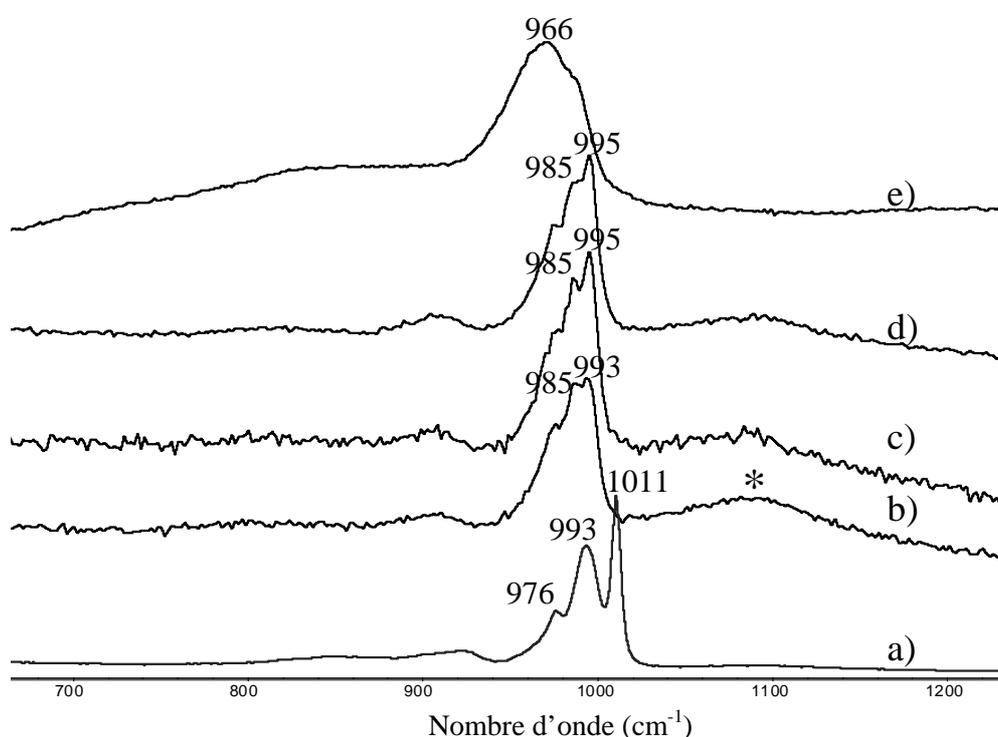


Figure 3.10 : Précurseur oxyde NiPW12 : a) NiPW12-SI, b) NiPW12-AvM, c) NiPW12-M, d) NiPW12-S et e) NiPW12-C (* signal du support)

III.2.2.1.2. NiSiW12/Si90Al10

Les spectres Raman aux différentes étapes de préparation du précurseur oxyde NiSiW12/Si90Al10 sont reportés sur la figure 3.11.

On observe les raies caractéristiques de l'HPA SiW₁₂O₄₀⁴⁻ dès l'étape d'imprégnation (spectre b) jusque l'étape de calcination (spectre e). Comme observé dans le cas du précurseur oxyde H4SiW12/Si90Al10, l'espèce est préservée après l'étape de calcination, mais cette fois-ci de façon totale car le solide calciné est homogène.

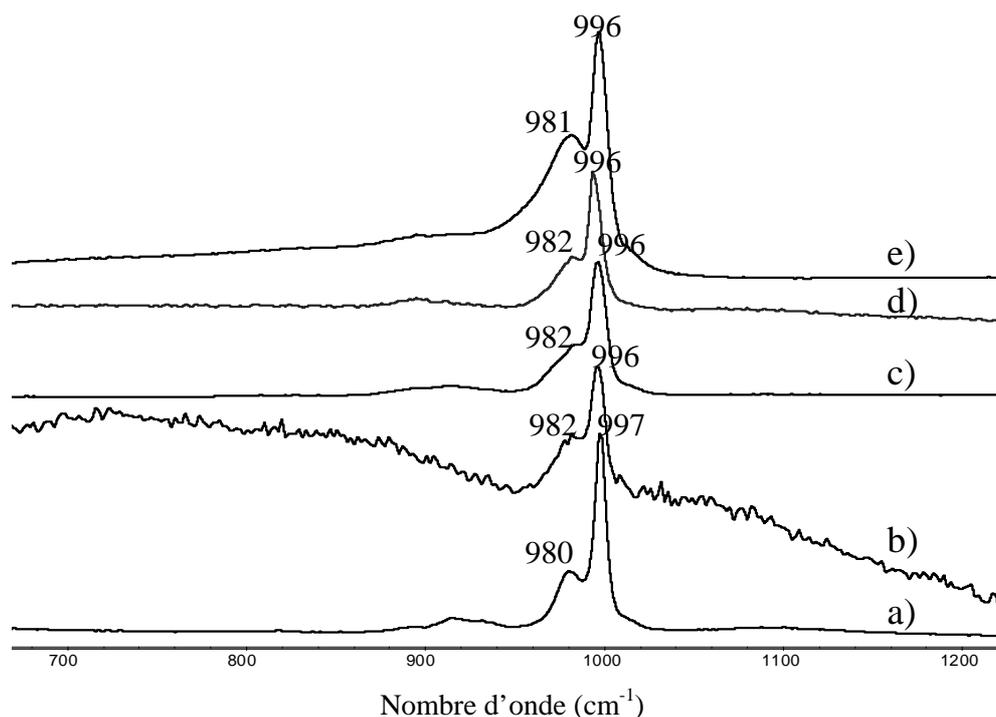


Figure 3.11 : Précurseur oxyde NiSiW12 : a) NiSiW12-SI, b) NiSiW12-AvM, c) NiSiW12-M, d) NiSiW12-S et e) NiSiW12-C

Pour vérifier l'hypothèse de la préservation de l'espèce après calcination et non celle de la reformation, nous avons réalisé une étude sur la nature du précurseur oxyde calciné en fonction de la durée du palier de calcination et de la température de calcination.

III.2.2.1.2.1. Influence de la durée du palier de calcination

Le protocole classique étant de 4 heures à 500°C, nous avons effectué des calcinations à 500°C avec des paliers de 1 heure et de 12 heures. Les spectres Raman sont présentés sur la figure 3.12.

Quelle que soit la durée du palier de calcination, l'HPA $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ est observé après l'étape de calcination à 500°C. La durée du palier de calcination n'a pas d'impact sur la nature du précurseur oxyde calciné.

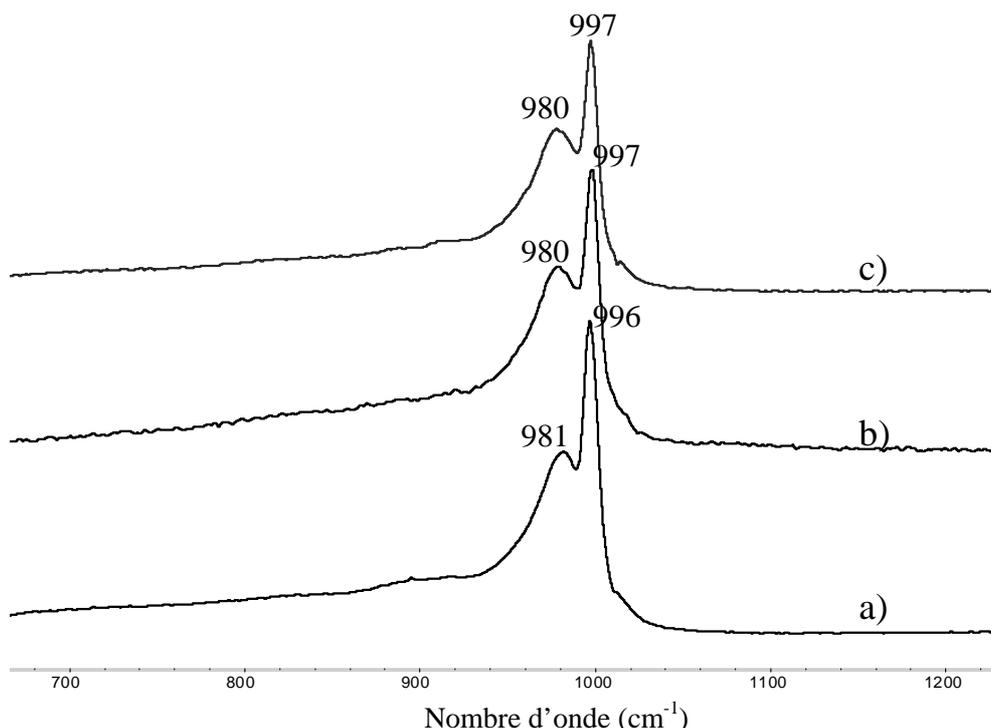


Figure 3.12 : Précurseur oxyde NiSiW12 : a) NiSiW12-C 4h, b) NiSiW12-C 1h et c) NiSiW12-C 12h

III.2.2.1.2.2. Influence de la température de calcination

Le précurseur séché a été calciné pendant 4 heures à 550°C et 600°C puis caractérisé par spectroscopie Raman afin d'identifier la nature du précurseur oxyde. Les spectres Raman sont présentés sur la figure 3.13 et ils mettent en évidence :

- la conservation du polyanion à 500°C : les bandes caractéristiques du polyanion sont présentes à 996 et 981 cm^{-1} (spectre a).
- la conservation partielle du polyanion à 550°C : la bande caractéristique du polyanion est présente à 996 cm^{-1} tandis que la bande à 977 cm^{-1} est caractéristique de la bande d'élongation symétrique de la liaison W-O_a d'un polytungstate (spectre b).
- la décomposition du polyanion à 600°C : la bande à 976 cm^{-1} est attribuée à une espèce polytungstate (spectre c).

On en conclut que la conservation de l'espèce hétéropolyanionique est fonction de la température de calcination.

Cette étude montre également que la destruction partielle ou totale de l'HPA conduit à la formation de WO₃ amorphe avec l'apparition d'une bande étendue entre 700 et 900 cm^{-1} .

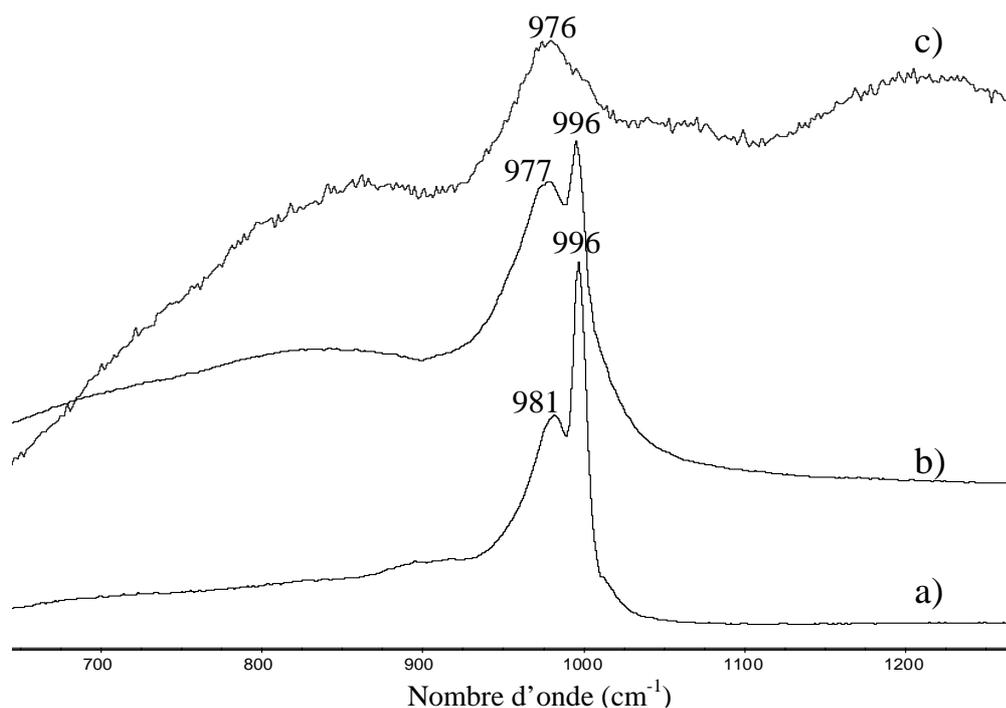


Figure 3.13 : Précurseur oxyde NiSiW12 : a) NiSiW12-C 500°C, b) NiSiW12-C 550°C et c) NiSiW12-C 600°C

III.2.2.1.2.3. Conclusion

Cette étude sur le précurseur oxyde NiSiW12/Si90Al10 nous a permis de montrer que la conservation de l'espèce $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ n'est fonction que de la température de calcination. En effet, au-delà d'une température de calcination de 600°C, on forme préférentiellement un polytungstate.

III.2.2.1.3. NiH2W12/Si90Al10

Comme le montre la figure 3.14, l'évolution de l'entité NiH2W12 sur le support a également été étudiée au cours des différentes étapes de préparation du précurseur oxyde.

La signature spectroscopique de l'espèce NiH2W12 est encore présente après l'étape de séchage (spectres b, c et d).

Après l'étape de calcination, l'entité est détruite. On observe en plus de la raie à 970 cm^{-1} caractéristique d'un polytungstate, la large bande qui s'étend entre 650 et 900 cm^{-1} (spectre e). La contribution de cette dernière bande apparentée à du WO_3 amorphe est importante par rapport à celle observée dans les solides précédents.

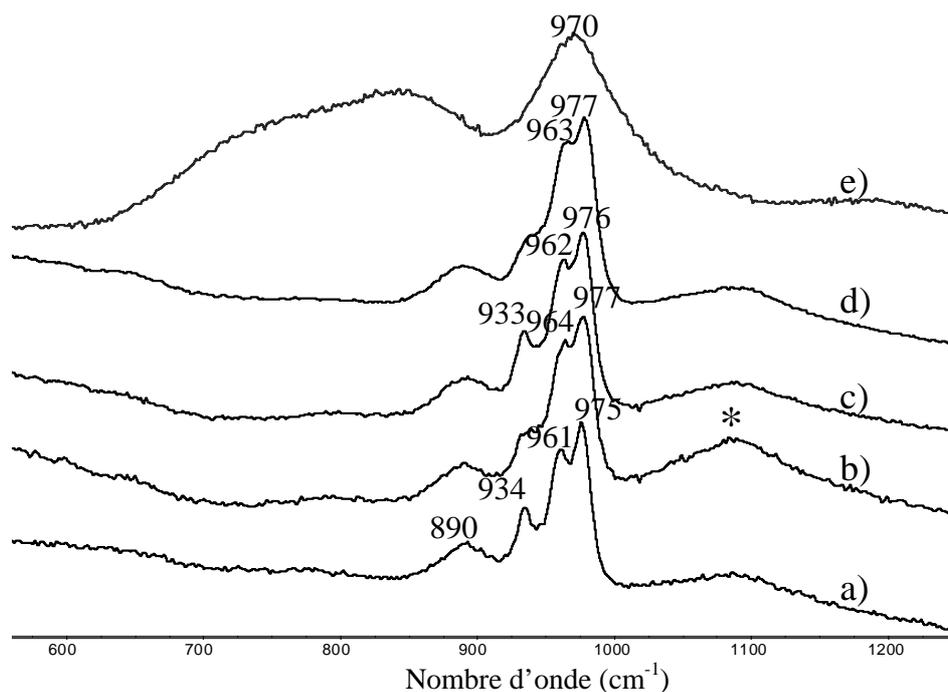


Figure 3.14 : Précurseur oxyde NiH₂W₁₂ : a) NiH₂W₁₂-SI, b) NiH₂W₁₂-AvM, c) NiH₂W₁₂-M, d) NiH₂W₁₂-S et e) NiH₂W₁₂-C (* signal du support)

III.2.2.2. Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin lacunaire et substituée

III.2.2.2.1. NiSiW₁₁/Si₉₀Al₁₀

L'entité NiSiW₁₁ est caractérisée en solution par une raie intense à 971 cm⁻¹ (spectre 3.15a). La bande à 997 cm⁻¹ représente la contribution de l'HPA SiW₁₂O₄₀⁴⁻ comme nous l'avons constaté au Chapitre 2 par spectroscopie Raman et RMN ²⁹Si.

On peut noter un léger déplacement de la raie la plus intense à 974 cm⁻¹, dès l'imprégnation sur le support (spectre 3.15b).

On constate une hétérogénéité du précurseur séché (spectres 3.15d et e). Selon le grain analysé, l'espèce présente est caractérisée soit par une bande de vibration à 974 cm⁻¹ (spectre 3.15d) soit par une raie à 984 cm⁻¹ (spectre 3.15e). La possible proximité des anions SiW₁₁O₃₉⁸⁻ dans l'édifice hétéropolyanionique induirait de fortes interactions anion-anion menant à une augmentation des fréquences ν W-O_d [1].

A l'état calciné (spectre 3.15f), il semble que l'on soit en présence d'un mélange d'espèces. La raie large à 975 cm⁻¹ est caractéristique d'un polytungstate tandis que la raie à 997 cm⁻¹ est attribuée au mode de vibration d'élongation ν_s W-O_d de l'espèce polyanionique SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Comme dans le cas des précurseurs oxydes H₄SiW₁₂ et NiSiW₁₂/Si₉₀Al₁₀, l'espèce SiW₁₂O₄₀⁴⁻ présente initialement dans la solution d'imprégnation est conservée après

calcination à 500°C. Par ailleurs, on observe toujours la bande large entre 700 et 900 cm^{-1} attribuée à la présence de WO_3 amorphe.

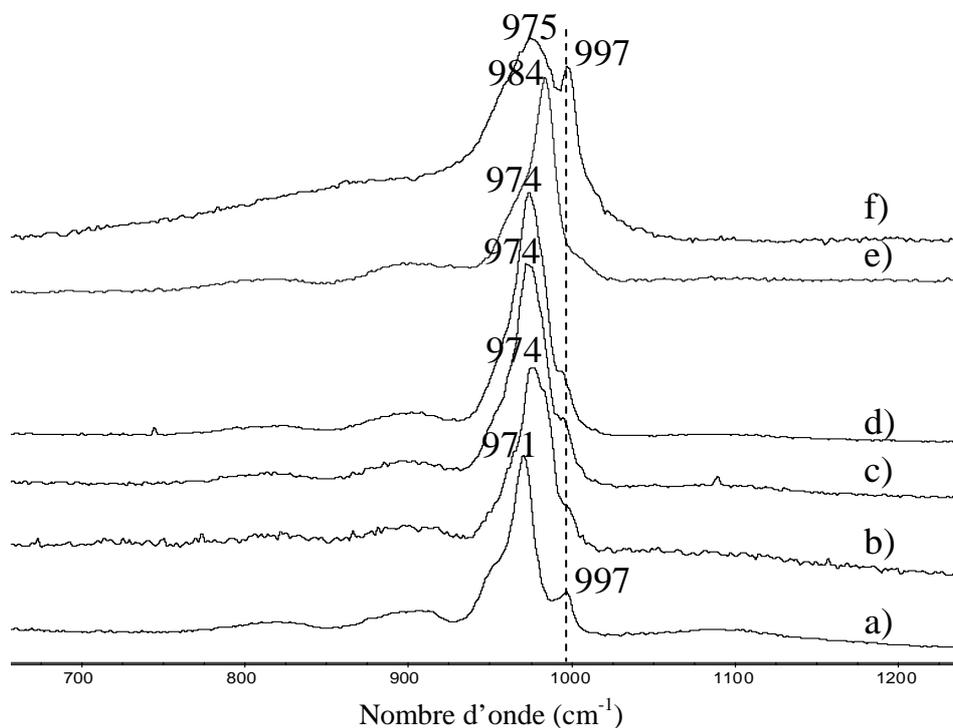


Figure 3.15 : Précurseur oxyde NiSiW11 : a) NiSiW11-SI, b) NiSiW11-AvM, c) NiSiW11-M, d) e) NiSiW11-S (2 grains), et f) NiSiW11-C

Le sel NiSiW11 a également été déposé sur le support au maximum de solubilité correspondant à une teneur de 17 % en WO_3 puis au-dessus du maximum de solubilité (20 % en WO_3). Les précurseurs oxydes ont été caractérisés par spectroscopie Raman et ont permis de déterminer que l'entité évolue de manière similaire à l'espèce déposée à une teneur de 12 % en WO_3 (cf. figure 3.15). Il n'y a pas formation de WO_3 cristallisé même pour des teneurs en tungstène supérieures à la valeur imposée par la solubilité du sel.

III.2.2.2.2. NiPW11Ni/Si90Al10

L'évolution de l'espèce NiPW11Ni sur le support est suivie par spectroscopie Raman comme illustré sur la figure 3.16.

En solution, les bandes d'élongation $\nu_s \text{W-O}_d$ et $\nu_s \text{P-O}_a$ de l'espèce NiPW11Ni sont présentes respectivement à 987 et 975 cm^{-1} (spectre a). Dès dépôt sur le support et jusque l'étape de séchage, l'espèce est conservée (spectres b, c et d).

A l'état calciné, l'entité est détruite. Il se forme une phase polytungstate caractérisée par une bande large à 966 cm^{-1} et une phase WO_3 amorphe (spectre e).

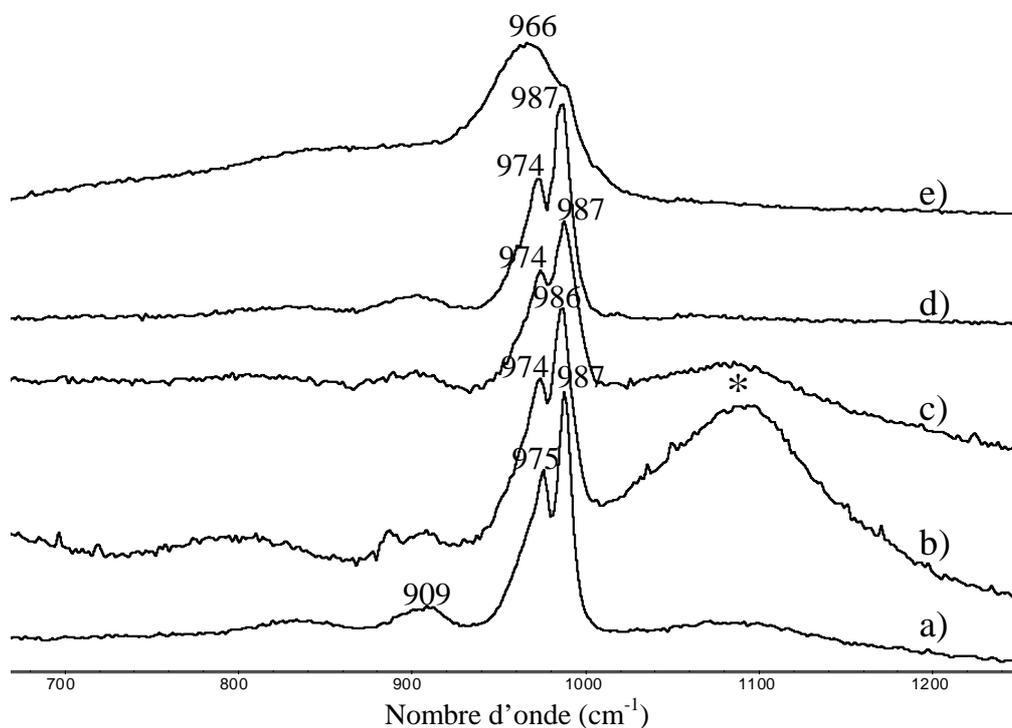


Figure 3.16 : Précurseur oxyde NiPW11Ni : a) NiPW11Ni-SI, b) NiPW11Ni-AvM, c) NiPW11Ni-M, d) NiPW11Ni-S et e) NiPW11Ni-C (* signal du support)

III.3. Conclusion

La spectroscopie Raman s'est avérée une méthode utile pour suivre l'évolution des différentes espèces déposées au cours de la genèse des précurseurs oxydes.

On observe pour tous les échantillons calcinés une phase polytungstate dont la bande principale est relevée autour de 970 cm^{-1} , caractéristique du mode d'élongation symétrique d'un groupement terminal W-O_d , excepté pour le précurseur oxyde NiSiW12 où l'espèce $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ est conservée.

Nous avons mis en évidence la formation supplémentaire d'une phase attribuée à du WO_3 amorphe. Cette phase apparaît particulièrement importante pour le précurseur préparé à partir de NiH2W12 et n'apparaît pas si l'hétéropolyanion est conservé (cas du précurseur NiSiW12).

IV. Dispersion des espèces : étude par microanalyse X

Les imprégnations sont réalisées sur des grains ovoïdes (longueur moyenne de 4 mm) et il est donc important de vérifier la bonne pénétration des hétéropolycomposés dans ces grains.

L'étude par microanalyse CAMECA SX100 a été réalisée sur le précurseur NiSiW11 et le précurseur conventionnel à l'état séché à des teneurs en WO_3 de 17 % et un rapport Ni/W de 0,36. Cette teneur en WO_3 correspond à la solubilité maximale du sel NiSiW11. Les clichés obtenus sont présentés sur les figures 3.17 et 3.18.

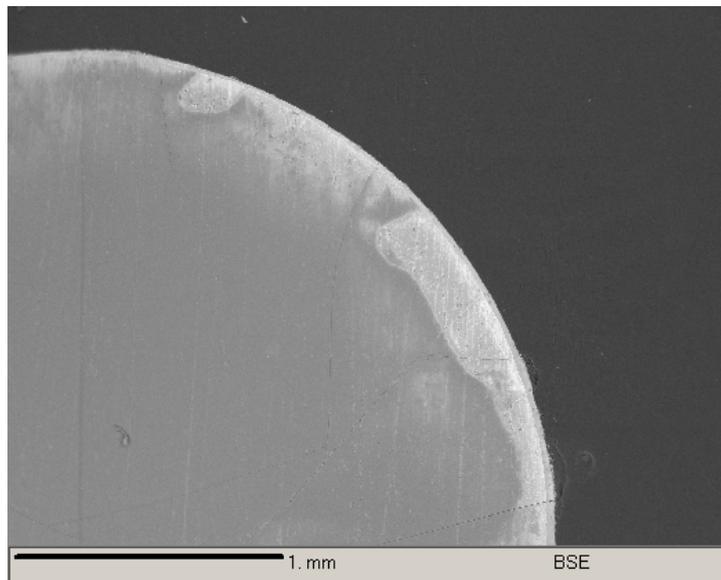


Figure 3.17 : Cliché représentant un grain en coupe pour le précurseur NiSiW11

On note que les éléments lourds sont concentrés sur le bord du grain (contraste chimique : éléments lourds en blanc et éléments légers en noir). Ceci a été confirmé par une analyse de la dispersion de chaque élément au sein du support comme montré sur la figure 3.18.

Comme attendu, les clichés montrent que les éléments Si et Al du support sont répartis de façon homogène. En ce qui concerne les éléments Ni et W, ils sont répartis au bord du grain après séchage.

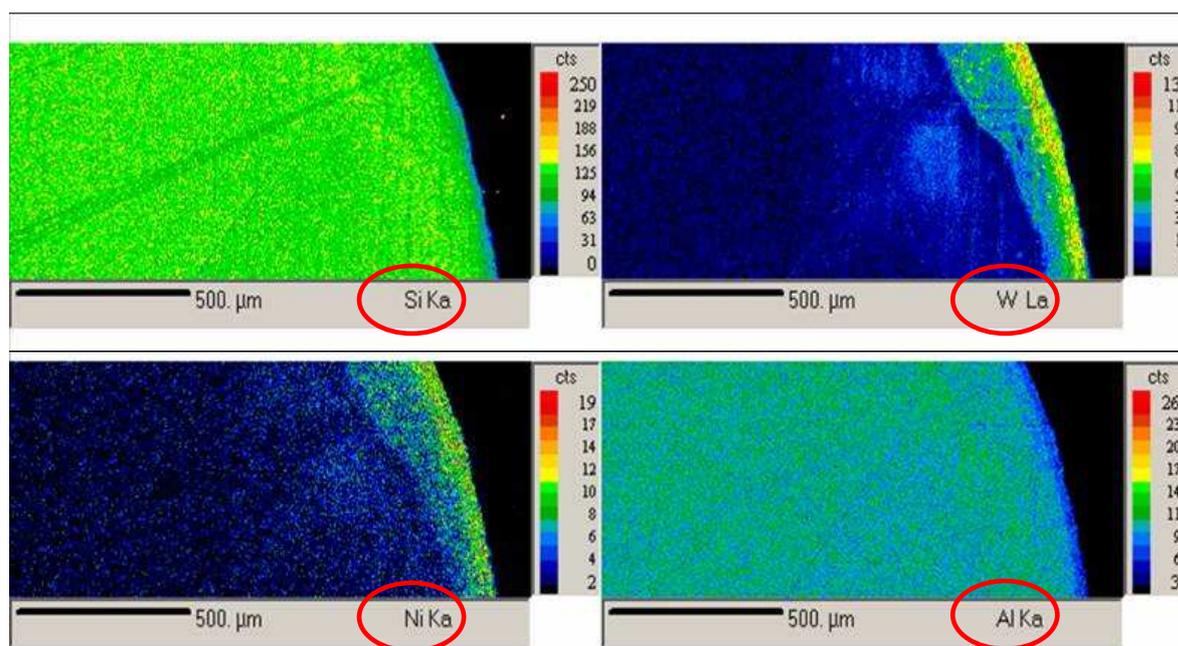


Figure 3.18 : Cliché représentant la dispersion des éléments Ni, W, Si, et Al dans le support pour le précurseur NiSiW11

Un profil quantitatif permettant de suivre l'évolution du pourcentage massique en Ni et W en fonction de la distance parcourue en micromètre dans le grain a permis de déterminer que les éléments Ni et W sont concentrés sur une épaisseur de 250 µm vers l'intérieur du grain. Pour le précurseur conventionnel, on constate que la pénétration des éléments se fait également sur le pourtour du grain (cliché non présenté). La distribution des éléments dans le support est donc très peu homogène. Or, le solide est mésoporeux ; le diamètre moyen des pores est de 43 Å. Par ailleurs, le diamètre de la sphère de Keggin est environ de 10-12 Å [1, 11]. Ces paramètres ne justifient pas la mauvaise pénétration de l'HPC dans les pores de la silice-alumine.

Pour clarifier ce point, nous avons déposé le même précurseur NiSiW11 sur un support plus riche en alumine (70 % Al₂O₃-30 % SiO₂) dont le diamètre moyen des pores est de 70 Å (extrudés de diamètre moyen 1 mm et de longueur moyenne de 5 mm). Il apparaît après analyse, que les espèces sont distribuées de manière homogène dans les pores de la silice-alumine. Les éléments sont répartis sur 900 µm à l'intérieur du support.

Sur un support alumine dont le diamètre moyen des pores est de 120 Å, les travaux menés par Griboval [12] ont montré une distribution homogène des éléments Co, Mo et P introduits dans un même hétéropolycomposé.

La composition de la silice-alumine peut également intervenir dans le processus de pénétration de l'HPA dans le support. En effet, pour un support majoritairement aluminique,

le PCN est élevé (autour de 8). Dès lors, pour toutes les solutions d'imprégnation qui sont acides, la surface du support est chargée positivement, ce qui facilite les interactions entre le support et les espèces anioniques. En revanche, pour un support riche en silice, le PCN se situe autour de 3-4 (le PCN est égal à 3,4 dans le cas du support utilisé Si90Al10), et de ce fait, lorsqu'on imprègne des solutions dont le pH est supérieur à 3,4, notamment celle contenant $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$, le support est chargé négativement, ce qui pourrait expliquer la moins bonne pénétration.

Nous avons tenté d'améliorer la pénétration de l'HPA dans les pores du support Si90Al10 en jouant sur le temps de maturation qui était initialement de deux heures. Un premier essai a été effectué pendant une nuit suivi d'un second essai pendant une semaine. On a noté une très légère amélioration au bout d'une nuit (pénétration sur 280 μm au lieu de 250 μm au bout de 2h). Une meilleure pénétration des éléments Ni et W est observée au bout d'une semaine. En effet, les éléments sont alors répartis sur 400 μm à l'intérieur du grain.

On en conclut que différents paramètres peuvent être à l'origine de la mauvaise dispersion des éléments Ni et W dans le support :

- un temps de maturation trop court,
- mais surtout, le PCN de notre support.

V. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons étudié les précurseurs oxydes préparés de manière conventionnelle à partir de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel, d'une part, et des précurseurs innovants dont les solutions d'imprégnation sont constituées de sels de nickel d'HPA, d'autre part. Nous avons suivi l'évolution de la nature des espèces présentes sur ces solides, aux différents stades de leur élaboration, par spectroscopie Raman.

En ce qui concerne les précurseurs oxydes préparés à partir d'HPC, chaque entité évolue de manière différente sur le support, comme l'illustre le tableau suivant :

Précurseurs	A l'état mûré	A l'état séché	A l'état calciné
NiPW12	Conservé (interaction support-polyanion)	Conservé (interaction support-polyanion)	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe
NiSiW12	Conservé	Conservé	Conservé
NiH2W12	Conservé	Conservé	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe
NiSiW11	Conservé	Conservé (interaction anion-anion)	Détruit et obtention d'un mélange d'espèces : polytungstate + entité SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻ + WO ₃ amorphe
NiPW11Ni	Conservé	Conservé	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe
RefNiW	Conservé	Conservé	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe

Tableau 3.8 : Comportement des différents précurseurs oxydes à base d'HPC ou préparé de manière conventionnelle

Selon l'hétéropolycomposé utilisé, à base de silicium (NiSiW12 ou NiSiW11), de phosphore (NiPW12 ou NiPW11Ni) ou n'ayant pas d'hétéroélément (NiH2W12), la nature du précurseur oxyde diffère. On peut classer les précurseurs oxydes en deux catégories :

- les solides NiPW12, NiPW11Ni et NiH2W12 sont totalement décomposés lors de la calcination à 500°C. Ils sont dégradés en un même polytungstate caractérisé par une bande au environ de 970 cm⁻¹ en présence d'une phase de WO₃ amorphe.

- pour les solides NiSiW12 et NiSiW11, l'espèce de type Keggin $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ se conserve après l'étape de calcination.

Dans le cas des précurseurs conventionnels, l'entité déposée évolue de manière similaire quelle que soit la teneur en nickel (rapport atomique Ni/W compris entre 0,125 et 0,36). A l'état calciné, le métatungstate d'ammonium se détruit pour laisser place à un polytungstate caractérisé par une bande à 970 cm^{-1} et une phase oxyde de tungstène amorphe.

Par ailleurs, on observe une dispersion des éléments Ni et W localisée sur le pourtour du support Si90Al10.

Références bibliographiques du Chapitre 3

- [1] Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R. ; Inorg. Chem., 22, 207-216, 1983
- [2] Rocchiccioli-Deltcheff C., Amirouche M., Fournier M. ; J. Catal. 138, 445-456, 1992
- [3] Hunter R.J. ; Zeta potential in colloid science. Principles and applications. 1981 : academic press, 386.
- [4] Tschapek M., Tcheichvili L., Wasowski C. ; Clay Minerals 10, 219, 1974
- [5] Reymond J.P., Kolenda F. ; Powder Technology 103, 30-36, 1999
- [6] Souchay P., Polyanions et polycations, Gauthier Villars, 1963
- [7] Ouafi D., Mauge F., Lavalley J.C., Payen E., Kasztelan S., Houari M., Grimblot J., Bonnelle J.P. ; Catalysis Today 4, 23-37, 1988.
- [8] Rocchiccioli-Deltcheff C., Amirouche M., Herve G., Fournier M., Che M., Tatibouet J.M. ; J. Catal., 126, 591, 1990
- [9] Thouvenot R., Fournier M., Rocchiccioli-Deltcheff C. ; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87(17), 2829-2835, 1991
- [10] Rocchiccioli-Deltcheff C., Amirouche M., Che M., Tatibouet J.M., Fournier M. ; J. Catal. 125, 292-310, 1990
- [11] Strandberg R., Acta Chem. Scand., A29, 359, 1975
- [12] Griboval A., Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1998

Chapitre 4 : Phase active des catalyseurs

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la caractérisation de la phase active des catalyseurs, c'est-à-dire la phase sulfurée. Il est admis, par analogie avec les catalyseurs cobalt-molybdène, que cette phase est constituée de nanocristallites de WS_2 , dont les bords sont décorés par des atomes de nickel dispersés à la surface du support.

Ce chapitre comprend plusieurs parties : la première partie traite de la caractérisation par XPS, spectroscopie infrarouge (par suivi de l'adsorption de CO) et HRTEM de la phase sulfure des deux séries de catalyseurs préparés par la voie HPC ou de manière conventionnelle, sulfurés à $350^\circ C$. L'activité catalytique des catalyseurs en hydrogénation du toluène à cette même température est évaluée dans la seconde partie. La corrélation des différents résultats est discutée dans la troisième partie. La quatrième partie traite de l'amélioration des performances catalytiques du meilleur catalyseur. Enfin la dernière partie s'intéresse à la genèse des phases actives.

I. Caractérisation des catalyseurs sulfurés

Cette partie regroupe les caractérisations par XPS, adsorption de CO et HRTEM de l'ensemble des catalyseurs sulfurés. Ces catalyseurs ont été sulfurés à pression atmosphérique sur bâti de sulfuration à l'aide un mélange H_2/H_2S à 15 % volumique en H_2S pendant 2 heures, sous un débit de $2 L \cdot h^{-1}$ par gramme de catalyseur avec une vitesse de montée en température de $300^\circ C \cdot h^{-1}$. La température de sulfuration est de $350^\circ C$, température à laquelle les catalyseurs ont été testés.

Dans cette partie où les catalyseurs sont tous sulfurés à $350^\circ C$, la nomenclature du catalyseur sulfuré correspond à celle du sel de départ. Les spectres XPS sont calibrés par rapport au carbone C 1s (de contamination) à 284,6 eV.

I.1. Etude par XPS

Cette étude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X menée sur les catalyseurs préalablement sulfurés sur bâti de sulfuration permet de déterminer la nature de la phase active, le taux de sulfuration et le taux de promotion des catalyseurs. Pour chaque échantillon, nous nous sommes intéressés aux photopics W 4f, Ni 2p et S 2p. Les analyses par XPS ont été réalisées à l'IFP sur un spectromètre du type KRATOS Axis Ultra et interprétées selon un protocole de décomposition établi à l'IFP.

I.1.1. Spectres W 4f

La figure 4.1 présente le photopic W 4f des catalyseurs préparés à base d'HPC pour différentes teneurs en nickel. Le rapport Ni/W varie entre 0,125 et 0,36. Ce niveau W 4f se décompose en deux sous niveaux W 4f_{7/2} et W 4f_{5/2}. Pour des catalyseurs NiW supportés généralement sulfurés entre 300 et 400°C, au moins deux composantes sont attribuées au photopic W 4f_{7/2}, une composante sulfure (W⁴⁺ dans la phase WS₂) autour de 32 eV et une composante oxyde W(6+) autour de 36 eV [1-10]. Une troisième composante est identifiée autour de 33 eV [8, 11-15]. Coulier et al. [8] attribuent cette composante à une espèce WS₃ ou oxysulfure [8]. De nombreux auteurs ne l'associent qu'à une espèce oxysulfure [6, 11-15].

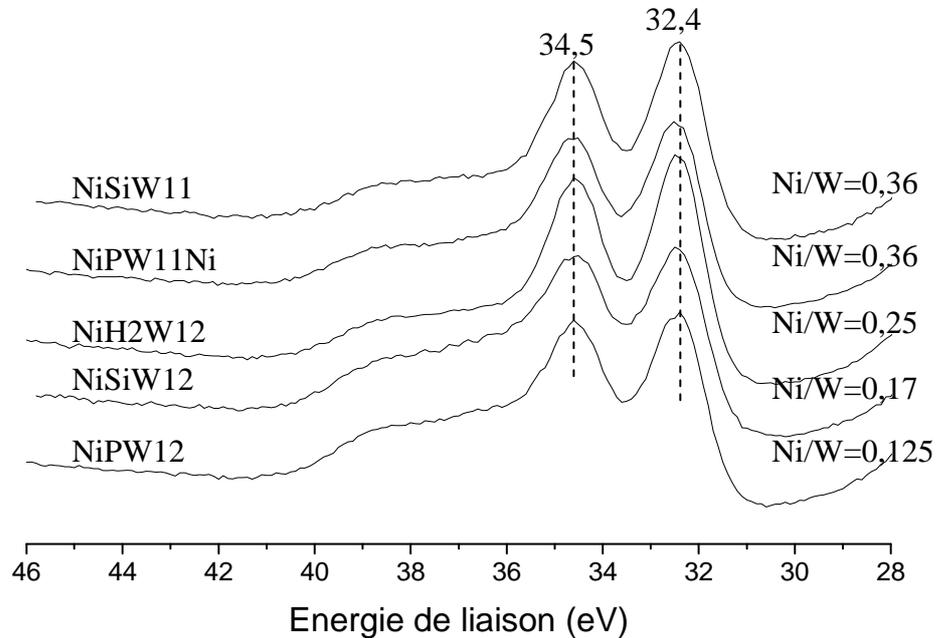


Figure 4.1 : Photopics W 4f des catalyseurs à base d'HPC sulfurés à 350°C, à rapport Ni/W variable

Quel que soit le rapport Ni/W, le signal W 4f (figure 4.1) présente un doublet W 4f_{7/2} et W 4f_{5/2}, dont les énergies de liaison sont mesurées respectivement à 32,4 eV et 34,5 eV, caractéristiques du tungstène au degré d'oxydation +IV dans un environnement sulfure [1-10]. La phase WS₂ semble donc majoritairement présente pour nos conditions de sulfuration en accord avec les données de la littérature [12]. Les spectres du photopic W 4f des différents catalyseurs à base d'HPC (figure 4.1) sont proches en position et en allure. Ils sont également proches des spectres du photopic W 4f des échantillons de référence (cf. Annexe 5), l'ensemble de nos catalyseurs étant calcinés et sulfurés dans les mêmes conditions. Au vu de l'allure du spectre W 4f et des résultats de la littérature, des espèces W(6+) en environnement

oxyde, voire des espèces WO_xS_y , seraient également présentes dans nos solides. Une décomposition des spectres peut permettre de quantifier ces différentes espèces et de déterminer le taux de sulfuration du tungstène (cf. Annexe 6).

A partir des décompositions effectuées sur les spectres XPS à l'aide de la méthode développée au service d'analyse de l'IFP (Annexe 6), nous avons déterminé les concentrations relatives des espèces détectées à la surface des catalyseurs, à savoir le tungstène en environnement oxyde $W(6+)$, le sulfure WS_2 et l'oxysulfure WO_xS_y . Selon le service d'analyse, la reproductibilité sur les teneurs relatives des différentes espèces a été estimée à $\pm 10\%$ pour les espèces tungstène.

Le tableau 4.1 rapporte les teneurs absolues (notées T_a) et les teneurs relatives (notées T_r) des espèces de type WS_2 , WO_xS_y et $W(6+)$ obtenues à partir de la décomposition du photopic W 4f (Annexe 6). La teneur relative correspond à l'aire sous le pic attribuée à l'espèce étudiée. Elle est exprimée en % de l'aire totale du photopic non décomposé. La teneur absolue est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Teneur absolue (\% at.)} = \text{Concentration atomique en W} \times \text{Teneur relative}$$

La concentration atomique (fraction atomique) est définie en Annexe 3.

Une telle décomposition permet de déterminer le taux de sulfuration du tungstène qui est la proportion de tungstène engagée dans la phase WS_2 , à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Taux de sulfuration du tungstène [\%]} = \frac{\text{Teneur absolue en } WS_2}{\text{Concentration atomique en W}} \times 100, \text{ soit la teneur relative en } WS_2.$$

On détermine également l'écart ΔT_s entre le degré de sulfuration du catalyseur HPC et celui du catalyseur conventionnel correspondant.

A 350°C , le taux de sulfuration du tungstène est compris entre 48 et 62 % pour les catalyseurs à base d'HPC. Il varie entre 52 et 57 % pour les composés de référence (tableau 4.1). Ces valeurs rejoignent celles de la littérature puisque Van Der Meer et al. [12] indiquent qu'à une température de sulfuration de 400°C , 50 % du tungstène est sous la forme WS_2 (les précurseurs utilisés étant le métatungstate d'ammonium et le nitrate de nickel déposés sur silice alumine). Même à 600°C , Mangnus et al. [16] rapportent que la sulfuration du tungstène n'est pas complète (les précurseurs utilisés étant le métatungstate d'ammonium et le nitrate de nickel déposés sur alumine). On remarque que le taux de sulfuration de NiSiW12 est bien

inférieur à celui de sa référence (Ni/W=0,17) avec un $\Delta T_s = -8$ alors que NiSiW11 possède le taux de sulfuration le plus élevé avec $\Delta T_s = +7$ par rapport à sa référence.

Catalyseur	Rapport Ni/W	WS ₂		WO _x S _y		W(6+)		Taux de sulfuration du W (%)	ΔT_s
		Ta (% at.)	Tr (%)	Ta (% at.)	Tr (%)	Ta (% at.)	Tr (%)		
NiPW12	0,125	0,25	50	0,08	16	0,17	34	50	-2
Ref12NiW0,125	0,125	0,31	52	0,10	16	0,19	32		
NiSiW12	0,17	0,25	48	0,09	18	0,17	34	48	-8
Ref12NiW0,17	0,17	0,27	56	0,07	15	0,14	29		
NiH2W12	0,25	0,28	59	0,07	14	0,13	27	59	+2
Ref12NiW0,25	0,25	0,30	57	0,09	17	0,14	26		
NiPW11Ni (1)	0,36	0,28	58	0,07	15	0,13	27	58	+3
NiSiW11 (2)	0,36	0,27	62	0,06	13	0,11	25	62	+7
NiSiW11*	0,36	0,21	57	0,06	16	0,10	27	57	+2
Ref12NiW0,36	0,36	0,28	55	0,07	13	0,16	32	55	

* La sulfuration est effectuée à partir du précurseur séché à 90°C

Tableau 4.1 : Quantification des espèces contenant du tungstène, obtenue à partir de la décomposition du photopic W 4f, pour les catalyseurs sulfurés à 350°C

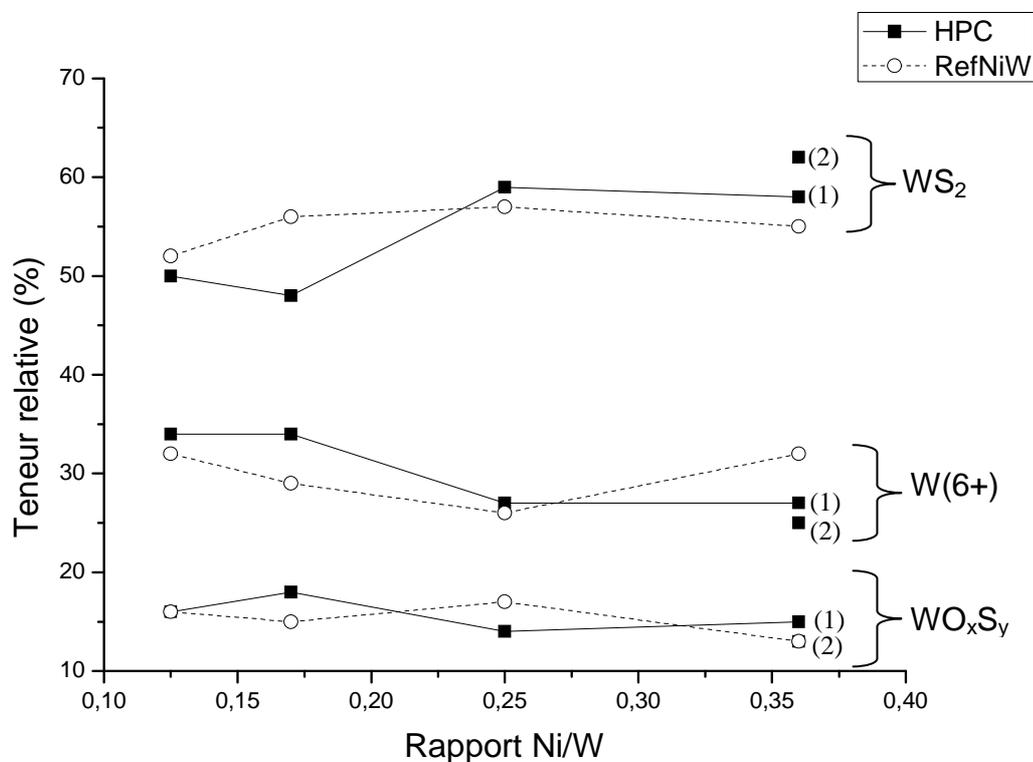


Figure 4.2 : Evolution de la teneur relative des espèces contenant du tungstène en fonction du rapport atomique Ni/W, pour les catalyseurs HPC et RefNiW

La figure 4.2 présente, pour les catalyseurs préparés par la voie HPC et la voie conventionnelle, l'évolution des teneurs relatives des espèces renfermant du tungstène en fonction du rapport atomique Ni/W. La teneur en oxysulfure est celle qui évolue le moins avec le rapport Ni/W et le type de préparation. Nous observons plus de fluctuations pour les teneurs en phase oxyde et en phase sulfure qui évoluent en sens opposé. En augmentant le rapport Ni/W entre 0,17 et 0,25, la proportion de phase sulfure WS₂ augmente fortement ; le taux de sulfuration le plus élevé (62 %) est atteint pour le catalyseur NiSiW11 de rapport Ni/W égal à 0,36.

Dans le cas du catalyseur NiSiW11, préparé via l'hétéropolyanion de type Keggin lacunaire SiW₁₁O₃₉⁸⁻, on a constaté que la calcination entraîne la décomposition de l'espèce SiW₁₁O₃₉⁸⁻. Il est donc intéressant de comparer la sulfurabilité du catalyseur NiSiW11 calciné (espèce SiW₁₁O₃₉⁸⁻ dégradée) à celle de ce même précurseur oxyde n'ayant pas subi de calcination (espèce SiW₁₁O₃₉⁸⁻ conservée). Les résultats présentés dans le tableau 4.1, montrent que le taux de sulfuration du tungstène dans le précurseur séché est inférieur à celui observé sur le précurseur calciné. Il semble que la sulfuration du sel de nickel d'un HPA soit un peu plus difficile que celle du polytungstate résultant de sa décomposition. La moins bonne sulfuration du catalyseur NiSiW12 pour lequel l'HPA SiW₁₂O₄₀⁴⁻ est conservé après calcination est en accord avec cette supposition.

I.1.2. Spectres Ni 2p

La figure 4.3 présente les spectres du photopic Ni 2p des catalyseurs HPC dont le rapport Ni/W est compris entre 0,125 et 0,36. Le niveau 2p du nickel se décompose en deux contributions principales 2p_{3/2} et 2p_{1/2} et leurs pics satellites associés. D'après la littérature [5, 17], l'examen du niveau Ni 2p_{3/2} des catalyseurs sulfurés NiW supportés révèle la présence possible de trois composantes (ayant chacune leurs pics satellites) : une phase oxyde Ni(2+) autour de 856 eV, une phase sulfure NiS autour de 853 eV et une phase sulfure promue NiWS autour de 854 eV [18].

Les photopics Ni 2p de nos catalyseurs sulfurés sont constitués d'un signal à 853,9 eV et 871 eV, correspondant aux deux niveaux Ni 2p_{3/2} et Ni 2p_{1/2} attribués au nickel engagé dans la phase mixte NiWS. Dans nos conditions de sulfuration, la phase NiWS semble donc majoritairement présente. Les spectres de la figure 4.3 sont voisins de ceux obtenus dans le cas des catalyseurs conventionnels (cf. Annexe 5).

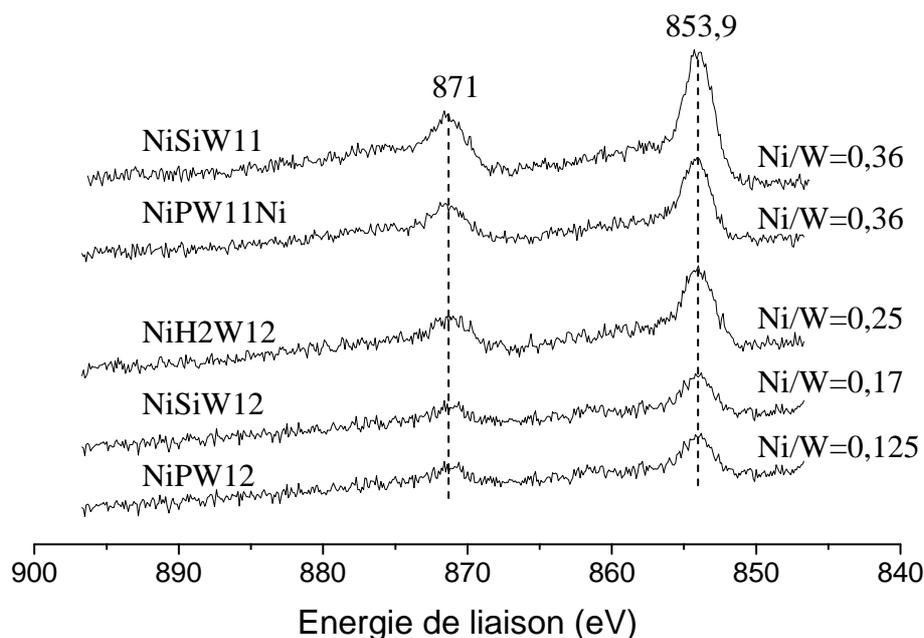


Figure 4.3 : Photocopies Ni 2p des catalyseurs HPC sulfurés à 350°C, à rapport Ni/W variable

La méthodologie de décomposition employée est similaire à celle développée sur les catalyseurs CoMo [19] et NiMo [18]. Un exemple de décomposition reporté en Annexe 6 s'appuie sur cette méthodologie et met en avant les trois composantes correspondant aux phases Ni(2+), NiS et NiWS. La décomposition des spectres Ni 2p permet de déterminer les quantités de ces phases pour chaque catalyseur préparé. La reproductibilité sur la mesure de la décomposition est estimée à $\pm 10\%$.

A partir de ces résultats, le taux de promotion (quantité de nickel engagé dans la phase NiWS) peut être évalué à l'aide de la relation suivante :

$$\text{Taux de promotion [\%]} = \frac{\text{Teneur absolue en NiWS}}{\text{Concentration atomique en Ni}} \times 100, \text{ soit la teneur relative en NiWS.}$$

Avec ce modèle, la proportion de phase NiWS varie entre 49 et 54 % pour les catalyseurs préparés à base d'HPC et entre 42 et 53 % pour les précurseurs classiques (tableau 4.2). Hensen et al. [15] rapportent une quantité de phase NiWS de 48 % obtenue pour une température de sulfuration et de calcination de 400°C (les précurseurs utilisés étant le métatungstate d'ammonium et le nitrate de nickel déposés sur silice alumine). Les quantités relatives (Tr) de phase NiWS obtenues sur nos échantillons sont donc du même ordre que les quantités reportées dans la littérature pour des solides similaires. Néanmoins dans le cas des catalyseurs à base d'HPC, notamment pour NiPW12, NiH2W12 et NiSiW11, le taux de

promotion est supérieur à celui obtenu dans le cas des précurseurs conventionnels. Le catalyseur NiSiW12 dont le taux de sulfuration était particulièrement bas par rapport à sa référence présente cette fois un taux de promotion égal à celui de sa référence. Cette tendance est confirmée par l'examen des teneurs absolues (Ta) de phase NiWS pour les catalyseurs NiH2W12 et NiSiW11 dont le rapport Ni/W est respectivement égal à 0,25 et 0,36. La teneur absolue en phase NiWS du catalyseur NiSiW11 est largement supérieure à celle du catalyseur conventionnel.

Par ailleurs, il semble que la sulfuration du précurseur séché NiSiW11, sans étape de calcination, ne soit pas bénéfique à l'obtention de la phase promue. Ainsi, le taux de promotion est de 38 % pour le précurseur séché contre 52 % pour le précurseur calciné. Nous avons également observé que le taux de sulfuration des espèces tungstiques du précurseur séché (contenant l'HPA $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$) était plus faible que celui du précurseur calciné. L'étape de calcination semble donc une étape importante.

Catalyseur	Rapport Ni/W	Ni(2+)		NiS		NiWS		Taux de promotion (%)
		Ta (% at.)	Tr (%)	Ta (% at.)	Tr (%)	Ta (% at.)	Tr (%)	
NiPW12	0,125	0,05	32	0,03	18	0,08	50	50
Ref12NiW0,125	0,125	0,08	42	0,03	16	0,08	42	42
NiSiW12	0,17	0,05	32	0,02	14	0,08	54	54
Ref12NiW0,17	0,17	0,04	27	0,03	20	0,09	53	53
NiH2W12	0,25	0,08	29	0,06	22	0,14	49	49
Ref12NiW0,25	0,25	0,07	26	0,08	30	0,11	43	43
NiPW11Ni	0,36	0,09	28	0,07	22	0,16	50	50
NiSiW11	0,36	0,14	30	0,08	18	0,24	52	52
NiSiW11*	0,36	0,07	23	0,13	39	0,12	38	38
Ref12NiW0,36	0,36	0,08	24	0,09	28	0,15	48	48

* La sulfuration a été effectuée à partir du catalyseur séché à 90°C

Tableau 4.2 : Quantification des espèces contenant du nickel, obtenue par la décomposition du photopic Ni 2p, pour les catalyseurs sulfurés à 350°C

Pour mieux visualiser l'effet de promotion du nickel, nous avons exprimé les résultats à partir du rapport des teneurs absolues NiWS/WS₂, qui correspondrait au rapport atomique Ni/W dans le feuillet en fonction du rapport Ni/W engagé dans la préparation du catalyseur (figure 4.4). La décoration est ainsi exprimée selon la relation suivante :

$$\frac{Ni}{W_{\text{feuillet}}} = \frac{\text{teneur absolue en NiWS}}{\text{teneur absolue en WS}_2} = \frac{\text{concentration atomique en Ni} \times \text{teneur relative en NiWS}}{\text{concentration atomique en W} \times \text{teneur relative en WS}_2}$$

On observe que la décoration augmente avec le rapport Ni/W. Pour les rapports Ni/W $\leq 0,2$, la décoration est faible et elle est équivalente pour les deux types de catalyseurs. Pour les rapports Ni/W $\geq 0,2$, la décoration est plus importante pour les catalyseurs HPC et l'écart entre les catalyseurs HPC et RefNiW augmente avec le rapport Ni/W. La figure 4.4 met ainsi en évidence une meilleure décoration des catalyseurs préparés à partir d'HPC comparée aux catalyseurs de référence, cet effet bénéfique s'accroissant avec l'augmentation du rapport Ni/W.

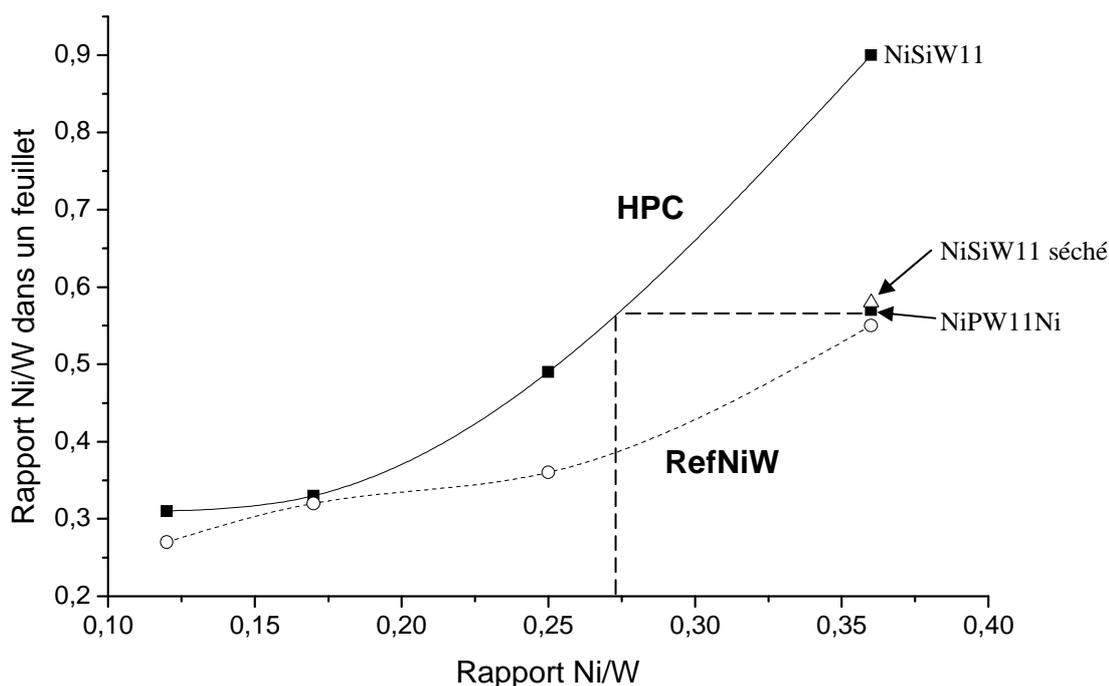


Figure 4.4 : Décoration des feuillets de WS₂, calculé à partir des mesures et des décompositions des spectres XPS, pour les catalyseurs HPC et RefNiW

Seul le solide NiPW11Ni présente un comportement particulier avec une décoration identique à celle de sa référence. Il s'agit du seul HPC possédant un atome de nickel en place d'un atome de tungstène dans la structure de l'hétéropolyanion. Cette position particulière du nickel pourrait être à l'origine de la moins bonne décoration. En effet, si on ne prend pas en compte cet atome de nickel pour la décoration des feuillets, le catalyseur NiPW11Ni présente alors un rapport Ni/W=3/11 soit 0,27 ce qui ramène ce solide sur la courbe des autres HPC (figure 4.5).

Le catalyseur NiSiW11 séché présente une décoration proche de celle obtenue pour le catalyseur NiPW11Ni et sa référence. Il présente néanmoins un taux de promotion bien inférieur.

Cette figure particularise donc le catalyseur NiSiW11 qui possède à la fois la plus forte teneur en nickel et la meilleure décoration.

I.1.3. Spectres S 2p

La figure 4.5 présente les spectres du photopic S 2p obtenus pour différentes teneurs en nickel dans le cas des catalyseurs HPC. Ces spectres sont semblables à ceux obtenus pour les catalyseurs conventionnels (cf. Annexe 5). Ce niveau S 2p se décompose en deux sous niveaux S 2p_{3/2} et S 2p_{1/2}. D'après la littérature [19], la largeur du pic pourrait s'expliquer par la présence de deux contributions correspondant à deux types d'environnement autour des atomes de soufre : une composante sulfure autour de 161,6 eV [19] et une composante oxysulfure WO_xS_y autour de 162,7 eV [19], le niveau S 2p_{3/2} étant généralement présenté dans la littérature. Certains auteurs précisent l'existence d'espèces S₂²⁻ dans des catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃, ces espèces seraient engagées dans la phase oxysulfure [20, 21]. Nos valeurs d'énergies de liaison, autour de 162 et 163 eV pour les maxima apparents, sont en accord avec les énergies de liaison trouvées dans la littérature.

Des essais de décomposition du niveau S 2p ont été testés et sont en cours d'optimisation.

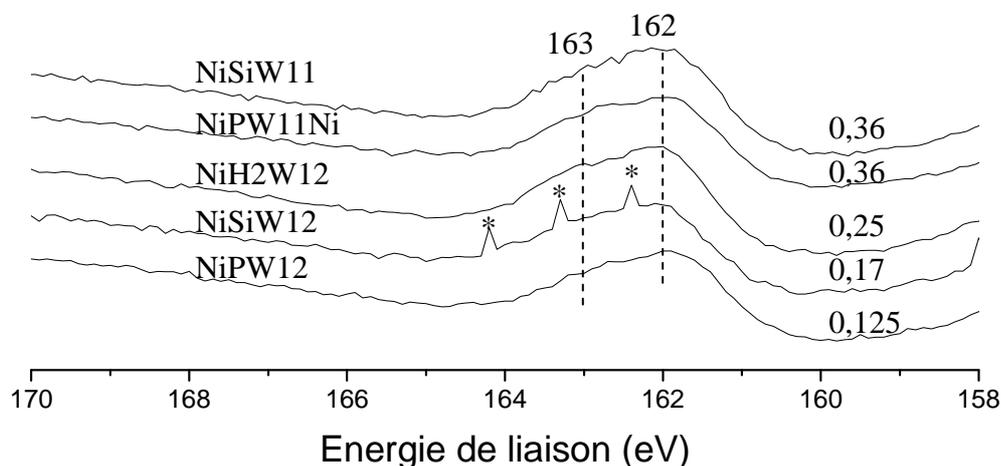


Figure 4.5 : Photopics S 2p des catalyseurs à base d'HPC sulfurés à 350°C, à rapport Ni/W variable (*signaux parasites)

I.1.4. Conclusion

La technique XPS permet de déterminer le taux de sulfuration du tungstène, le taux de promotion et la décoration des feuillets pour les catalyseurs sulfurés. L'analyse des différents solides montre que les catalyseurs NiPW12, NiH2W12, NiPW11Ni et leurs références correspondantes présentent des taux de sulfuration proches. En revanche, le taux de sulfuration du catalyseur NiSiW12 est plus faible que celui du catalyseur classique ($\Delta = -8$). Le taux de sulfuration du catalyseur NiSiW11 de rapport Ni/W=0,36 est bien plus important que celui de sa référence ($\Delta = +7$).

Le précurseur séché NiSiW11 présente un taux de sulfuration du tungstène légèrement inférieur à celui du précurseur calciné. Le taux de promotion est 30 % supérieur lorsque la sulfuration est effectuée sur le précurseur calciné mettant en avant l'importance de l'étape de calcination indépendamment de la présence de contre ions ammonium ou nitrate.

La plus grande différence entre les deux catégories de solide, révélée par l'étude XPS, concerne la décoration des feuillets de WS₂ par le nickel. En effet, la décoration est plus importante dans le cas des catalyseurs préparés à base d'HPC, à l'exception du catalyseur NiPW11Ni, qui possède un atome de nickel particulier en substitution d'un atome de tungstène. Lorsqu'on augmente le rapport Ni/W, les préparations à base d'HPC permettent donc d'obtenir une plus grande quantité de nickel utile pour la décoration des feuillets de WS₂.

I.2. Etude par adsorption de CO

Les catalyseurs de la série HPC et les catalyseurs conventionnels ont également été caractérisés par spectroscopie infrarouge après adsorption de CO, afin d'identifier les phases présentes sur les échantillons après sulfuration et de quantifier globalement la quantité de phases sulfures. L'analyse et l'interprétation des spectres ont été réalisées par le service d'analyse de l'IFP.

I.2.1. Analyse qualitative

L'analyse des spectres infrarouge a été réalisée, d'une part sur le précurseur oxyde après un prétraitement sous vide afin d'éliminer l'eau physisorbée et, d'autre part, sur le catalyseur sulfuré (cf. protocole expérimental en Annexe 3).

Après chaque étape de prétraitement et de sulfuration, des quantités croissantes et contrôlées de CO sont injectées dans le bâti : le monoxyde de carbone s'adsorbe alors progressivement sur l'échantillon (pastille d'environ 30-40 mg).

1.2.1.1. Caractérisation de la phase oxyde

Le précurseur oxyde subit un prétraitement sous vide secondaire de 10^{-6} Torr à 350°C durant 10 heures pour éliminer l'eau physisorbée. Après ce prétraitement, le monoxyde de carbone est introduit par pulses. CO est une molécule basique qui s'adsorbe sur les sites acides de Lewis et les groupements hydroxyles du support. Les bandes de vibration de la liaison C-O du CO adsorbé sont observées dans la région $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$, comme le montre la figure 4.6 pour le catalyseur NiSiW12. Plus précisément, les bandes caractéristiques du CO adsorbé sur le support apparaissent à :

- 2206 cm^{-1} pour les sites de Lewis forts,
- 2194 cm^{-1} pour les sites de Lewis moyens et faibles,
- $2172, 2155$ et 2139 cm^{-1} pour les groupements hydroxyles de différente acidité.

Les travaux de Crépeau et al. [22] sur l'adsorption de CO sur une silice-alumine (88 % SiO_2 , 12 % Al_2O_3) rapportent la présence de bandes à 2230 et 2196 cm^{-1} correspondant respectivement aux sites acides de Lewis forts et moyens. Deux autres bandes sont observées à 2178 et 2157 cm^{-1} attribuées aux groupements hydroxyles de différente acidité. Nos résultats d'adsorption de CO obtenus avec le précurseur oxyde sont donc très proches de ceux rapportés par Crépeau et al.

Par ailleurs, lorsqu'une quantité importante de CO est introduite dans le bâti, une bande supplémentaire apparaît vers 2134 cm^{-1} . Elle traduit la présence de CO physisorbé à la surface de l'échantillon analysé.

1.2.1.2. Caractérisation de la phase sulfure

Le monoxyde de carbone adsorbé sur le précurseur oxyde est ensuite désorbé au cours de la montée en température et on procède alors à la sulfuration (cf. Annexe 3).

Jusqu'à présent, très peu d'études [16, 22, 23] ont été rapportées sur la caractérisation des catalyseurs NiW supportés sur alumine ou silice-alumine par adsorption de CO. Le tableau ci-dessous résume les données de la littérature sur l'attribution des différentes bandes attribuées à la phase sulfure.

	WS ₂	NiS	NiWS	Support	Référence
νCO (cm ⁻¹)	2125	2106	2130 (Ni-W _{bord})	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	[23]
			2080 (Ni-S _{bord})		
νCO (cm ⁻¹)	2120 (W _{edge})	2110	2135 (Ni-W _{bord})	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	[24]
	2066 (S _{edge})		2080 (Ni-S _{bord})		
νCO (cm ⁻¹)	2117 (W _{edge})	2098	2128	Al ₂ O ₃	[25]
	2066 (S _{edge})				
νCO (cm ⁻¹)	2110 (W _{edge})	2085	2090	Al ₂ O ₃	[26]
	2060 (S _{edge})				

Tableau 4.3 : Bandes caractéristiques du CO en interaction avec les phases sulfures WS₂, NiS et NiWS

La figure 4.7 présente les spectres FTIR obtenus, après les 20 premiers pulses de CO, pour le catalyseur sulfuré NiSiW12. On distingue sur ces spectres les bandes de vibration du CO adsorbé sur le support avec les groupements hydroxyles à 2154 et 2136 cm⁻¹. De plus, à partir des données de la littérature, nous identifions les bandes caractéristiques attribuées à l'interaction de CO avec la phase sulfure :

- interaction du CO avec les sites WS₂ et NiWS des bords métalliques à 2136 cm⁻¹,
- interaction du CO avec les sites NiS à 2116 cm⁻¹,
- interaction du CO avec les sites NiWS des bords soufrés à 2089 cm⁻¹.

Après l'introduction totale du CO (figure 4.8), on constate la présence de bandes supplémentaires considérées comme caractéristiques du CO adsorbé sur le support en interaction avec les sites acides de Lewis moyens et faibles à 2192 cm⁻¹, les groupements hydroxyles à 2174 cm⁻¹. La bande du CO physisorbé est également observée au environ de 2134 cm⁻¹.

La résolution des spectres étant faible, l'identification des fréquences de vibration des différentes espèces sulfures présentes à la surface du catalyseur est délicate. Les bandes correspondantes au CO en interaction avec les groupements hydroxyles et celle attribuée au

CO physisorbé ($\sim 2134 \text{ cm}^{-1}$) ont des fréquences de vibration très proches de celles de la phase sulfure, ce qui rend l'analyse quantitative incertaine.

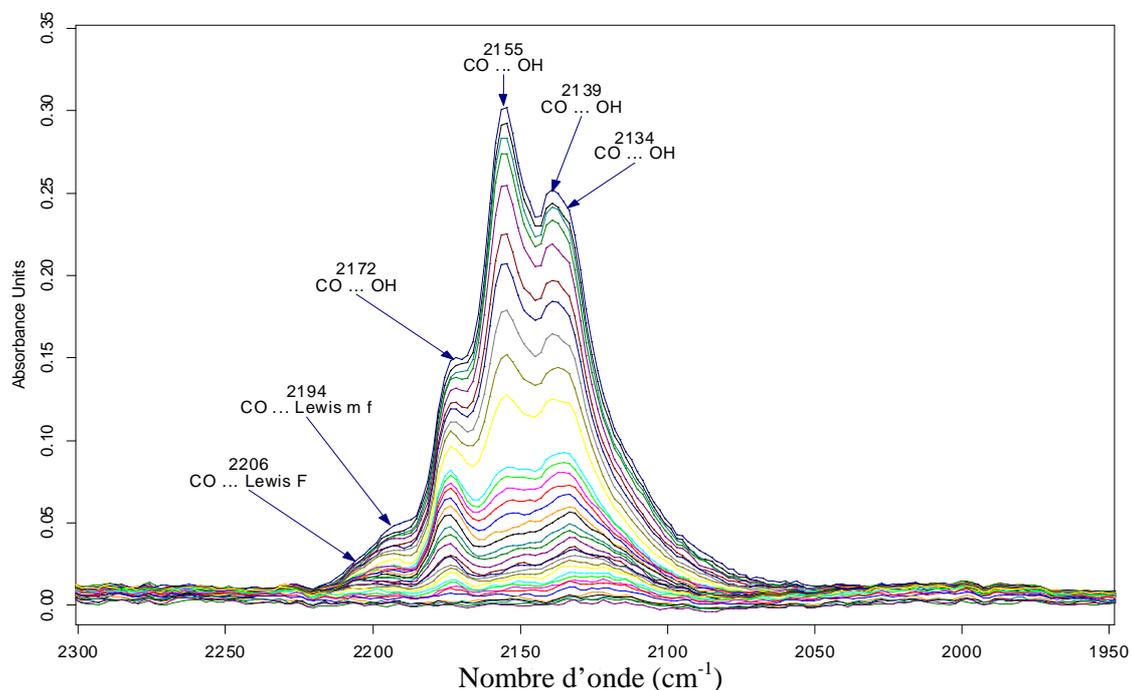


Figure 4.6 : Spectres FTIR, dans la région des vibrations de la liaison C-O (2000 à 2300 cm^{-1}) du précurseur oxyde NiSiW12 après prétraitement, obtenus lors des ajouts successifs de CO

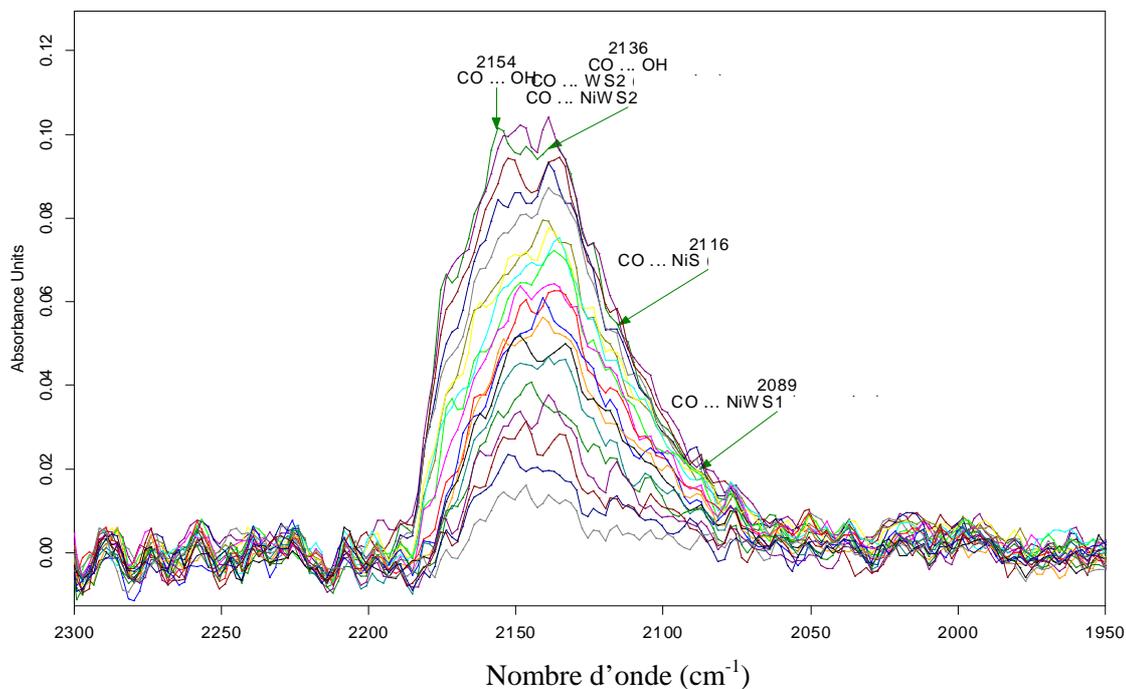


Figure 4.7 : Spectres FTIR, dans la région des vibrations de la liaison C-O (2000 à 2300 cm^{-1}) du catalyseur NiSiW12 après sulfuration, obtenus lors des 20 premiers pulses de CO

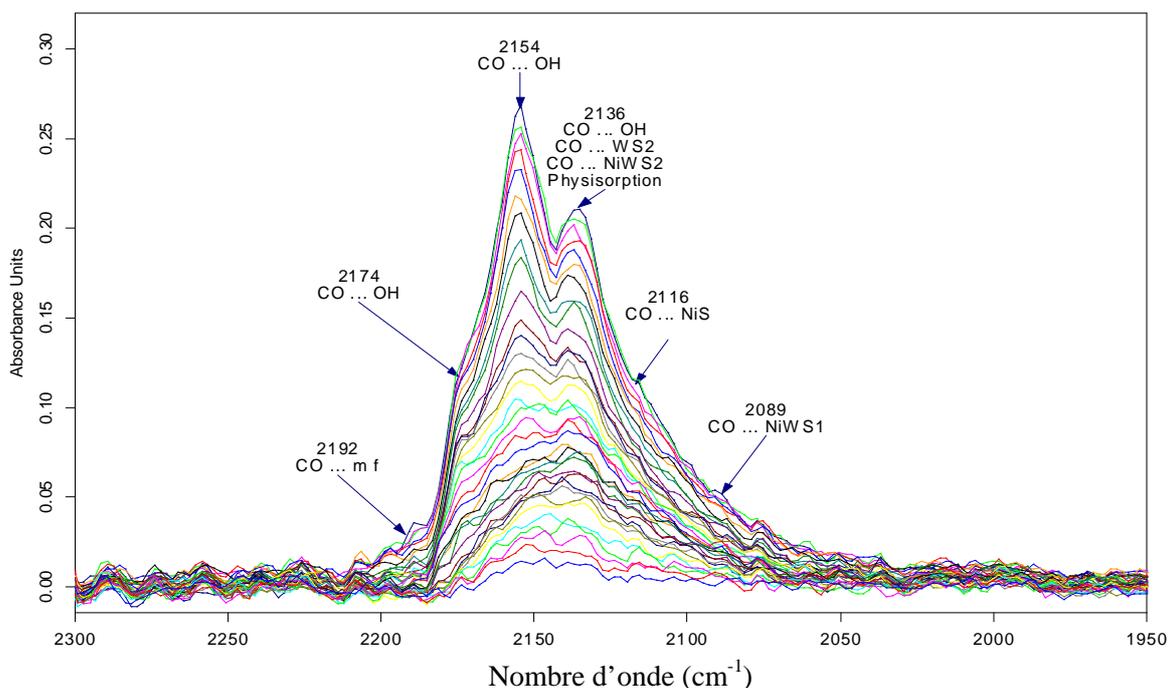


Figure 4.8 : Spectres FTIR, dans la région des vibrations de la liaison C-O (2000 à 2300 cm^{-1}) du catalyseur NiSiW12 après sulfuration, obtenus lors des 35 pulses de CO

La spectroscopie IR est donc en bon accord avec les observations obtenues par XPS, à savoir la présence des phases sulfures NiS, WS_2 et d'une phase promue de type NiWS.

I.2.2. Analyse quantitative

Les bandes attribuées aux espèces sulfures présentes à la surface du catalyseur sont de faible intensité. Il est ainsi difficile de séparer les différentes contributions et de déduire les teneurs relatives en chacune des espèces présentes à la surface du catalyseur. Notre tentative d'analyse quantitative s'est donc limitée à l'intégration du massif global attribué à la phase sulfure associée aux espèces NiS, WS_2 et NiWS (bandes comprises entre 2136 et 2089 cm^{-1}). Indépendamment de la difficulté à séparer les contributions des différentes espèces sulfures, les bandes de vibration du CO physisorbé et du CO en interaction avec des groupements hydroxyles se superposent à celles des espèces sulfures. Ceci induit un problème de résolution qui complique la quantification de la phase sulfure.

La quantification est cependant tentée en supposant que le monoxyde de carbone interagit avec :

- uniquement la phase sulfure à faible taux de recouvrement (premiers ajouts de CO),
- la phase sulfure et les groupements hydroxyles à haut taux de recouvrement (après tous les ajouts de CO). On observe également une bande du CO physisorbé.

Après chaque ajout de CO on estime l'aire sous le « massif sulfure », ce qui permet de tracer le graphe *Aire en fonction du nombre de moles de CO ajouté* comme illustré sur les figures 4.9 et 4.10.

A partir de ces graphes, on détermine la saturation S des sites, obtenue lorsque les courbes présentent un palier. On constate ainsi qu'à haut taux de recouvrement (figure 4.9), la phase sulfure est surestimée (Aire totale = 7,4 ua.cm⁻¹) du fait de la contribution des bandes du CO physisorbé et du CO en interaction avec les groupements hydroxyles. A faible taux de recouvrement (figure 4.10), on peut identifier le nombre de pulses à partir duquel tous les sites de la phase sulfure sont saturés. On peut ainsi déterminer l'aire correspondant à la globalité de la phase sulfure à saturation (Aire phase sulfure = 3,75 ua.cm⁻¹).

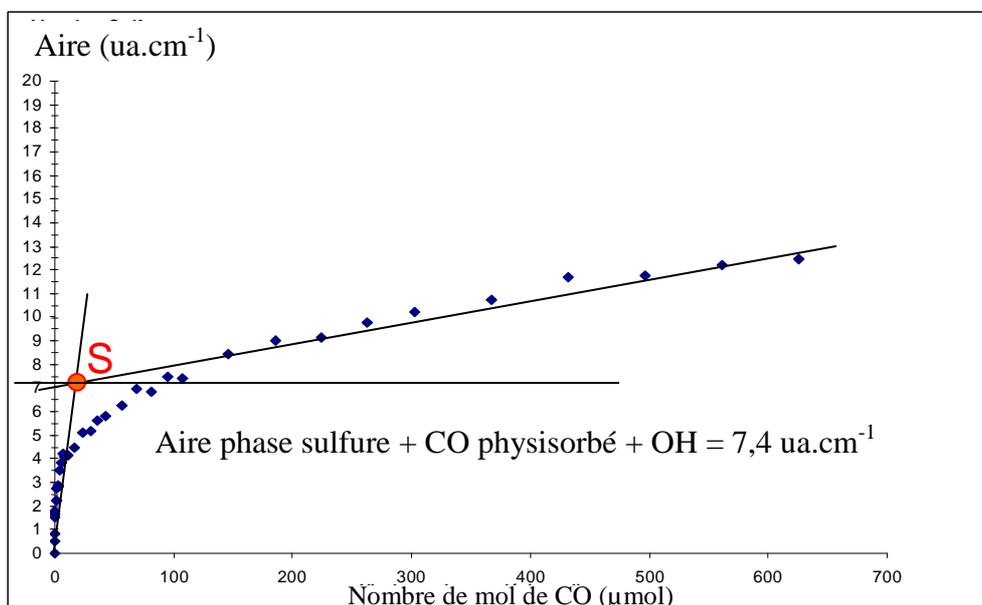


Figure 4.9 : Intégration du massif phase sulfure à haut taux de recouvrement (après tous les ajouts de CO), dans le cas du catalyseur NiSiW12

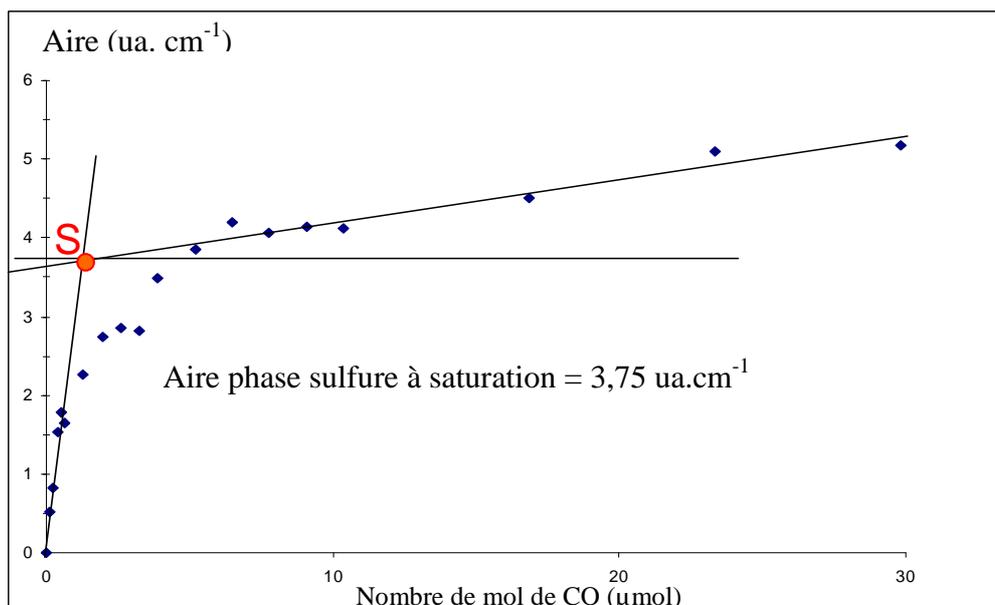


Figure 4.10 : Intégration du massif phase sulfure à faible taux de recouvrement (premiers ajouts de CO), dans le cas du catalyseur NiSiW12

Les résultats sont présentés dans le tableau 4.4 et permettent d'accéder à l'évolution des proportions de trois massifs correspondants :

- aux sites de Lewis,
- aux groupements hydroxyles,
- à l'ensemble des espèces sulfurées.

Les données répertoriées dans le tableau 4.4 concernent les catalyseurs à base d'HPC et les catalyseurs de référence. Pour mieux visualiser l'effet de la teneur en nickel sur ces solides préparés à base de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel, nous avons préparé un catalyseur de référence à une teneur de 12 % en WO₃ et un rapport Ni/W égal à 0,5, ce qui n'a pas pu être réalisé avec les catalyseurs à base d'HPC dont le rapport Ni/W est imposé par la stœchiométrie de l'HPC. Les résultats mettent en évidence les points suivants :

- la sulfuration du catalyseur inhibe tous les sites acides de Lewis et réduit le nombre de groupements hydroxyles,
- la quantité de phase sulfure est légèrement supérieure pour les catalyseurs HPC.

Echantillon	Ni/W	Prétraitement (ua.cm ⁻¹ .g ⁻¹)		Sulfuration (ua.cm ⁻¹ .g ⁻¹)		
		Lewis	Hydroxyle	Lewis	Hydroxyle	Phase sulfure
NiPW12	0,125	0 (F), 17 (m&f)	44	0 (F, m&f)	26	95
Ref12NiW0,125	0,125	3 (F), 32 (m&f)	45	0 (F, m&f)	30	89
NiSiW12	0,17	0 (F), 11 (m&f)	41	0 (F, m&f)	17	117
Ref12NiW0,17	0,17	5 (F), 17 (m&f)	36	0 (F, m&f)	27	110
NiH2W12	0,25	4 (F), 12 (m&f)	40	0 (F, m&f)	30	126
NiSiW11	0,36	3 (F), 21 (m&f)	45	0 (F, m&f)	40	128
NiPW11Ni	0,36	6 (F), 13 (m&f)	31	0 (F, m&f)	20	110
Ref12NiW0,36	0,36	1 (F), 28 (m&f)	38	0 (F, m&f)	36	111
Ref12NiW0,5	0,5	1 (F), 10 (m&f)	52	0 (F, m&f)	19	80

Tableau 4.4 : Quantités de sites de Lewis, de groupements hydroxyles et de phase sulfure obtenues pour les catalyseurs HPC et RefNiW [F : fort, m : moyen, f : faible]

Il est important de signaler que l'incertitude sur les mesures est de l'ordre de $\pm 12\%$. Il est donc plus judicieux d'étudier la tendance d'évolution de la courbe quantité de phase sulfure globale en fonction du rapport Ni/W plutôt que de comparer les valeurs absolues des aires de la phase sulfure globale. La figure 4.11 représente donc la quantité de phase sulfure globale détectée par adsorption de CO en fonction du rapport Ni/W. On constate que la quantité de phase sulfure est supérieure pour les catalyseurs HPC. Pour les catalyseurs classiques, la quantité de sites sulfures accessibles au monoxyde de carbone est la plus élevée pour les rapports Ni/W égaux à 0,17 et 0,36. Elle chute pour un rapport Ni/W de 0,5. Pour les catalyseurs HPC, cette quantité est la plus importante pour un rapport Ni/W de 0,36 dans le cas du catalyseur NiSiW11. Le catalyseur NiPW11Ni ne se comporte pas de la même manière. Il possède une quantité de phase sulfure similaire à celle du catalyseur de référence, bien inférieure à celle du catalyseur NiSiW11.

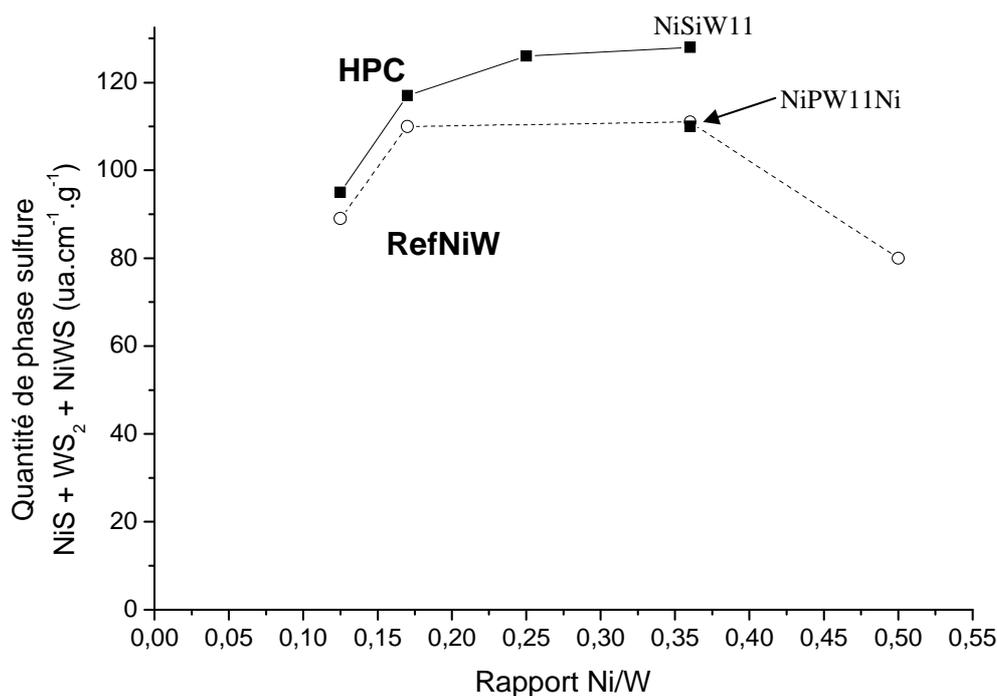


Figure 4.11 : Quantité de phase sulfure (NiS+WS₂+NiWS) déterminée par IR du CO en fonction du rapport Ni/W, pour les catalyseurs HPC et RefNiW

I.3. Etude par HRTEM

I.3.1. Visualisation de la phase sulfure

Nous avons étudié, par microscopie électronique en transmission à haute résolution, des échantillons sulfurés à base d'HPC et leurs homologues préparés de manière conventionnelle pour deux rapports Ni/W extrêmes, égaux à 0,125 (NiPW12 et Ref12NiW0,125) et 0,36 (NiSiW11, NiPW11Ni et Ref12NiW0,36). Les échantillons ont été sulfurés avant analyse, déposés sur grille de carbone et introduits dans le microscope en évitant une remise à l'air trop longue (inférieure à la minute). A titre d'exemple, des clichés de l'échantillon NiPW11Ni sont présentés sur la figure 4.12.

Comme pour l'échantillon NiPW11Ni dont deux clichés sont présentés figure 4.12, on observe sur l'ensemble des échantillons une distribution hétérogène des feuillets de WS₂ sur le support Si90Al10. Certaines zones présentent peu ou pas de feuillets de WS₂, avec une majorité de feuillets faiblement empilés (figure 4.12 A). D'autres zones sont très riches en feuillets de WS₂ (figure 4.12 B), avec un empilement plus important. Van Der Meer et al. [12] affirment que les feuillets de WS₂ sont préférentiellement localisés sur la partie aluminique du support de silice-alumine, ce qui semble indiquer que le tungstène interagit préférentiellement avec l'alumine. Dans notre cas, le support Si90Al10 est principalement silicique, la

distribution hétérogène des feuillets pourrait être attribuée à une mauvaise dispersion ce qui est fréquemment observée pour les matériaux siliciques. Les régions pauvres en feuillets de WS₂ présentent en revanche des zones riches en particules rondes de diamètre variant de 1 à 2 nm (figure 4.13 A), attribuées, par référence à la littérature, à du sulfure de nickel [12, 27].

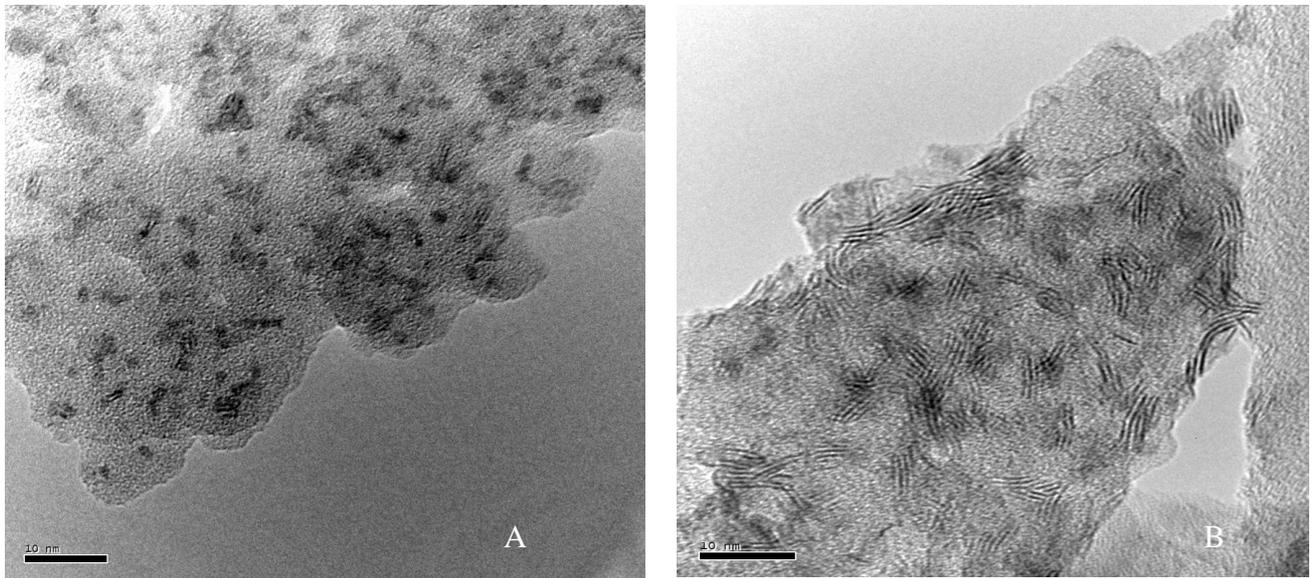


Figure 4.12 : Différents clichés HRTEM du catalyseur NiPW11Ni

I.3.2. Analyse statistique de la morphologie des feuillets

Une analyse statistique sur 800 cristallites pour chaque échantillon a permis de déterminer la longueur moyenne des feuillets et leur empilement moyen. Les résultats des catalyseurs HPC ont été comparés à ceux des catalyseurs classiques pour un même rapport Ni/W. Ces résultats sont reportés sous forme d'histogrammes.

Les moyennes en taille et en empilement de feuillets ne sont données qu'à titre indicatif et ne présument en aucun cas des répartitions en taille et en empilement des feuillets de WS₂ telles que présentées sous forme d'histogramme.

I.3.2.1. Précurseurs NiPW12 et Ref12NiW0,125 : Rapport Ni/W=0,125

Les répartitions en taille et en empilement de feuillets du catalyseur NiPW12 et de sa référence sont présentées respectivement sur les figures 4.13 et 4.14.

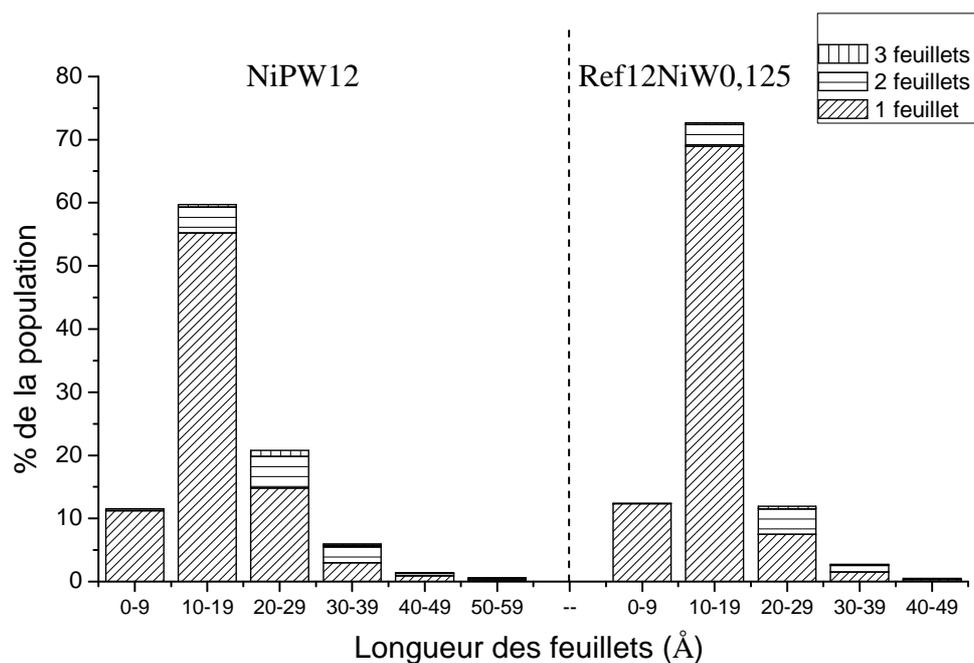


Figure 4.13 : Répartition en taille des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs NiPW12 (à gauche) et Ref12NiW0,125 (à droite)

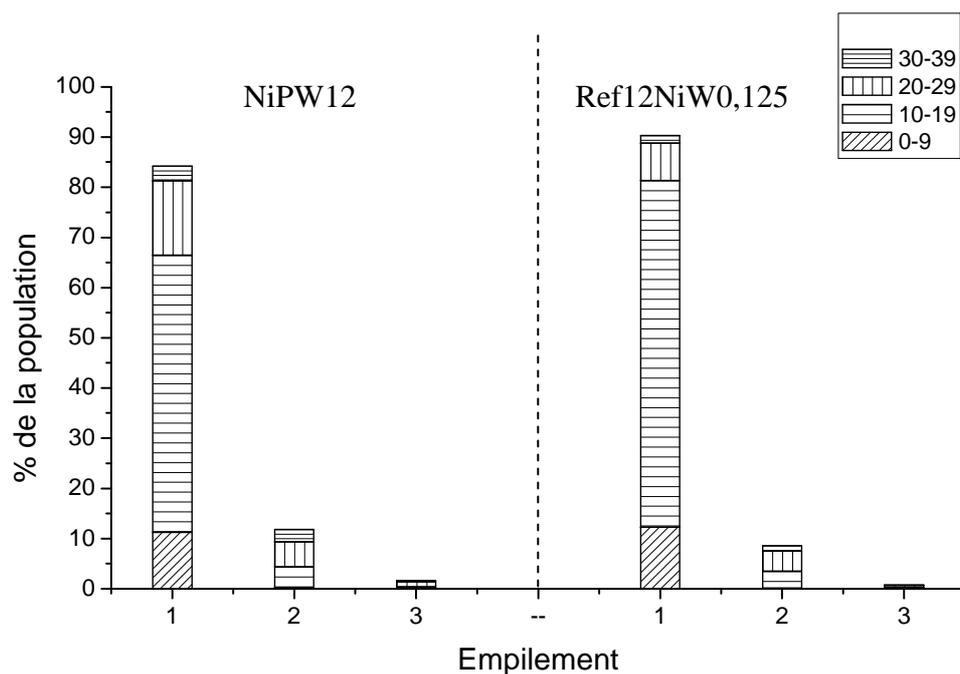


Figure 4.14 : Répartition en empilement des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs NiPW12 (à gauche) et Ref12NiW0,125 (à droite)

Pour les deux catalyseurs, la distribution en longueur de cristallite est centrée entre 10 et 19 Å, avec davantage de petits feuillets pour le précurseur conventionnel. La longueur moyenne des feuillets est sensiblement identique pour les deux catalyseurs, soit 17 Å pour le

catalyseur à base de NiPW12, et 15 Å pour le catalyseur de référence. Ces valeurs sont plus faibles que celles reportées dans la littérature [5, 10, 12, 13, 15, 28-34]. Van der Meer et al. [12] rapportent une longueur moyenne de 26 Å. Cependant, ces auteurs opèrent de manière différente pour préparer leurs catalyseurs. Ils utilisent une silice alumine de composition différente (60 % d'alumine et 40 % de silice) avec une température de sulfuration plus élevée (400°C). Pour ce qui concerne l'empilement, il est similaire pour les deux catalyseurs, avec un empilement moyen de 1,2 en bon accord avec la littérature [15, 32].

1.3.2.2. Précurseurs NiPW11Ni, NiSiW11 et Ref12NiW0,36 : Rapport Ni/W=0,36

Les résultats de l'analyse statistique sont présentés sous forme d'histogramme sur les figures 4.15 et 4.16 pour les catalyseurs préparés à partir des HPC NiPW11Ni et NiSiW11, ainsi que pour leur équivalent préparé de manière conventionnelle.

La longueur moyenne des feuillets est respectivement de 17, 18 et 21 Å pour NiSiW11, Ref12NiW0,36 et NiPW11Ni. Cependant, l'observation de la répartition en taille des cristallites montre que le précurseur NiSiW11 présente davantage de cristallites de petite taille que le précurseur conventionnel qui possède lui-même plus de cristallites de petite taille que le précurseur NiPW11Ni. La dispersion des cristallites de WS₂ sur le précurseur NiSiW11 semble donc la meilleure. En ce qui concerne l'empilement des feuillets, on observe majoritairement des monofeuillets, avec un empilement moyen de 1,5 et des distributions similaires pour les trois catalyseurs.

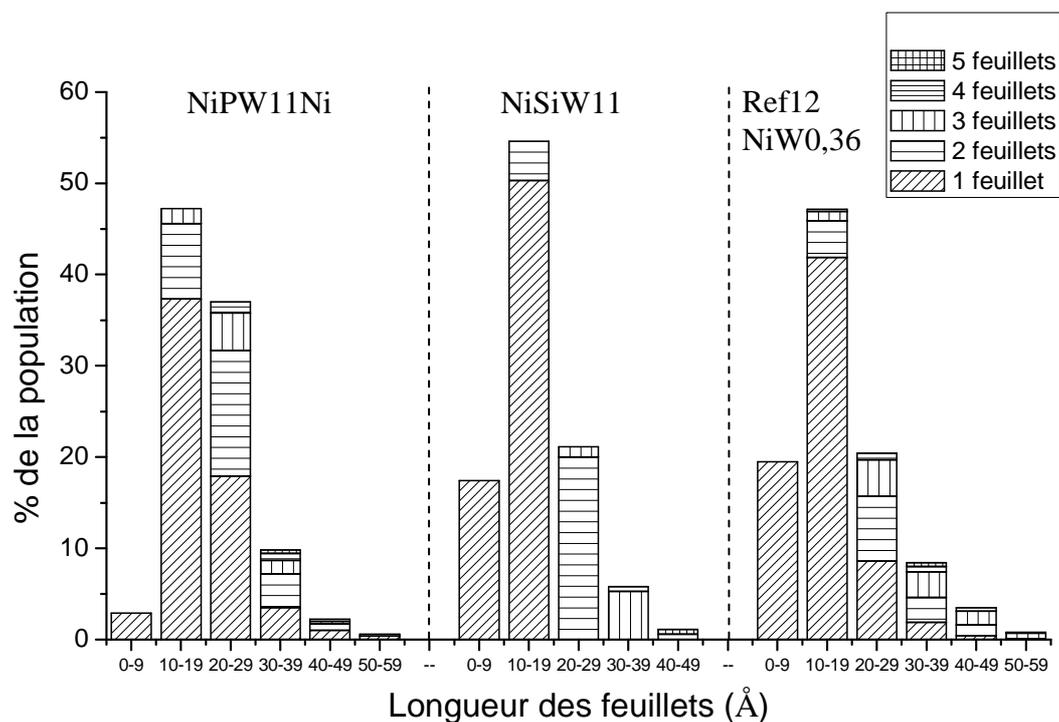


Figure 4.15 : Répartition en taille des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs NiPW11Ni (à gauche), NiSiW11 (au milieu) et Ref12NiW0,36 (à droite)

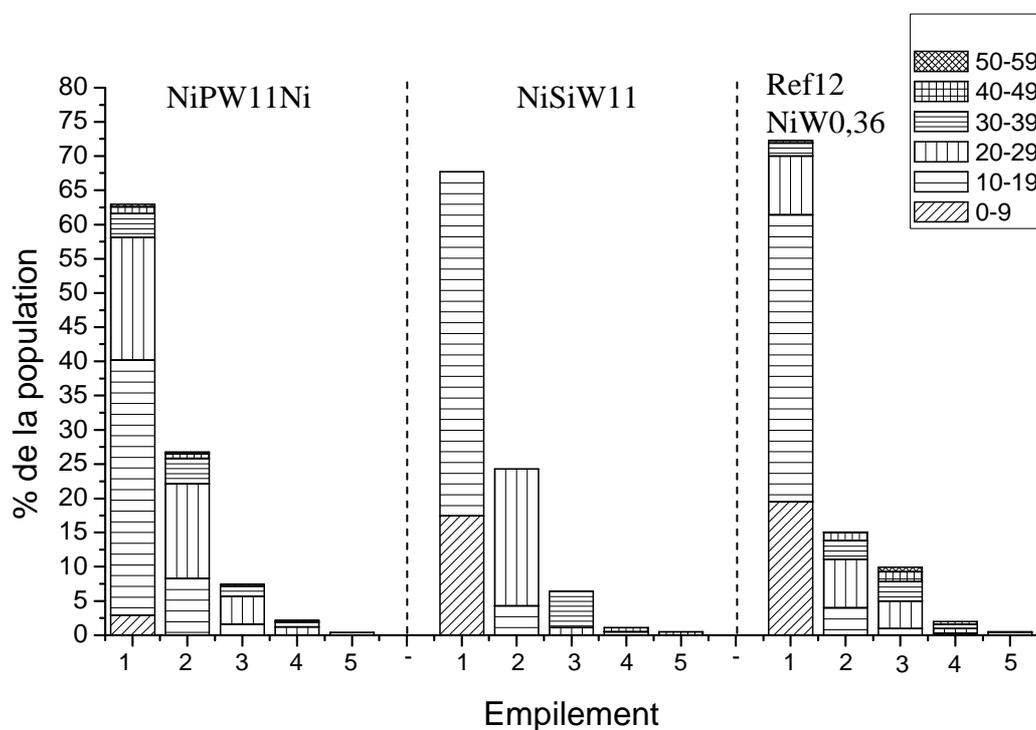


Figure 4.16 : Répartition en empilement des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs NiPW11Ni (à gauche), NiSiW11 (au milieu) et Ref12NiW0,36 (à droite)

I.3.3. Conclusion

L'étude par HRTEM a permis de comparer la morphologie des phases actives issues des différents précurseurs en termes d'empilement et de longueur de feuillets.

La répartition en empilement des feuillets est semblable à celle reportée dans la littérature et augmente très peu avec le rapport Ni/W. Elle est également similaire pour les catalyseurs HPC et RefNiW. Ces résultats semblent cohérents avec ceux de Vrinat et al. [35] qui rapportent que la longueur et l'empilement des feuillets de MoS₂ n'évoluent pas avec le rapport Ni/Mo.

On note que, quel que soit le rapport Ni/W, la longueur moyenne des feuillets de WS₂ est inférieure à 20 Å, valeur plus faible que les longueurs moyennes rapportées dans la littérature pour les catalyseurs NiW/silice alumine. La répartition en taille de feuillets est semblable pour les catalyseurs HPC et RefNiW, excepté pour le catalyseur NiPW11Ni qui présente un comportement différent par rapport à sa référence : il possède de plus longs feuillets de WS₂.

I.4. Conclusion

Les deux séries de catalyseurs HPC et RefNiW, à rapport Ni/W variable, ont été caractérisées en parallèle par XPS, adsorption de CO et HRTEM. Nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

L'étude XPS a permis de mettre en évidence que les catalyseurs NiPW12, NiH2W12, NiPW11Ni et leurs références présentent des taux de sulfuration en tungstène proches. Le catalyseur NiSiW12 est moins bien sulfuré que sa référence. A contrario, le catalyseur NiSiW11 est mieux sulfuré que sa référence. En ce qui concerne la décoration des feuillets, elle augmente avec la teneur en Ni et elle est d'autant plus importante pour les catalyseurs préparés par la voie HPC, excepté pour le catalyseur NiPW11Ni. Pour ce dernier, il est à noter qu'un atome de nickel est inséré dans la structure de l'HPA. Cet atome de nickel particulier est sans doute à l'origine de la moins bonne décoration observée.

L'analyse spectroscopique par adsorption de CO montre que la quantité de phase sulfure globale (NiS+WS₂+NiWS) augmente avec la teneur en Ni pour des rapports compris entre 0,125 et 0,36. La quantité de phase sulfure est plus importante pour les catalyseurs préparés par la voie HPC, excepté à nouveau pour le catalyseur NiPW11Ni.

L'étude par microscopie électronique révèle que le rapport Ni/W influe peu sur la taille et l'empilement des feuillets de WS₂. Les catalyseurs HPC et RefNiW présentent une répartition en taille et en empilement de feuillets similaires. Seul le catalyseur NiPW11Ni

présente des feuillets plus longs comparé à ceux du catalyseur NiSiW11 et au catalyseur conventionnel pour un même rapport Ni/W de 0,36. Par ailleurs, l'utilisation d'HPC pour la préparation de catalyseurs n'influe pas notablement sur la dispersion des phases sulfures.

II. Performances catalytiques en hydrogénation du toluène en présence d'aniline (HTA)

L'évaluation des performances des catalyseurs nécessite l'utilisation de molécules modèles afin d'identifier rapidement, sur une molécule simple, les propriétés d'un catalyseur. La molécule de toluène a été choisie pour évaluer le pouvoir hydrogénant des phases actives des catalyseurs d'hydrocraquage. Il faut noter qu'au cours de ce test les sites acides sont inhibés par l'ammoniac issu de la décomposition de l'aniline pour n'évaluer que le pouvoir hydrogénant de la phase active. Le principe et les conditions du test sont résumés en Annexe 7.

La vitesse intrinsèque (évaluée par la quantité de molécules de toluène converties par unité de temps et par atome de tungstène) des catalyseurs préparés à base d'HPC est comparée, à teneur en Ni et W équivalentes, à celle des catalyseurs de référence. Les solides ont été chargés à 12 % en WO₃ avec un rapport Ni/W variable entre 0,125 et 0,36, fixé par la nature du sel. Les précurseurs oxydes ont été calcinés sous oxygène à 500°C puis transférés à l'air avant d'être introduits dans le réacteur. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.5.

	Catalyseur	% WO₃	Rapport Ni/W	Toluène converti en mol/molW/h
A	NiPW12	12	0,125	1,08
B	Ref12NiW0,125	12	0,125	0,97
C	NiSiW12	12	0,17	1,47
D	Ref12NiW0,17	12	0,17	1,61
E	NiH2W12	12	0,25	1,91
F	Ref12NiW0,25	12	0,25	2,02
G	NiPW11Ni	12	0,36	1,93
H	NiSiW11	12	0,36	2,13
I	Ref12NiW0,36	12	0,36	1,91
J	Ref12NiW0,5	12	0,5	1,43

Tableau 4.5 : Résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs HPC et RefNiW à 12 % en WO₃, à rapport Ni/W variable

La figure 4.17 rassemble les résultats obtenus en HTA pour les catalyseurs à base d'HPC et les catalyseurs de référence en fonction du rapport Ni/W. L'activité des catalyseurs à base d'HPC augmente avec le rapport atomique Ni/W. Pour les catalyseurs de référence, la courbe présente un maximum pour un rapport Ni/W égal à 0,25. Pour les catalyseurs HPC, le catalyseur le plus actif est NiSiW11 avec un rapport Ni/W égal à 0,36. Pour un rapport Ni/W identique, le catalyseur NiPW11Ni s'avère moins actif. Ainsi le rapport optimum diffère selon la série de catalyseurs (HPC ou référence). Il apparaît beaucoup plus faible que l'optimum usuel des catalyseurs de type CoMo/Al₂O₃ généralement revendiqué autour du rapport Co/Mo égal à 0,5. Le rapport Ni/W optimal est connu pour dépendre de la réaction considérée et du support utilisé. Ainsi, Vissenberg et al. [32] rapportent que le rapport optimal pour le catalyseur NiW/TiO₂ (Ni/W=0,4) est plus faible que pour le catalyseur NiW/Al₂O₃ (Ni/W=0,6) pour l'hydrodésulfuration du thiophène.

Les catalyseurs A, C, E et G présentent des performances catalytiques très proches de celles des catalyseurs de référence. Néanmoins, le catalyseur H, préparé à partir de l'HPC NiSiW11, de rapport Ni/W=0,36, apparaît nettement plus hydrogénant que sa référence I.

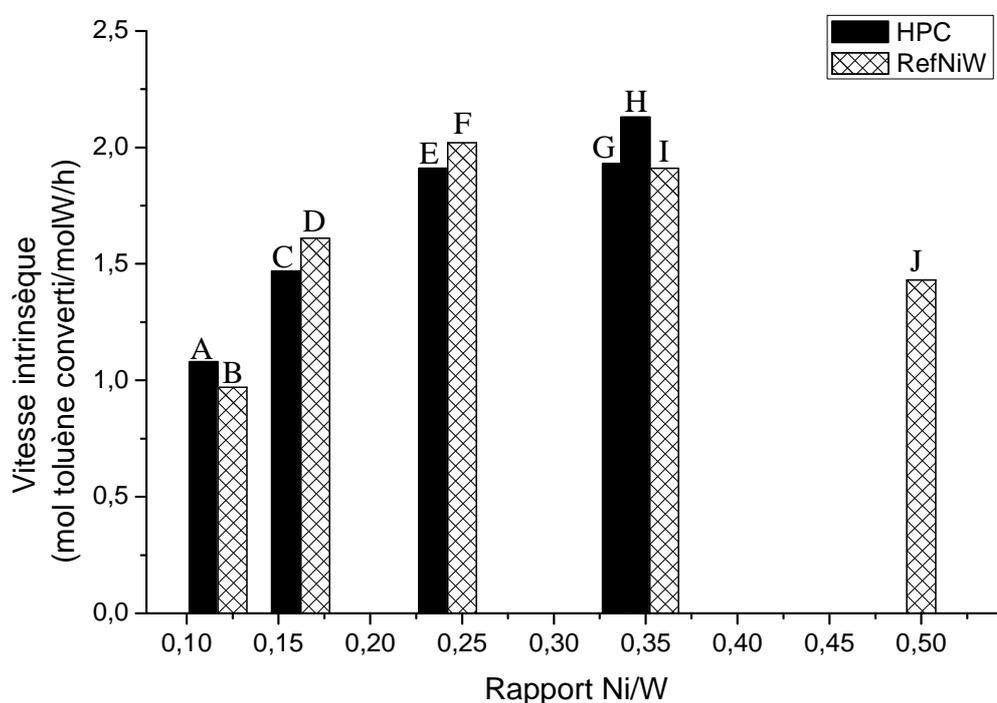


Figure 4.17 : Comparaison des résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs HPC et RefNiW, à isoteneur en WO₃ (12 %) et à rapport Ni/W variable

III. Discussion

Dans cette partie discussion, nous avons tenté de corrélérer les résultats issus des études XPS et de l'IR du CO sur les phases sulfures. Puis nous avons comparé les résultats de ces deux techniques aux mesures d'activité catalytique en hydrogénation du toluène.

III.1. Corrélation entre XPS et adsorption de CO

Excepté pour le catalyseur à base de NiPW11Ni, l'étude par adsorption de CO a montré une augmentation de la quantité globale de phase sulfure (NiS + WS₂ + NiWS) pour un rapport Ni/W compris entre 0,125 et 0,36. A partir des données XPS, nous avons également évalué une quantité globale de phase sulfure détectée c'est-à-dire la teneur absolue en NiS et WS₂ (la phase NiWS étant comptabilisée dans la phase WS₂), et comparer les résultats issus des deux techniques d'analyse sachant que l'information obtenue est de nature différente. L'XPS est une technique permettant d'analyser une profondeur de l'ordre de 5 à 10 nm sous la surface des échantillons alors que l'adsorption de CO est une technique d'analyse de surface.

Pour étendre la gamme des résultats en fonction du rapport Ni/W, nous avons ajouté les données XPS obtenues pour le catalyseur de référence Ref7NiW0,5 d'une teneur de 7 % en WO₃ et pour lequel le rapport Ni/W est de 0,5. Pour une comparaison avec la série à 12 % en WO₃, les teneurs absolues en NiS, WS₂ et NiWS ont été multipliées par un facteur 12/7.

La figure 4.18 présente, pour les catalyseurs de référence, les courbes correspondant aux quantités de phase sulfure déterminées par XPS d'une part et par adsorption de CO d'autre part, en fonction du rapport Ni/W. Dans la gamme de rapport Ni/W allant de 0,125 à 0,5, l'allure des courbes est similaire. On relève, en XPS comme par adsorption de CO, une quantité maximale de phase sulfure dans la gamme de rapport Ni/W 0,25-0,36. Au-delà de ce rapport, les quantités de phases sulfures identifiées par les deux techniques diminuent. Cette diminution peut être attribuée à la formation de grosses particules de NiS. L'XPS ne détecterait qu'une partie du signal lié à ces particules (en accord avec la profondeur d'analyse) et en IR du CO, la diminution du rapport surface/volume des grosses particules justifie l'adsorption plus faible de CO.

La figure 4.19 corrèle la teneur absolue en NiS donnée par XPS au rapport Ni/W. La courbe observée conforte notre hypothèse puisque la quantité de phase NiS augmente avec le rapport Ni/W jusqu'au rapport Ni/W égal à 0,36. Pour Ni/W égal à 0,5, cette valeur chute ce qui s'explique par la formation de plus grosses particules de NiS.

La figure 4.20 reporte les données obtenues par XPS et par adsorption de CO pour les catalyseurs HPC. Comme pour les catalyseurs conventionnels, on observe une allure similaire pour les deux courbes, avec une augmentation de la phase sulfure avec le rapport Ni/W.

De façon plus générale, bien que l'analyse quantitative des données infrarouge s'avère délicate, les résultats obtenus par cette technique sont confortés par la mise en évidence d'une corrélation entre les quantités de phase sulfure déterminées par XPS et adsorption de CO.

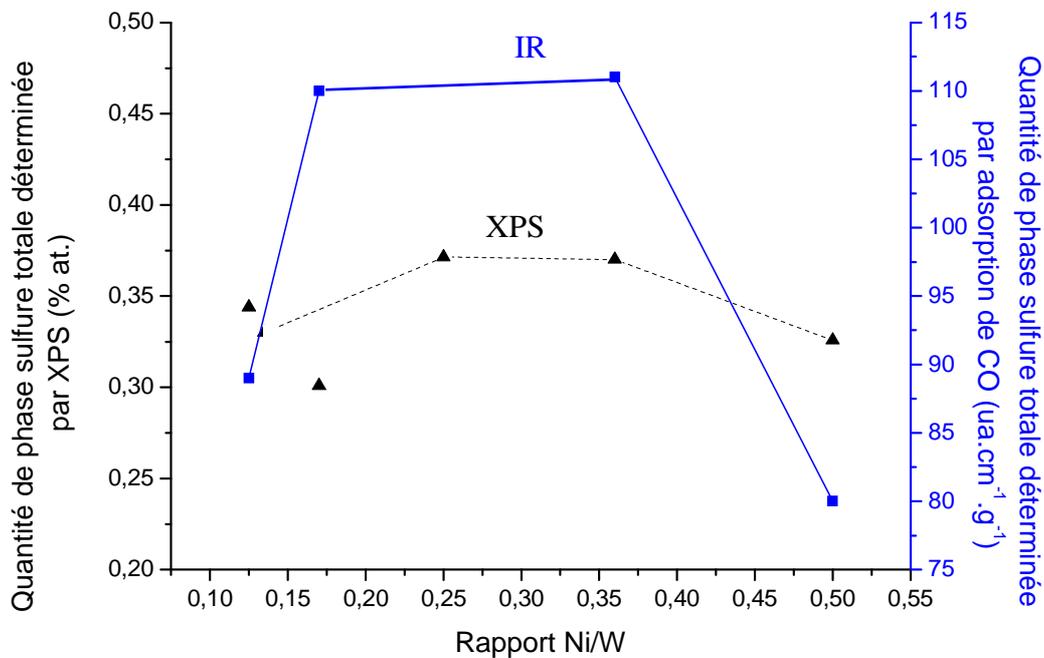


Figure 4.18 : Comparaison des quantités de phase sulfure mesurées par XPS et par adsorption de CO pour les catalyseurs conventionnels, à rapport Ni/W variable

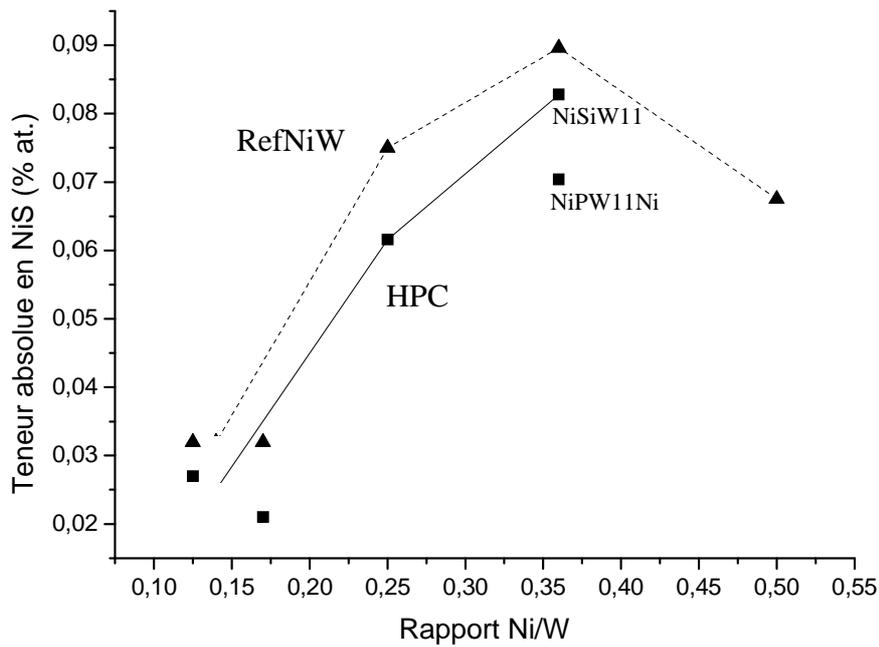


Figure 4.19 : Evolution de la teneur absolue en NiS, déterminée par XPS, en fonction du rapport Ni/W, pour les catalyseurs HPC et RefNiW

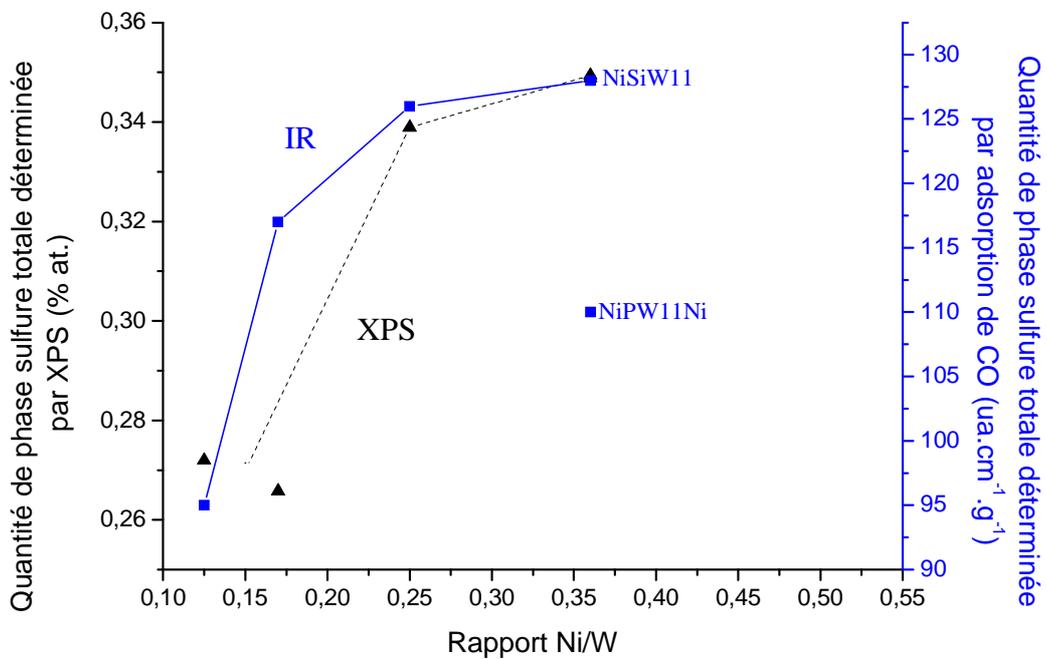


Figure 4.20 : Comparaison des quantités de phase sulfure mesurées par XPS et par adsorption de CO pour les catalyseurs HPC, à rapport Ni/W variable

III.2. Corrélation entre adsorption de CO et activité catalytique

Dans cette partie, nous avons tenté de relier la quantité de phase sulfure totale détectée par adsorption de CO à l'activité catalytique obtenue par les tests HTA.

La figure 4.21 s'intéresse aux catalyseurs conventionnels. Les courbes rapportant l'activité hydrogénante et la quantité de phase sulfure totale détectée par adsorption de CO en fonction du rapport Ni/W ont même allure. Les deux courbes présentent un maximum entre 0,17 et 0,36 et diminuent brutalement pour un rapport Ni/W de 0,5.

Pour l'adsorption du CO, nous avons supposé que la formation de particules de NiS de taille plus importante explique la diminution de la quantité de phase sulfure globale détectée au rapport Ni/W égal à 0,5. Partant de cette supposition pour justifier la variation de l'activité (qui présente un maximum pour le rapport Ni/W égal à 0,25 puis à plus haute teneur en nickel, diminue pour chuter ensuite brutalement) deux hypothèses sont maintenant envisageables :

- à forte teneur en nickel, une ségrégation de la phase NiS entraîne une moins bonne promotion des feuillets de WS₂,
- comme indiqué dans les travaux de Hensen et al. [15], la décoration des feuillets se fait par transfert de NiS vers les bords des feuillets et ces grosses particules de NiS bloquent l'accès aux sites NiWS.

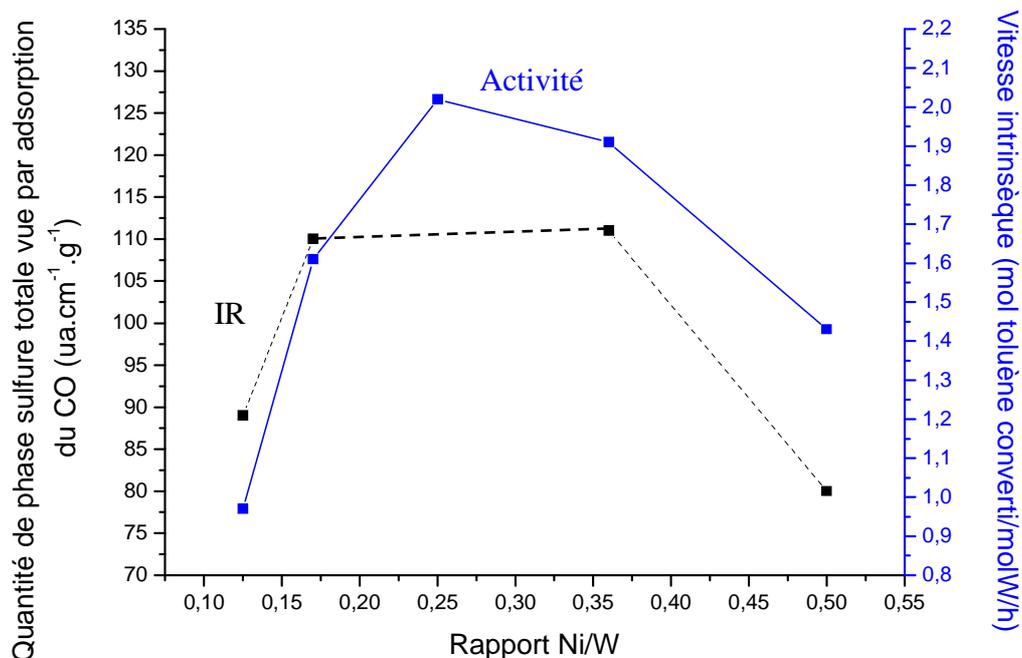


Figure 4.21 : Corrélation entre les résultats obtenus par adsorption de CO et les valeurs d'activité, pour les catalyseurs conventionnels

La figure 4.22 présente les courbes relatives aux catalyseurs HPC. On observe une évolution similaire des deux courbes. Pour tous les catalyseurs, excepté le catalyseur NiPW11Ni, on constate une augmentation des vitesses intrinsèques avec l'augmentation de la quantité de phase sulfure détectée par adsorption de CO.

En dépit des incertitudes de mesures sur la quantité de phase sulfure déterminée par adsorption de CO, les courbes des figures 4.21 et 4.22 indiquent une corrélation certaine entre l'activité et cette mesure, qui englobe pourtant toutes les phases sulfures, à savoir NiWS mais aussi NiS et WS₂. Néanmoins l'activité et la quantité de phase sulfure sont des mesures toutes deux sensibles à l'accessibilité des sites par la molécule de toluène d'une part, et par la molécule de monoxyde de carbone d'autre part.

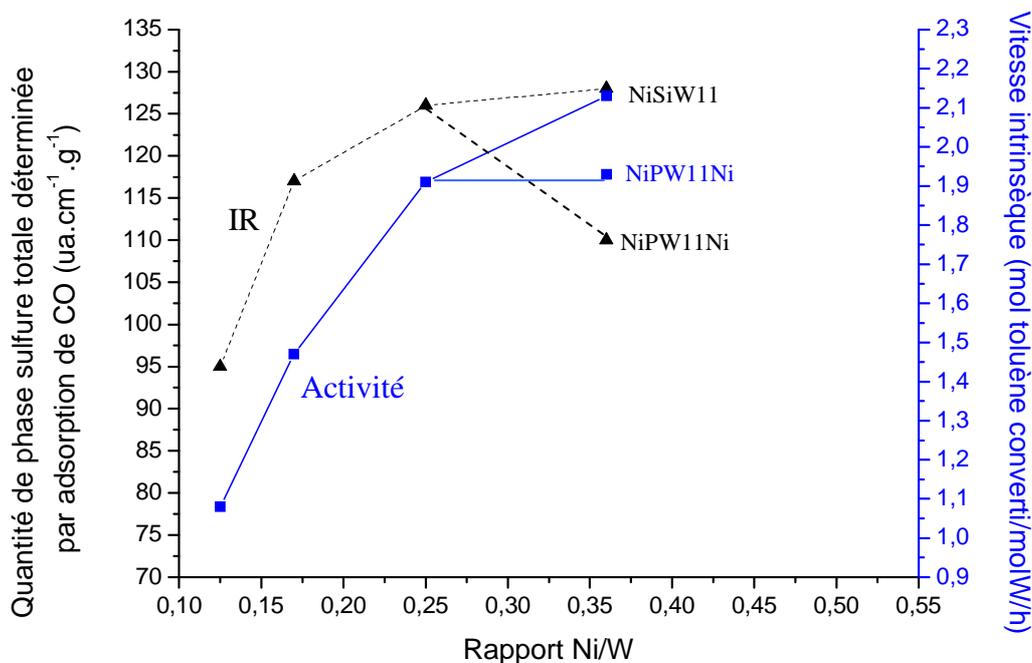


Figure 4.22 : Corrélation des résultats obtenus par adsorption de CO et les valeurs d'activité, pour les catalyseurs HPC

III.3. Corrélation entre XPS et activité catalytique

La phase NiWS étant reconnue pour être la phase active des catalyseurs, cette partie traite de la corrélation entre les valeurs d'activité et les teneurs absolues en phase NiWS déterminées par XPS.

La figure 4.23 présente les courbes de corrélation obtenues pour les catalyseurs de référence. Comme nous venons de le voir, l'activité atteint un optimum pour un rapport Ni/W de 0,25. Au-delà, l'activité chute. Les résultats XPS montrent une augmentation de la teneur en phase NiWS même à forte teneur en nickel ce qui laisse supposer qu'une partie du nickel est utilisée pour la promotion des feuillets de WS₂. Cette observation permet de réfuter l'hypothèse 1 qui supposait une quantité de phase NiWS plus faible pour expliquer la diminution de l'activité catalytique. On peut toutefois imaginer que le nickel supplémentaire, (simultanément à la formation de la phase NiWS) sature les bords des cristallites par croissance d'une phase NiS rendant alors l'accessibilité aux sites actifs NiWS plus difficile. Cependant, comme proposé par Gandubert et al. [19] pour des catalyseurs CoMo/Al₂O₃ à fortes teneurs en cobalt et fortement promus, la diminution de l'activité intrinsèque, par site de la phase NiWS, pourrait également être envisageable pour une meilleure décoration.

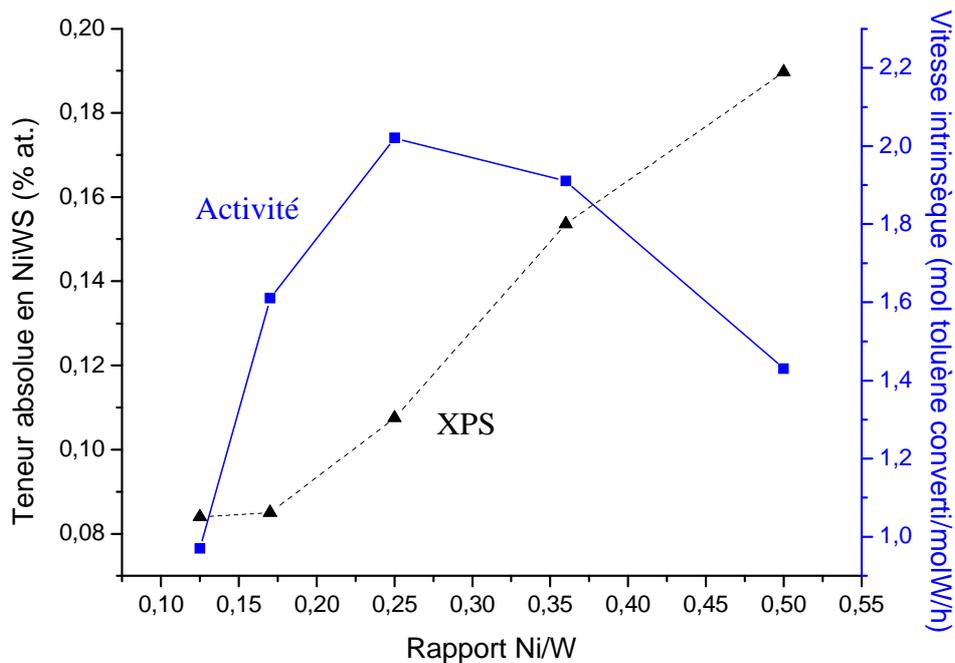


Figure 4.23 : Corrélation entre les résultats obtenus par l'XPS et les valeurs d'activité, pour les catalyseurs conventionnels

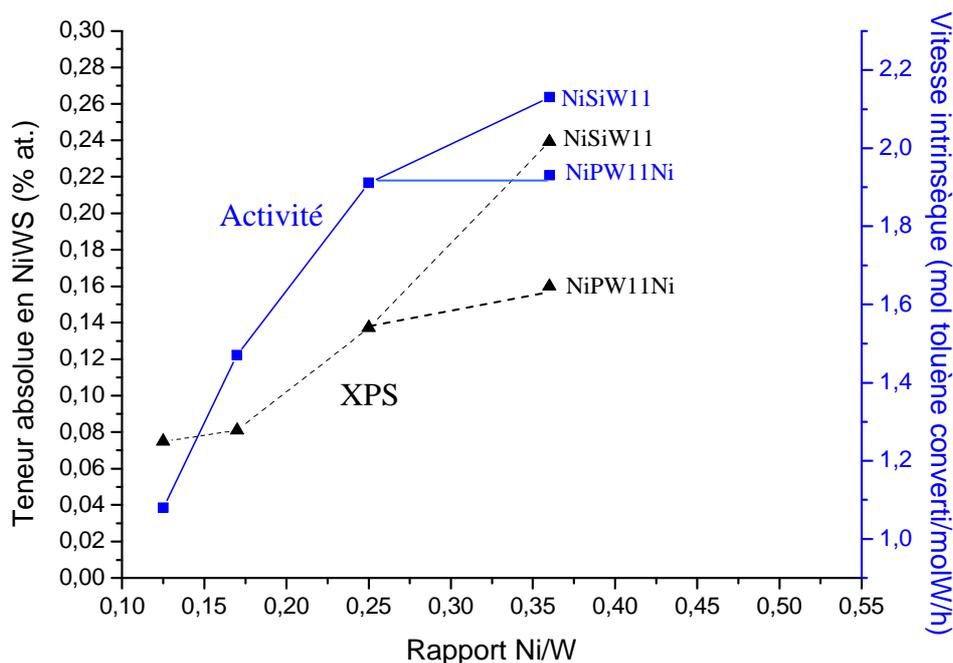


Figure 4.24 : Corrélation entre les résultats obtenus par l'XPS et les valeurs d'activité, pour les catalyseurs HPC

La figure 4.24 présente les courbes relatives aux catalyseurs HPC. On observe une évolution similaire des deux courbes. Pour tous les catalyseurs excepté le catalyseur NiPW11Ni, on constate une augmentation des vitesses intrinsèques avec l'augmentation de la teneur absolue en phase NiWS détectée par XPS.

III.4. Conclusion

Cette partie permet de valider les résultats d'analyse quantitative obtenus par adsorption de CO sur l'évaluation globale de la phase sulfure (WS_2 , NiS, NiWS) puisqu'il existe une corrélation entre ces résultats et ceux déterminés par XPS. Bien que l'activité soit à priori reliée à la quantité de phase NiWS, ces mêmes résultats se corrélaient aux mesures d'activité en hydrogénation du toluène, mettant en évidence le paramètre commun de l'accessibilité aux sites actifs pour la molécule de monoxyde de carbone et pour la molécule de toluène lors de son hydrogénation. Une hypothèse qui permet de relier l'activité, l'évaluation de la phase sulfure globale et de la phase NiWS serait l'existence, à forte teneur en nickel, d'une phase NiS qui pourrait croître sur les bords de feuillets et bloquer l'accessibilité aux sites. Par analogie avec le système CoMo, cette phase NiS pourrait

également coexister avec des feuillets fortement décorés dont l'activité par site actif serait plus faible.

IV. Amélioration des performances catalytiques

Il peut sembler intéressant d'augmenter l'activité du catalyseur NiSiW11 qui s'est avéré être le plus performant. Trois approches sont possibles : l'augmentation de la teneur en tungstène en une seule ou plusieurs imprégnations, la modification du traitement thermique du précurseur oxyde et l'augmentation du temps de maturation.

IV.1. Influence de la teneur en tungstène

IV.1.1. Une seule imprégnation

Dans cette partie, nous comparons les performances catalytiques du catalyseur préparé par voie HPC NiSiW11 à celles du catalyseur de référence dont le rapport Ni/W vaut 0,36 pour des teneurs en tungstène variant de 12 et 20 % en masse de WO₃. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 4.6.

	Catalyseur	% WO ₃	Rapport Ni/W	Toluène converti en mol/molW/h
H	NiSiW11	12	0,36	2,13
I	Ref12NiW0,36	12	0,36	1,91
K	NiSiW11	17	0,36	2,91
L	Ref17NiW0,36	17	0,36	2,10
M	NiSiW11	20	0,36	2,25
N	Ref20NiW0,36	20	0,36	2,53

Tableau 4.6 : Résultats des tests d'hydrogénation du toluène pour les catalyseurs préparés à partir de NiSiW11 et des précurseurs conventionnels chargés à 12, 17 ou 20 % et à Ni/W=0,36

La figure 4.25 présente les résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour les différents catalyseurs. On observe un comportement différent pour les catalyseurs préparés par la voie HPC et par la voie conventionnelle. L'activité du catalyseur de référence augmente avec la teneur en tungstène. Pour le catalyseur NiSiW11, on observe un gain d'activité important pour une charge de 17 % en WO₃ (catalyseur noté K) alors que l'activité chute si on augmente encore la teneur en WO₃ (catalyseur noté M).

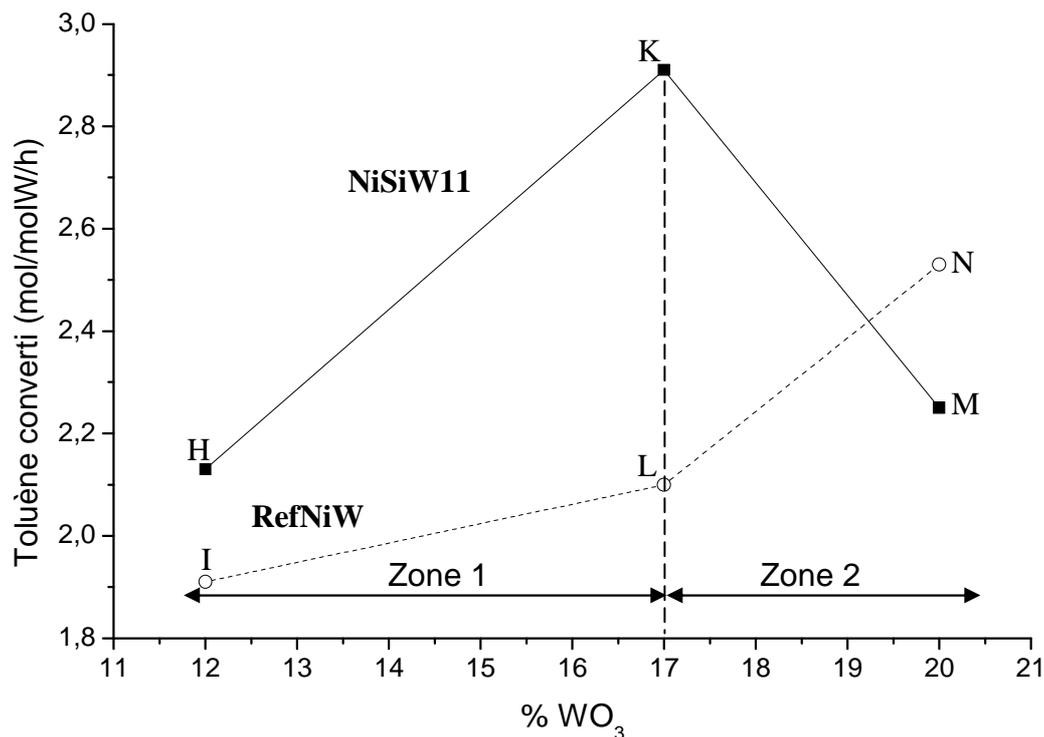


Figure 4.25 : Comparaison des résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs préparés à partir de NiSiW11 et des précurseurs conventionnels chargés à 12, 17 ou 20 % et à Ni/W=0,36

Pour des teneurs en tungstène comprises entre 12 et 17 % en masse de WO₃ (zone 1), on observe, quel que soit le précurseur utilisé, une augmentation de l'activité avec la teneur en tungstène. Pour une même teneur en WO₃ (12 ou 17 %), les catalyseurs H et K à base de NiSiW11 sont plus performants que les catalyseurs I et L préparés de manière conventionnelle. On observe un gain d'activité de 27 % pour le catalyseur HPC contre 9 % pour le catalyseur de référence. Les analyses XPS sur les catalyseurs chargés à 12 % en WO₃ notés H et I, à l'état sulfuré, ont mis en évidence une meilleure décoration des feuilletts du solide à base de l'HPC. Cette meilleure décoration semble donc maintenue même à teneur plus élevée en tungstène (17 %).

Pour de plus fortes teneurs en tungstène (zone 2, au-delà de 17 % en masse de WO₃), l'activité du catalyseur HPC chute, alors que celle du catalyseur conventionnel continue à croître. Au-delà d'une teneur en tungstène de 17 % en WO₃, on se trouve en dessous de la limite de solubilité pour l'HPC NiSiW11 et une précipitation de l'HPC peut se produire dans les pores de la silice-alumine, conduisant à une mauvaise dispersion des espèces oxotungstates et donc à une baisse d'activité. Cependant, la spectroscopie Raman n'a pas mis en évidence la formation d'oxyde WO₃ cristallisé. En revanche, pour le catalyseur

conventionnel, le métatungstate d'ammonium est suffisamment soluble pour préparer sans difficulté un catalyseur chargé à 20 % en masse de WO_3 , probablement bien dispersé, ce qui peut expliquer l'augmentation de l'activité du catalyseur N par rapport à L.

IV.1.2. Imprégnations successives

Un des moyens d'augmenter la teneur en tungstène est d'effectuer plusieurs imprégnations du précurseur. Ceci a été réalisé sur le catalyseur le plus performant NiSiW11. Nous nous sommes également intéressés au catalyseur NiSiW12. En effet, nous avons mis en évidence la présence de l'espèce $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ après calcination du précurseur NiSiW11 (cf. Chapitre 3).

Dans un premier temps, le précurseur NiSiW12 a été préparé en deux imprégnations successives pour atteindre une teneur en WO_3 de 24 % (initialement limité à 14 %), avec une étape intermédiaire de séchage ou de calcination.

Par ailleurs, le catalyseur le plus performant NiSiW11 ne permet d'atteindre qu'une teneur limite de 17 % en masse de WO_3 en une seule imprégnation. Nous avons donc tenté d'augmenter cette charge en effectuant une première imprégnation avec une solution peu chargée en métaux (en l'occurrence 10 % WO_3), pour éviter les problèmes de précipitation, suivie d'une seconde imprégnation avec une solution dont la teneur correspond à la teneur maximale pouvant être obtenue en une fois, soit 17 % en WO_3 . Le même protocole a été utilisé pour le catalyseur de référence. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-après (tableau 4.7).

Pour le catalyseur NiSiW12 et sa référence, on observe un gain d'activité lors de l'augmentation de la charge métallique par double imprégnation, plus marqué lors de la préparation du précurseur oxyde avec une étape de séchage intermédiaire. Le catalyseur à base d'HPC à plus fortes teneurs en tungstène se montre plus hydrogénant que sa référence.

En revanche, pour le catalyseur NiSiW11 à 27 % en WO_3 , l'activité chute brutalement comparé aux catalyseurs chargés à 17 % et 20 % en WO_3 . Pour le catalyseur de référence, l'activité obtenue à 40 % en WO_3 est similaire à celle du solide chargé à 17 % en WO_3 . Ces résultats illustrent la difficulté de charger les catalyseurs en métaux de façon optimale. Une mauvaise pénétration de la solution dans les pores du support avec « colmatage » pourrait expliquer que l'activité des catalyseurs n'augmente plus.

Parmi tous les essais effectués afin d'obtenir des catalyseurs plus chargés en WO_3 , la meilleure valeur d'activité reste celle obtenue pour le catalyseur NiSiW11 à 17 % en masse de WO_3 .

	Catalyseur	Teneur visée en % WO ₃	Rapport Ni/W	Conditions d'imprégnation	Toluène converti en mol/molW/h
C	NiSiW12	12	0,17	1 Imp. de 12 % WO ₃	1,47
D	Ref12NiW0,17	12	0,17	1 Imp. de 12 % WO ₃	1,61
O	NiSiW12	24	0,17	2 Imp. de 12 % WO ₃ SI*	2,64
P	Ref24NiW0,17	24	0,17	2 Imp. de 12 % WO ₃ SI*	2,58
Q	NiSiW12	24	0,17	2 Imp. de 12 % WO ₃ CI**	2,38
R	Ref24NiW0,17	24	0,17	2 Imp. de 12 % WO ₃ CI**	2,29
K	NiSiW11	17	0,36	1 Imp. de 17 % WO ₃	2,91
L	Ref17NiW0,36	17	0,36	1 Imp. de 17 % WO ₃	2,10
M	NiSiW11	20	0,36	1 Imp. de 20 % WO ₃	2,25
N	Ref20NiW0,36	20	0,36	1 Imp. de 20 % WO ₃	2,53
S	NiSiW11	27	0,36	1 ^{ère} Imp. de 10 % WO ₃ puis 17 % WO ₃ SI*	1,63
T	Ref40NiW0,36	40	0,36	1 ^{ère} Imp. de 10 % WO ₃ puis 30 % WO ₃ SI*	2,12

*SI correspond à une étape de séchage intermédiaire

**CI correspond à une étape de calcination intermédiaire

Tableau 4.7 : Résultats des tests d'hydrogénation du toluène obtenus pour les catalyseurs NiSiW12, NiSiW11 et leurs références préparés par imprégnations successives

IV.2. Influence du traitement thermique du précurseur oxyde

Le catalyseur NiSiW11, dont la teneur en tungstène correspond à 17 % WO₃ s'est révélé le plus actif en hydrogénation du toluène, dans les conditions standard utilisées jusqu'ici, c'est-à-dire avec une calcination préalable au test, réalisée sous flux d'oxygène, à 500°C. Comme la solution d'imprégnation de ce catalyseur ne comporte pas de contre-ions étrangers, l'étape de calcination ne semble pas indispensable. Nous avons donc effectué un test catalytique sans calciner préalablement le précurseur oxyde, mais à deux températures de séchage, 90 et 150°C.

Dans un second temps, comme le précurseur oxyde NiSiW12 est conservé après calcination, nous avons sulfuré ce catalyseur sans transfert à l'air entre les étapes de calcination et de sulfuration.

Le tableau 4.8 présente les résultats des tests d'hydrogénation du toluène des catalyseurs NiSiW11 et NiSiW12, séchés ou calcinés avec ou sans remise à l'air.

	Catalyseur	% WO ₃	Rapport Ni/W	Conditions de préparation du précurseur oxyde	Toluène converti en mol/molW/h
K	NiSiW11	17	0,36	Calcination à 500°C, avec transfert à l'air	2,91
U	NiSiW11	17	0,36	Séchage à 90°C à l'étuve	0,92
V	NiSiW11	17	0,36	Séchage à 150°C sous flux d'oxygène	1,06
C	NiSiW12	12	0,17	Calcination à 500°C, avec transfert à l'air	1,47
X	NiSiW12	12	0,17	Calcination in situ, à 500°C	2,22

Tableau 4.8 : Résultats des tests d'hydrogénation du toluène obtenus pour les catalyseurs NiSiW11 et NiSiW12 en fonction des conditions de préparation du précurseur oxyde

Les échantillons NiSiW11 notés U et V ont été respectivement séchés à 90°C et 150°C puis sulfurés. Ils présentent une activité divisée par 3 par rapport au catalyseur calciné à 500°C (noté K). L'analyse XPS réalisée sur les catalyseurs NiSiW11, séché ou calciné à une teneur de 12 % en WO₃, montre un taux de sulfuration voisin pour les deux catalyseurs (cf. I.1.1). En revanche, le taux de promotion du précurseur séché est inférieur de 27 % comparé au précurseur calciné (cf. I.1.2). Ceci est en bon accord avec les résultats d'activité obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs chargés à 17 % en WO₃. Il semble que la présence de l'HPC (préservé après séchage) lors de la sulfuration ne soit pas bénéfique au taux de promotion et par conséquent à l'activité catalytique.

Lorsque l'on effectue une calcination sous oxygène à 500°C sans transfert à l'air du catalyseur NiSiW12 avant la sulfuration, on observe un gain d'activité de 34 %. L'analyse par XPS montre que, pour un même taux de sulfuration de 48 %, le taux de promotion est plus important pour le catalyseur non transféré à l'air après calcination, soit 60 % contre 54 %. Ce taux de promotion pourrait expliquer la meilleure activité obtenue dans le cas du catalyseur calciné in situ.

Malheureusement, ce même traitement n'a pas pu être réalisé sur le précurseur NiSiW11 suite à des problèmes techniques sur le test.

IV.3. Influence du temps de maturation

Dans le chapitre 3, nous avons étudié la pénétration de l'HPC NiSiW11 et de sa référence dans les pores de la silice-alumine. Il s'est avéré que, dans les conditions classiques de maturation, c'est-à-dire deux heures, les éléments Ni et W ne sont présents que sur le pourtour du support. Une nette amélioration de la pénétration de l'HPC lors d'une étape de maturation d'une durée d'une semaine a été observée.

Nous avons comparé l'activité obtenue pour les catalyseurs NiSiW11 et la référence maturés pendant 2 heures et 1 semaine. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.9.

Le temps de maturation semble avoir un effet sur l'activité des catalyseurs NiSiW11 et sa référence. L'activité augmente très légèrement pour la référence et diminue pour le catalyseur NiSiW11. Les analyses effectuées par spectroscopie Raman sur les précurseurs oxydes à l'état calciné (échantillons notés Y et Z) ont mis en évidence une phase oxyde identique à celle observée sur les échantillons K et L soient : un polytungstate et l'espèce $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ pour NiSiW11 et une espèce polytungstate pour la référence. Il est probable qu'une petite partie de l'espèce hétéropolyanionique se dégrade lors de la plus longue maturation dans les pores du support (non détectable par spectroscopie Raman) et, que de ce fait, une partie du bénéfice apporté par l'HPC est perdue.

	Catalyseur	% WO ₃	Rapport Ni/W	Conditions de maturation	Toluène converti en mol/molW/h
K	NiSiW11	17	0,36	Maturation 2 heures	2,91
L	Ref17NiW0,36				2,10
Y	NiSiW11	17	0,36	Maturation 1 semaine	2,36
Z	Ref17NiW0,36				2,24

Tableau 4.9 : Résultats des tests d'hydrogénation du toluène obtenus pour les catalyseurs NiSiW11 et sa référence en fonction des conditions de maturation

V. Etude de la genèse des phases actives

Une étude plus détaillée de la sulfuration du précurseur le plus performant a été réalisée. Cette étude a été effectuée sur l'HPC NiSiW11 noté 17NiSiW11 et sa référence préparée de manière conventionnelle à partir de métatungstate d'ammonium et de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, noté Ref17NiW0,36, à isoteneur en WO₃ égale à 17 % et pour un même rapport Ni/W de

0,36. Afin de suivre l'évolution des espèces lors de la sulfuration, nous avons réalisé des sulfurations à différentes températures puis nous avons analysé chaque échantillon par XPS, HRTEM, Raman et RPE. La sulfuration est effectuée à pression atmosphérique sous un mélange H₂S/H₂ à 15 % en volume de H₂S, pour un débit de gaz de 6 L.h⁻¹ par gramme de catalyseur. La rampe de montée en température est de 300°C.h⁻¹ avec une durée du palier de sulfuration de 2 heures. Le tableau 4.10 rapporte la nomenclature utilisée selon l'échantillon et les conditions de sulfuration employées.

Nomenclature des échantillons	Température de sulfuration (°C)
17NiSiW11-S20	20
17NiSiW11-S100	100
17NiSiW11-S200	200
17NiSiW11-S300	300
17NiSiW11-S400	400
Ref17NiW0,36-S20	20
Ref17NiW0,36-S100	100
Ref17NiW0,36-S200	200
Ref17NiW0,36-S300	300
Ref17NiW0,36-S400	400

Tableau 4.10 : Nomenclature et conditions de sulfuration des catalyseurs 17NiSiW11 et la Ref17NiW0,36

V.1. Etude par XPS

Tous les catalyseurs préparés par la voie HPC et la voie conventionnelle sont étudiés par spectroscopie XPS. Les analyses ont été réalisées à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide sur un spectromètre du type ESCALAB 220XL. La méthodologie de décomposition est celle développée à l'IFP (Annexe 6).

V.1.1. Catalyseur 17NiSiW11

V.1.1.1. Spectres W 4f

Les échantillons sulfurés à température variable sont analysés par XPS afin d'identifier et de quantifier les différentes phases présentes (W(6+), WS₂ et WO_xS_y) à la

surface des catalyseurs et générées au cours de la sulfuration. Les spectres du photopic W 4f sont présentés sur la figure 4.26.

On observe un déplacement progressif des énergies de liaison caractéristiques de l'état oxyde vers des énergies caractéristiques d'un état sulfuré, respectivement de 36,3 à 32,5 eV pour W 4f_{7/2} et de 38,5 à 34,6 eV pour W 4f_{5/2}. Le tungstène semble se sulfurer dès 300°C. La sulfuration se poursuit nettement jusque 400°C.

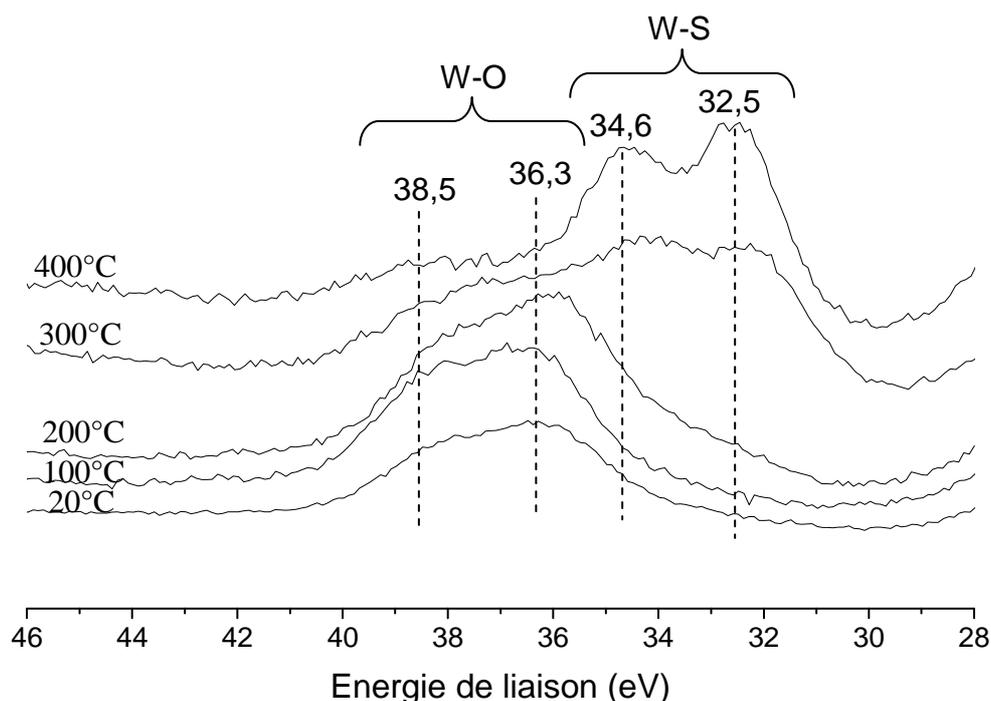


Figure 4.26 : Photocopies W 4f du catalyseur 17NiSiW11 sulfuré à différentes températures

Ces spectres ont été décomposés en utilisant la méthode développée à l'IFP (Annexe 6) et utilisée dans le cas des précurseurs étudiés à une température de sulfuration de 350°C. La figure 4.27 présente l'évolution des espèces tungstène en fonction de la température de sulfuration.

Ces résultats mettent en évidence une très faible sulfurabilité du tungstène pour les basses températures. Ainsi, la proportion de phase WS₂ est de 6 % pour l'échantillon sulfuré à 200°C, alors qu'elle est de 51 % à 300°C. A 400°C, la température influe encore sur la sulfuration du tungstène dont la proportion représente 77 % du tungstène total.

En ce qui concerne l'espèce W(6+) en environnement oxyde, sa teneur diminue avec l'augmentation de la température de 20 à 400°C et représente environ 23 % du tungstène total à 400°C.

La proportion de phase oxysulfure WO_xS_y varie entre 1 et 14 % avec un maximum à 200°C. Cette phase est presque inexistante à hautes températures (300 et 400°C).

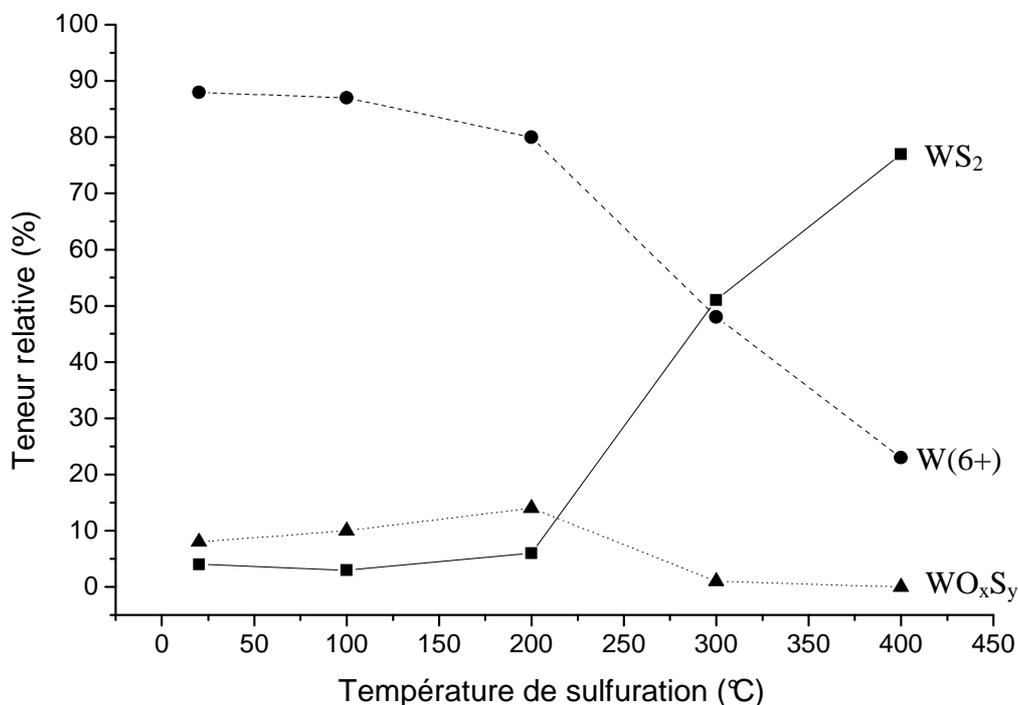


Figure 4.27 : Evolution de la teneur relative des espèces tungstène en fonction de la température de sulfuration pour le catalyseur 17NiSiW11

V.1.1.2. Spectres Ni 2p

La figure 4.28 présente les spectres du photopic Ni 2p pour chacun des échantillons 17NiSiW11 sulfurés à température variable.

On constate un déplacement progressif des énergies de liaison caractéristiques de l'état oxyde vers des énergies caractéristiques d'un état sulfuré, respectivement de 856,8 à 853,9 eV pour le niveau Ni 2p_{3/2} et de 874,8 à 871 eV pour le niveau Ni 2p_{1/2}. Le nickel se sulfure dès la température ambiante mais l'espèce sulfurée apparaît majoritairement à partir de 200°C.

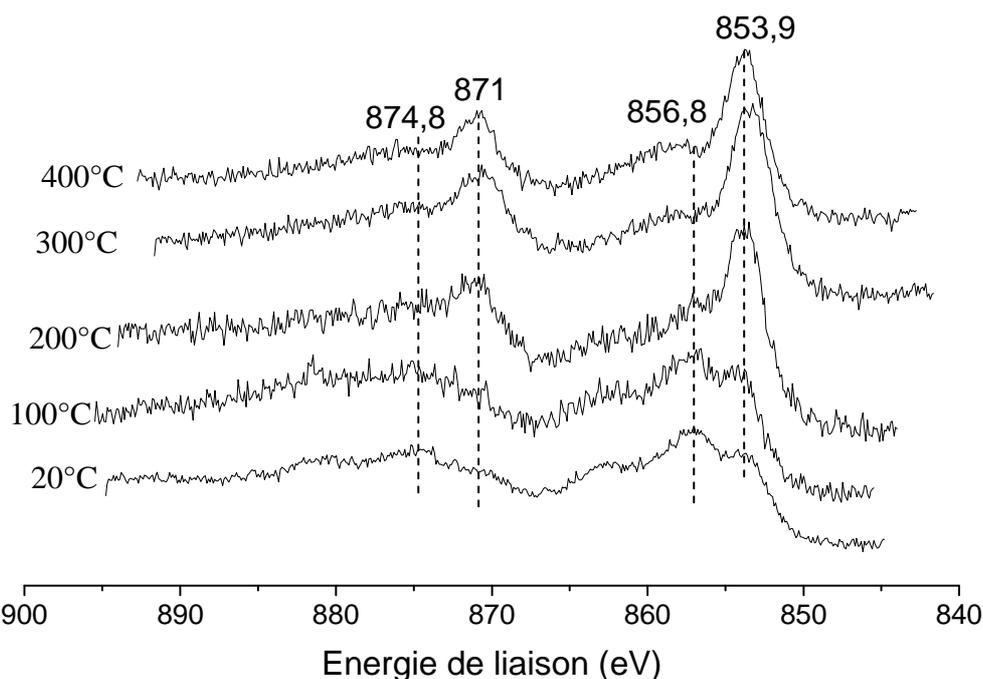


Figure 4.28 : Photocis Ni 2p du catalyseur 17NiSiW11 sulfuré à différentes températures

La décomposition du photopic Ni 2p est présentée dans l'Annexe 6. Les espèces renfermant du nickel (Ni(2+) en environnement oxyde, NiS et NiWS) ont été quantifiées et la figure 4.29 présente l'évolution de leurs teneurs relatives en fonction de la température de sulfuration.

La proportion de phase mixte est très faible pour des températures de sulfuration de 20 et 100°C. Néanmoins, à 200°C la proportion de cette phase augmente fortement, puis plus légèrement jusque 400°C, pour atteindre environ 40 % du nickel total.

La phase NiS apparaît dès 20°C et sa proportion augmente également de façon importante à 200°C. Elle semble stagner entre 200 et 300°C pour remonter à 400°C jusqu'à atteindre un peu moins de 40 %.

Concernant la phase Ni(2+) en environnement oxyde, son évolution est inversement proportionnelle à celle de NiS. Il subsiste 20 % de Ni(2+) à la surface du catalyseur pour une température de sulfuration de 400°C.

La comparaison des figures 4.27 et 4.29 met en évidence un décalage dans la température de sulfuration des éléments Ni et W. Le nickel se sulfure rapidement dès la température ambiante sous forme NiS contrairement au tungstène qui se sulfure à partir de 200°C en WS₂.

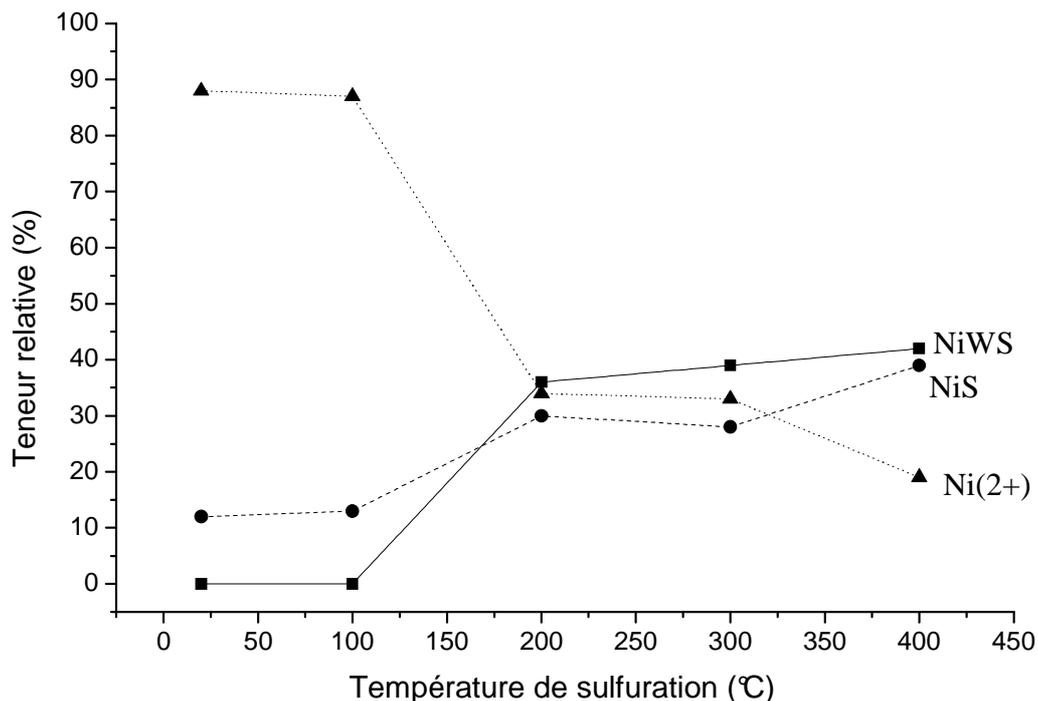


Figure 4.29 : Evolution de la teneur relative des espèces au nickel en fonction de la température de sulfuration pour le catalyseur 17NiSiW11

V.1.2. Catalyseur Ref17NiW0,36

V.1.2.1. Spectres W 4f

La figure 4.30 présente l'évolution du photopic W 4f des catalyseurs préparés de manière conventionnelle en fonction de la température de sulfuration.

Comme pour les catalyseurs à base d'HPC, les énergies de liaison sont déplacées d'un état oxyde vers un état sulfuré, respectivement de 36,2 à 32,5 eV pour W 4f_{7/2} et de 38,3 à 34,4 eV pour le niveau W 4f_{5/2}. Le tungstène se sulfure dès 300°C. On ne note pas d'amélioration de la sulfuration à 400°C comme dans le cas du catalyseur 17NiSiW11.

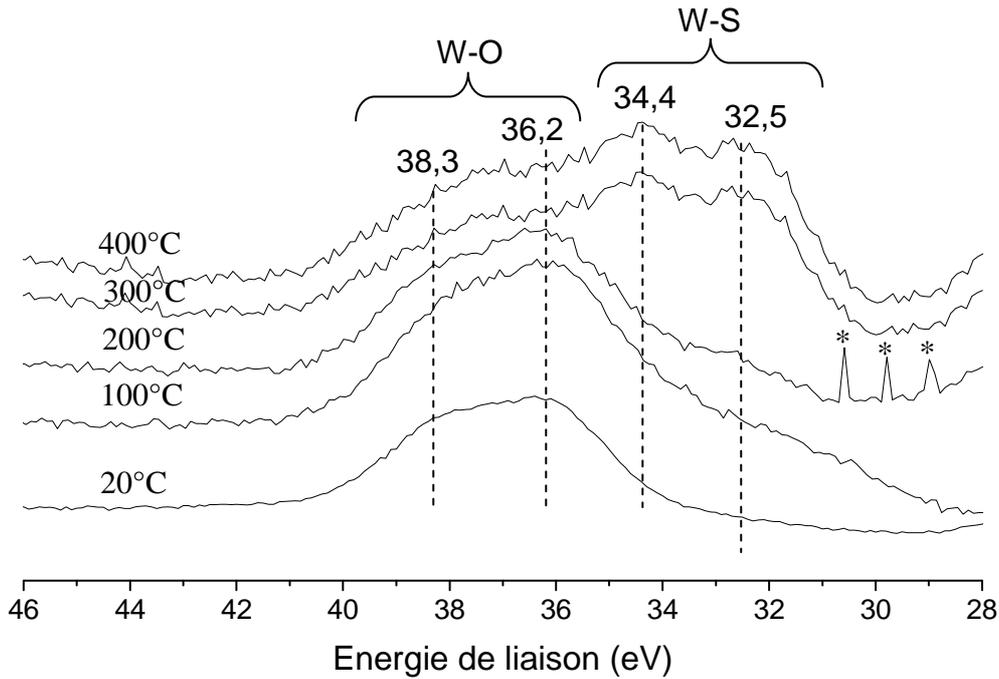


Figure 4.30 : Photopies W4f du catalyseur de référence Ref17NiW0,36 sulfuré à différentes températures (* pics parasites)

A partir de la même décomposition spectrale que celle effectuée précédemment (cf. Annexe 6), on peut déterminer la proportion des espèces WS_2 , $W(6+)$ et WO_xS_y . La figure 4.31 présente l'évolution de la teneur relative des espèces au tungstène, quantifiée en fonction de la température de sulfuration.

Comme dans le cas du catalyseur 17NiSiW11, on observe une faible sulfurabilité du tungstène pour des températures inférieures à 300°C. Mais à partir de 300°C, la température n'a plus d'effet sur la sulfuration du tungstène dont la proportion reste stable et représente 49 % du tungstène total. Pour l'espèce $W(6+)$ correspondant à du tungstène en environnement oxyde, sa teneur diminue progressivement jusque 300°C puis elle se stabilise et représente environ 50 % du tungstène total. Quant à la phase oxysulfure, elle est peu présente à hautes températures de sulfuration et atteint un maximum d'environ 12 % à 200°C, comme nous l'avons observé pour le catalyseur NiSiW11.

La sulfuration à 400°C permet d'obtenir une quantité relative de WS_2 bien plus élevée dans le cas de l'HPC (77 %) que dans le cas de sa référence (49 %).

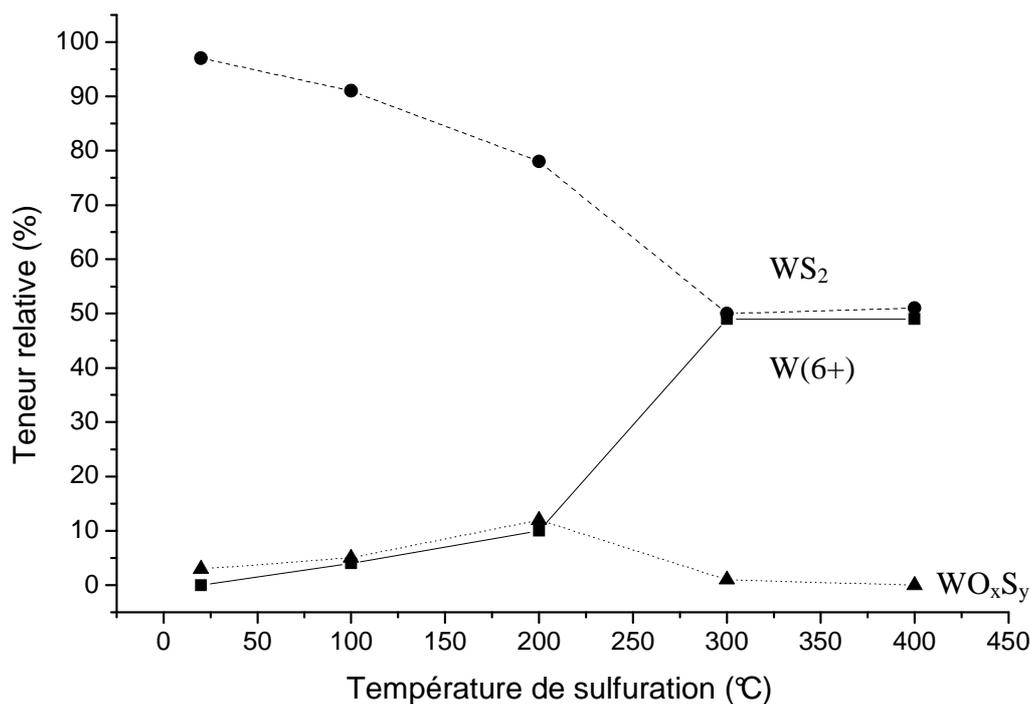


Figure 4.31 : Evolution de la teneur relative des espèces au tungstène en fonction de la température de sulfuration pour le catalyseur de référence Ref17NiW0,36

V.1.2.2. Spectres Ni 2p

Concernant le photopic Ni 2p (figure 4.32), un déplacement des énergies de liaison est également observé, respectivement de 856,8 à 853,9 eV pour Ni 2p_{3/2} et de 874,9 à 870,9 eV pour Ni 2p_{1/2}. Le nickel commence à se sulfurer dès 20°C, l'espèce sulfurée devenant majoritaire à partir de 300°C.

La quantification des différentes espèces présentes sur le catalyseur (figure 4.33) permet de mettre en évidence les points suivants :

- la phase mixte NiWS n'est présente que pour des températures de sulfuration au moins égales à 200 °C. A partir de 300°C, la température n'a que peu d'effet sur la formation de cette phase dont la proportion évolue peu et représente environ 37 % du nickel total entre 300 et 400°C.

- la proportion de phase NiS augmente de façon continue avec la température de sulfuration pour atteindre son maximum à 400°C soit 34 % du nickel total.

- à partir de 100°C, la phase Ni(2+) en environnement oxyde, diminue progressivement avec la température et atteint un minimum à 400°C, représentant 29 % du nickel.

Comme constaté pour le catalyseur 17NiSiW11, le nickel et le tungstène ne se sulfurent pas dans la même gamme de température.

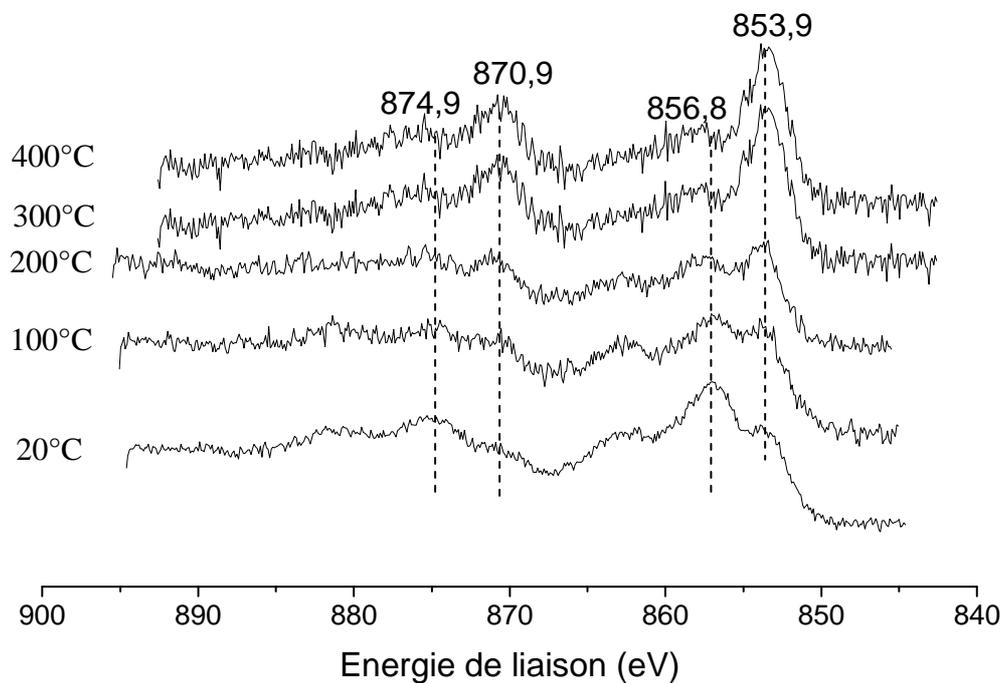


Figure 4.32 : Photopics Ni2p du catalyseur de référence Ref17NiW0,36 sulfuré à différentes températures

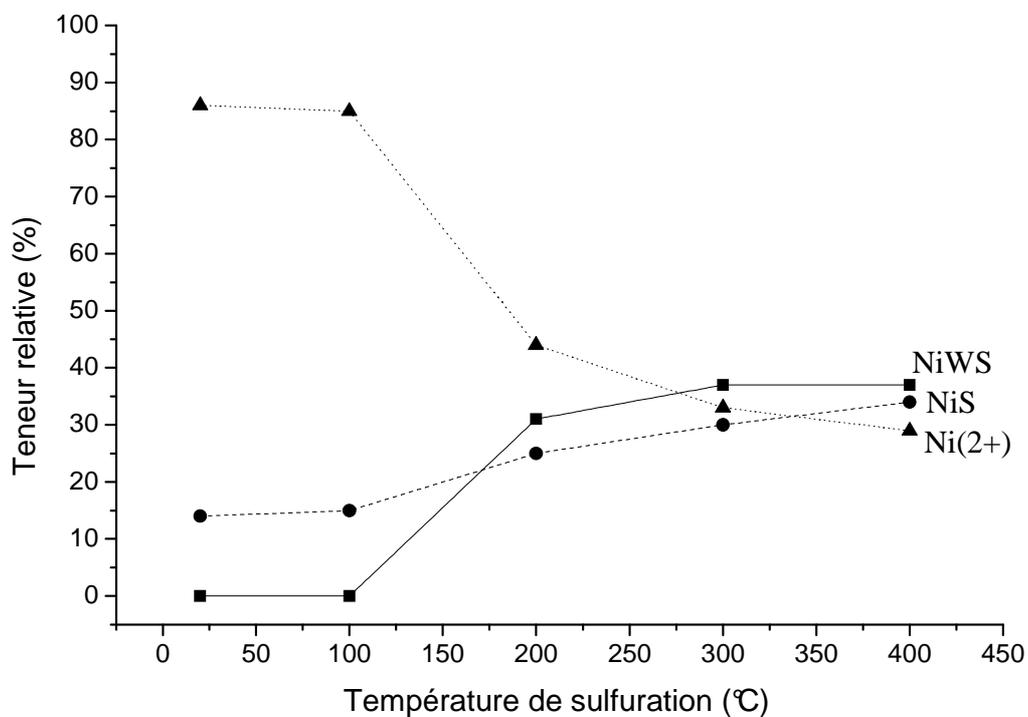


Figure 4.33 : Evolution de la teneur relative des espèces au nickel en fonction de la température de sulfuration pour le catalyseur de référence Ref17NiW0,36

V.1.3. Conclusion

Le comportement du catalyseur à base d'HPC et du catalyseur conventionnel semble différent. En effet, on note une nette amélioration de la sulfuration du tungstène pour le catalyseur préparé par voie HPC entre 300 et 400°C. Ainsi, après sulfuration à 400°C, le catalyseur 17NiSiW11-S400 conduit à une proportion plus importante de phase active WS_2 (77 %) que le catalyseur préparé par voie conventionnelle (49 %) bien que l'évolution de l'espèce oxysulfure WO_xS_y considérée comme un intermédiaire de sulfuration [6, 11-15] suive le même chemin pour les deux catalyseurs. La quantité de phase NiWS est plus importante et augmente en continu avec la température pour les catalyseurs HPC. Par ailleurs, les précurseurs 17NiSiW11 et Ref17NiW0,36 ne permettent pas de sulfurer le nickel et le tungstène dans la même gamme de température. La sulfuration du nickel sous forme NiS a lieu dès la température ambiante tandis que la sulfuration du tungstène en WS_2 commence à partir de 200°C. Pour tenter d'éviter cette différence dans le processus de sulfuration, largement étudiée dans la littérature [7, 8, 14], il est envisageable d'utiliser des agents chélatants, tel que l'EDTA, qui permettraient de retarder la sulfuration du nickel.

V.2. Etude par HRTEM

Les échantillons préparés à partir des différents précurseurs ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Cependant, les échantillons sulfurés à 20 et 100°C n'ont pas été étudiés sachant que le tungstène ne commence à se sulfurer qu'à partir de 200°C.

V.2.1. Visualisation de la phase sulfure

La figure 4.34 présente des clichés obtenus dans le cas des catalyseurs 17NiSiW11 sulfurés à 200 et 400°C.

On constate qu'à 200°C, les feuillets sont peu nombreux, de très petite taille et sont présents sous forme de monofeuillets. En augmentant la température de sulfuration (400°C), la taille et l'empilement des feuillets augmentent. Par ailleurs, comme on l'a constaté pour les catalyseurs sulfurés à 350°C, on observe une distribution hétérogène des feuillets sur le support, avec des zones plus ou moins riches en feuillets de WS_2 et des zones présentant des particules rondes.

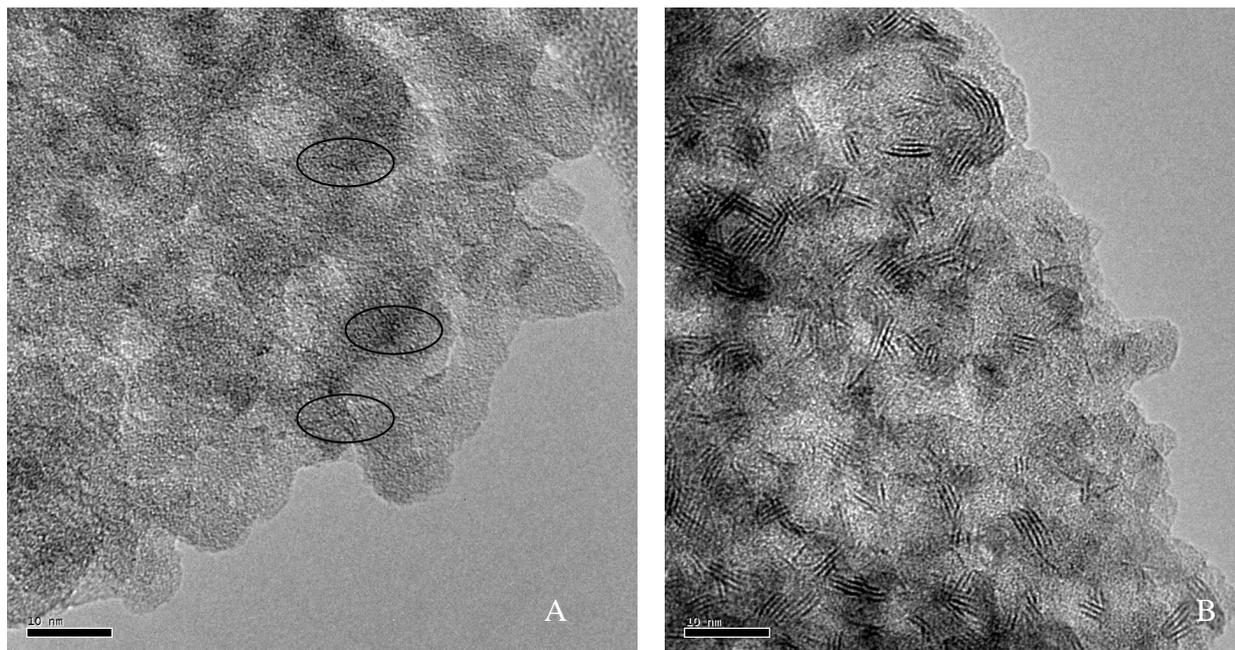


Figure 4.34 : Clichés HRTEM du catalyseur 17NiSiW11 sulfuré à 200°C (A) et 400°C (B)

V.2.2. Analyse statistique de la morphologie des feuillets

Une analyse statistique (sur 800 cristallites pour les catalyseurs sulfurés à 300 et 400°C et sur 100 cristallites pour le catalyseur sulfuré à 200°C) a permis de déterminer la distribution en longueur des feuillets ainsi que leur empilement. Les résultats sont présentés sous forme d'histogramme. Nous nous intéresserons successivement aux catalyseurs sulfurés à 200°C, 300°C et 400°C.

V.2.2.1. Catalyseurs sulfurés à 200°C

Les résultats de l'analyse statistique sont présentés sous forme d'histogramme sur les figures 4.35 et 4.36.

55 % des feuillets ont une longueur comprise entre 10 et 19 Å pour le précurseur HPC, contre 47 % des feuillets pour le précurseur conventionnel. La longueur moyenne est de 10 Å pour les deux types de précurseur. En ce qui concerne la répartition en empilement des feuillets, le comportement des deux précurseurs est comparable, avec un empilement moyen de 1. Les catalyseurs HPC et conventionnels présentent donc une morphologie voisine des feuillets après sulfuration à 200°C.

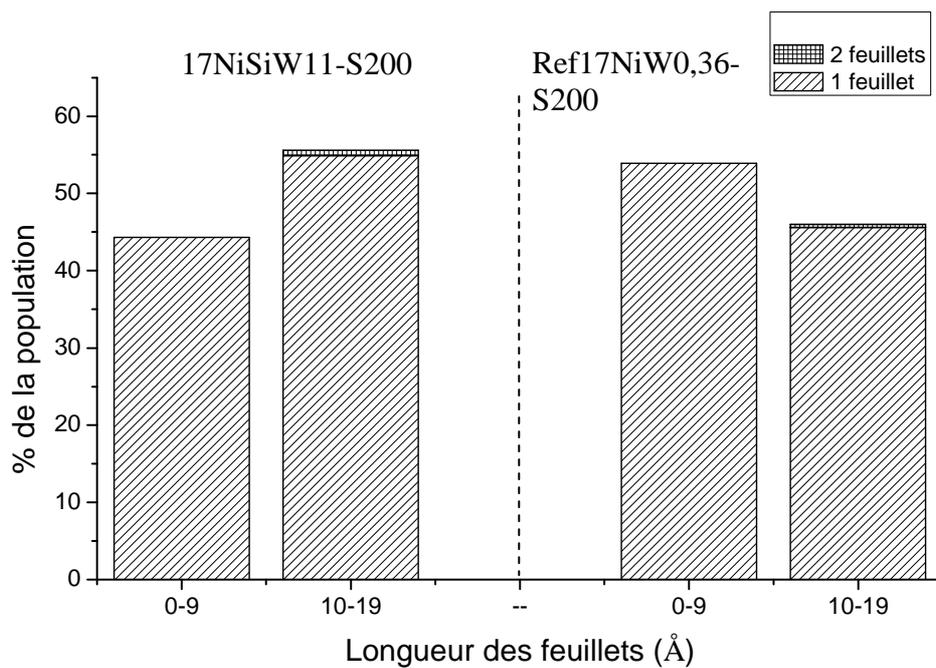


Figure 4.35 : Répartition en taille des feuillets de WS₂ pour les catalyseurs 17NiSiW11-S200 (à gauche), et Ref17NiW0,36-S200 (à droite) sulfurés à 200°C

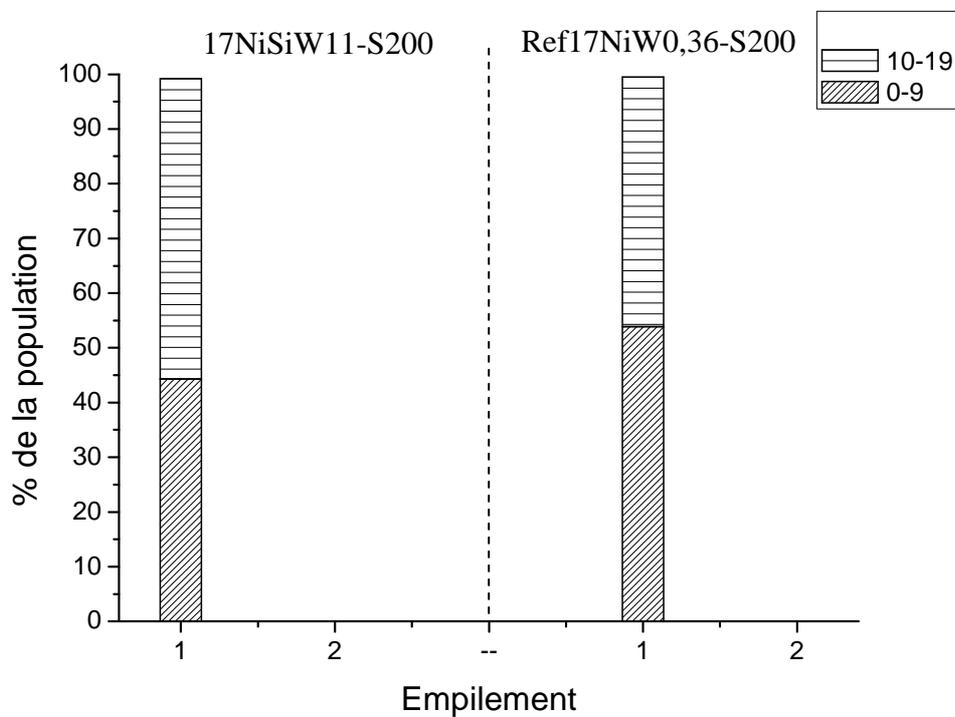


Figure 4.36 : Répartition en empilement des feuillets de WS₂ pour les catalyseurs 17NiSiW11-S200 (à gauche), et Ref17NiW0,36-S200 (à droite) sulfurés à 200°C

V.2.2.2. Catalyseurs sulfurés à 300°C

Les histogrammes de répartition en taille et en empilement de feuillets pour les catalyseurs sulfurés à 300°C sont reportés sur les figures 4.37 et 4.38.

Le catalyseur préparé à partir de l'HPC NiSiW11 présente d'avantage de feuillets significativement plus longs que le catalyseur préparé par voie conventionnelle, avec des tailles de feuillets allant jusque 49 Å. La longueur moyenne pour le précurseur HPC est de 18 Å contre 12 Å pour le précurseur conventionnel. Cependant, nous ne constatons pas de différence significative dans l'empilement des feuillets pour les catalyseurs préparés par voie HPC et par voie conventionnelle, avec un empilement moyen de 1,3.

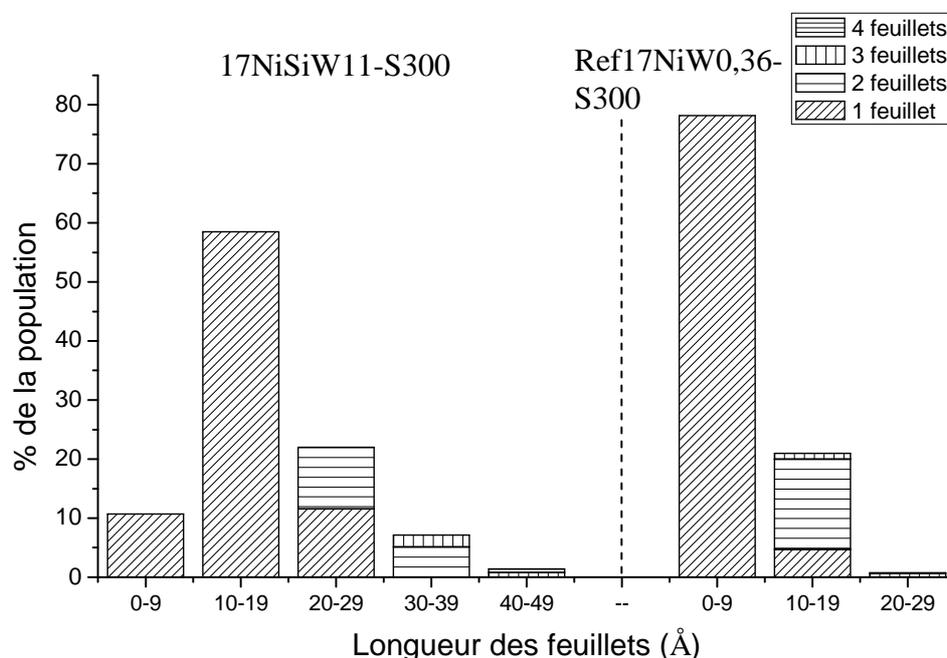


Figure 4.37 : Répartition en taille des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs 17NiSiW11-S300 (à gauche), et Ref17NiW0,36-S300 (à droite) sulfurés à 300°C

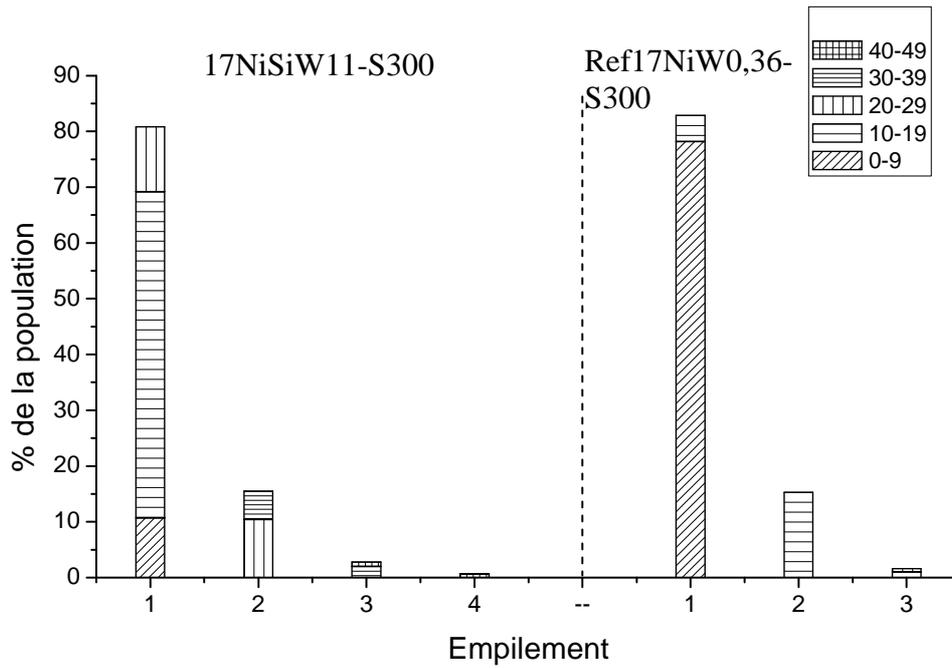


Figure 4.38 : Répartition en empilement des feuillets de WS₂ pour les catalyseurs 17NiSiW11-S300 (à gauche), et Ref17NiW0,36-S300 (à droite) sulfurés à 300°C

V.2.2.3. Catalyseurs sulfurés à 400°C

Les figures ci-dessous présentent la répartition en taille et en empilement des feuillets de WS₂ pour les catalyseurs sulfurés à 400°C.

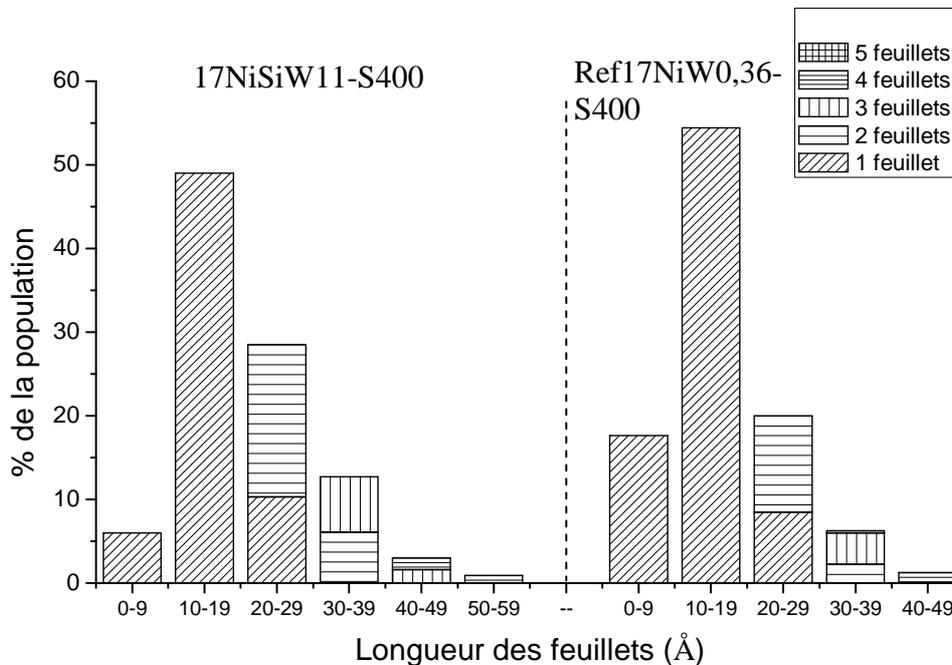


Figure 4.39 : Répartition en taille des feuillets de WS₂ pour les catalyseurs 17NiSiW11-S400 (à gauche), et Ref17NiW0,36-S400 (à droite) sulfurés à 400°C

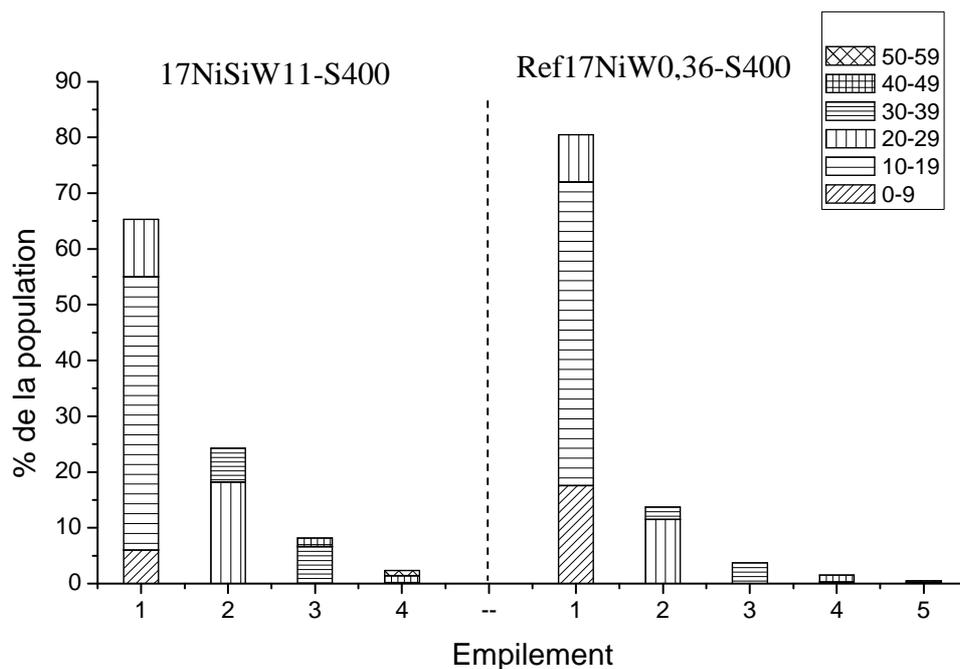


Figure 4.40 : Répartition en empilement des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs 17NiSiW11-S400 (à gauche) et Ref17NiW0,36-S400 (à droite) sulfurés à 400°C

La distribution en taille des feuillets est centrée entre 10 et 19 Å pour les deux types de précurseurs. Cependant, on forme des feuillets un peu plus longs pour le précurseur HPC. Ce dernier présente des cristallites de plus de 50 Å, même s'ils sont en proportion assez faible. La longueur moyenne des feuillets est respectivement de 21 Å et 17 Å pour le précurseur HPC et le précurseur conventionnel. Le précurseur HPC présente un peu plus de feuillets plus empilés que son homologue conventionnel, avec un empilement moyen respectivement de 1,5 et 1,3 pour le précurseur 17NiSiW11 et le précurseur Ref17NiW0,36.

V.2.3. Conclusion

L'augmentation de la température de sulfuration conduit à la formation de feuillets légèrement plus empilés mais surtout plus longs. Pour une température de sulfuration de 200°C, on observe un comportement similaire pour les deux précurseurs avec une longueur moyenne de 10 Å et un empilement moyen de 1. Lorsque l'on augmente la température de sulfuration à 300°C, les deux précurseurs présentent un comportement différent. En effet, les feuillets du précurseur HPC croissent très fortement (passage de la longueur moyenne de 10 à 18 Å), ce qui n'est pas le cas du précurseur conventionnel (passage de la longueur moyenne de 10 à 12 Å). L'empilement moyen des feuillets est comparable est égal à 1,3. Pour une température de sulfuration de 400°C, les deux précurseurs ne se comportent pas de la même

façon. En effet, la longueur des feuillets du précurseur HPC varie peu : de 18 à 21 Å, avec un empilement croissant de 1,3 à 1,5. Au contraire, le précurseur conventionnel présente des feuillets qui croissent fortement de 12 à 17 Å, avec un empilement constant de 1,3.

Pour résumer, les feuillets de WS₂ des catalyseurs HPC paraissent en général un peu plus longs et empilés que ceux de leurs homologues préparés de manière conventionnelle.

V.3. Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman enregistrés aux différentes températures de sulfuration sont présentés sur la figure 4.41 pour les catalyseurs à base d'HPC et sur la figure 4.42 pour les catalyseurs préparés de manière conventionnelle. Ces spectres sont enregistrés au travers d'une cellule, pour ne pas exposer à l'air les catalyseurs après l'étape de sulfuration. Les raies Raman sont uniquement présentes entre 250 et 600 cm⁻¹.

Pour le précurseur 17NiSiW11, les spectres Raman sont très proches pour les températures de sulfuration de 20, 100 et 200°C (figure 4.41). Cependant, la résolution du spectre est nettement moins bonne à 200°C. En accord avec les travaux de Payen et al. [36], qui ont étudié la sulfuration de catalyseurs (Ni)W/Al₂O₃, les bandes à 290, 334, 377, 472, 536 et 569 cm⁻¹ observées sur les spectres Raman du catalyseur NiSiW11 sulfuré à 20 et 100°C sont en accord avec la présence d'une phase oxysulfure. Pour cette phase, obtenue à basse température de sulfuration, les bandes de vibration sont relativement bien définies et en particulier la bande à 471 cm⁻¹ pourrait être attribuée à une vibration d'élongation de la liaison W-S dans la phase oxysulfure [36]. En accord avec notre étude, aucune bande de vibration attribuée à la liaison W-O n'est observée dans la région 800-1000 cm⁻¹ car l'intensité de cette bande est connue pour être très faible, notamment dans les composés oxysulfures comme l'anion W₃OS₈²⁻ [37]. Néanmoins, les bandes à 377 et 566 cm⁻¹ pourraient correspondre à des vibrations de liaison W-O de la phase oxysulfure [36]. Le spectre du catalyseur sulfuré à 200°C est nettement moins bien résolu. Il présente des bandes larges conformément au spectre Raman de la phase WS₃ dont les bandes larges, notamment autour de 295 et 460 cm⁻¹, se superposent à celles de la phase oxysulfure, comme rapporté par Payen et al. [36]. Cependant, la présence persistante des bandes à 374, 471 et 569 cm⁻¹ est en accord avec la conservation d'une partie de la phase oxysulfure. Aux températures de sulfuration égales à 300 et 400°C, les nouvelles bandes à 350 et 413 cm⁻¹ témoignent de la présence d'une phase WS₂, en accord avec la référence [36]. Dans ces mêmes spectres, les larges bandes observées à 295 et 475 cm⁻¹ sont attribuées à la phase WS₃. Néanmoins à 300°C, l'intensité de la bande à 475 cm⁻¹ est à

relier au maintien d'une faible quantité de phase oxysulfure qui semble totalement transformée en WS_3 à plus haute température.

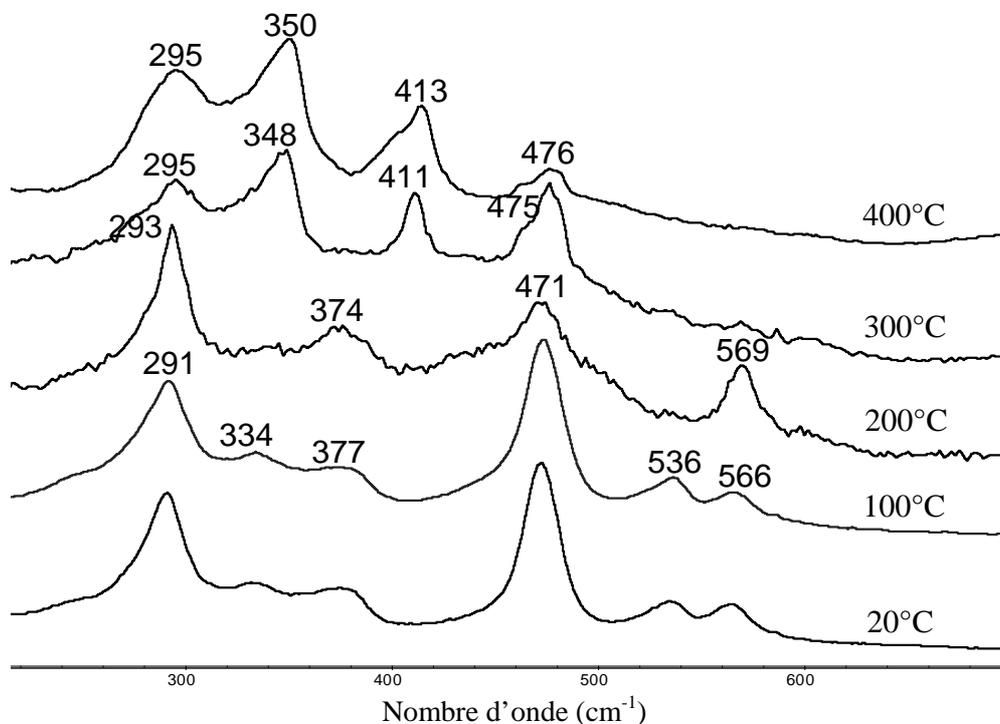


Figure 4.41 : Spectres Raman du catalyseur 17NiSiW11 sulfuré à différentes températures

Entre 20 et 200°C, la nature de la phase sulfurée du précurseur Ref17NiW0,36 (figure 4.42) n'évolue pas et est identique à celle observée pour le catalyseur 17NiSiW11 sulfuré à 20 et 100°C. Elle pourrait donc correspondre à une phase oxysulfure. A une température de sulfuration de 300°C, selon le grain analysé, on constate une inhomogénéité de l'échantillon, avec la présence majoritaire de bandes à 295 et 475 cm^{-1} sur un spectre très mal résolu témoignant de la présence des phases WO_xS_y et WS_3 et la présence de bandes à 348 et 411 cm^{-1} indiquant une meilleure sulfuration des espèces tungstène sous forme WS_2 . La phase WS_3 apparaîtrait donc plus tardivement dans le catalyseur conventionnel. A 400°C, le solide est homogène et présente un spectre identique à celui du catalyseur HPC, en accord avec la présence de WS_2 et WS_3 .

L'analyse XPS n'a pas permis de mettre en évidence cette phase WS_3 pour laquelle les valeurs des énergies de liaison des photopics W 4f sont vraisemblablement confondues avec celle de la phase WS_2 .

A ce stade de l'étude, l'examen des spectres Raman lors du suivi de la sulfuration n'indique pas la formation de phases de type sulfure de nickel. Il reste envisageable que des raies de vibration correspondant à ces phases puissent être masquées par d'autres raies du spectre.

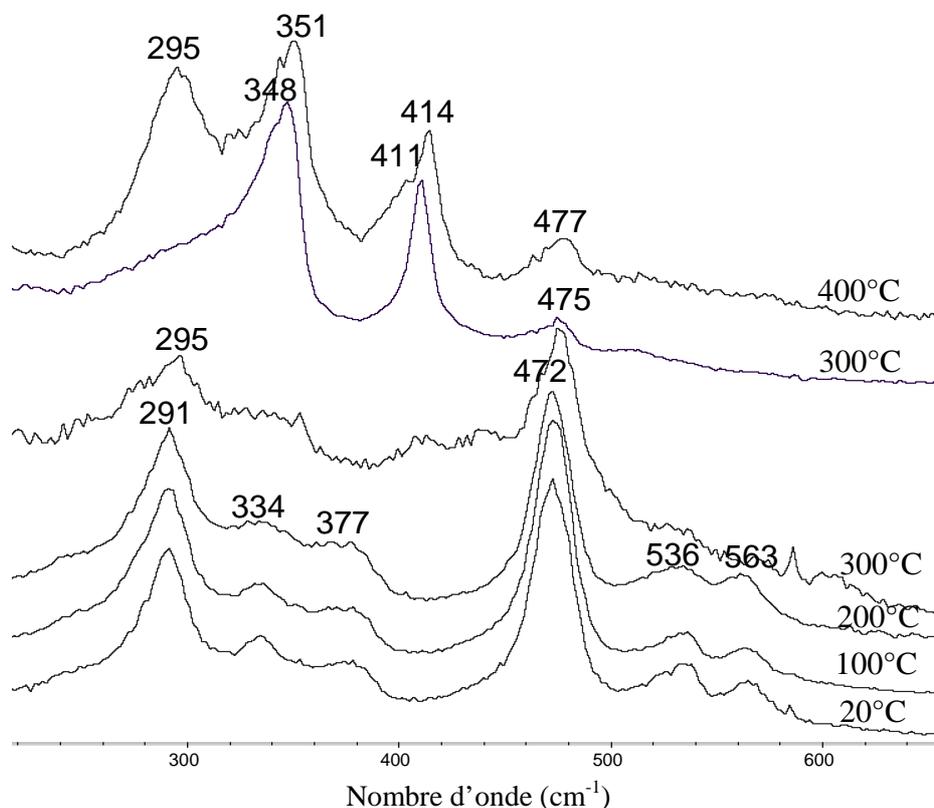


Figure 4.42 : Spectres Raman du catalyseur de référence Ref17NiW0,36 sulfuré à différentes températures

V.4. Etude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique est une technique fréquemment utilisée pour caractériser les catalyseurs. Particulièrement sensible, cette technique permet de mettre en évidence les sites paramagnétiques présents et ce jusqu'à de très faibles concentrations. Afin d'obtenir plus d'informations sur l'état d'oxydation du tungstène et/ou du nickel, et leur interaction éventuelle, les catalyseurs sulfurés entre 100 et 400°C ont été étudiés par RPE.

Dans la littérature, il est amplement mentionné que la sulfuration du tungstène passe par un intermédiaire oxysulfure WO_xS_y [11-15], où le tungstène pourrait se trouver à l'état d'oxydation +6 ou +5. Comme W^{5+} est une espèce paramagnétique, il est possible de l'observer par RPE et donc de valider l'hypothèse d'une espèce oxysulfure où le tungstène se trouverait à l'état d'oxydation 5+, ce qui n'est jamais clairement indiqué dans la littérature.

L'ion W^{5+} de configuration électronique $5d^1$ a fait l'objet de nombreuses études par RPE [38-41]. Les valeurs des paramètres RPE obtenues d'après les données de la littérature sont regroupées dans le tableau 4.11. Le signal de dispersion doit être « simulé » pour en extraire les facteurs de Landé g_x , g_y et g_z ainsi que les largeurs de raies et les éventuelles constantes de couplage hyperfines. De nombreux auteurs se contentent, dans le cas où il n'y a pas de structure hyperfine, de pointer les singularités inflexion et extrema, visibles sur le spectre. Cette pratique explique, en partie, les variations observées par les différents auteurs, pour des espèces supposées de même nature. Nous proposons donc de ne retenir comme chiffres significatifs des valeurs de g que le deuxième chiffre après la virgule.

W^{5+}	$g_{ }$	g_{\perp}	g_x	g_y	g_z	Référence
W^{5+} dans WO_3	/	/	1,51	1,66	1,53	[38]
W^{5+} dans WO_3/Al_2O_3	1,6	1,72	/	/	/	[39]
W^{5+} dans $Pt/WO_3/ZrO_2$	/	/	1,39	1,70	1,54	[40]
$SiW_{12}O_{40}^{5-}$ $H_2W_{12}O_{40}^{7-}$			1,85 1,85	1,83 1,80	1,78 1,76	[41]

Tableau 4.11 : Valeurs des paramètres RPE de l'ion W^{5+} d'après la littérature

Bien qu'elles soient dispersées (entre 1,39 et 1,70 -tableau 4.11), les valeurs des paramètres RPE se rapportant à une espèce W^{5+} sont toutes inférieures à 2. Ces valeurs augmentent mais restent cependant encore inférieures à 2 si elles se rapportent à une espèce W^{5+} observées dans une structure HPA de type $SiW_{12}O_{40}^{5-}$ ou $H_2W_{12}O_{40}^{7-}$.

V.4.1. Spectres à 110 K

Les spectres enregistrés sur un spectromètre Bruker E580 ELEXYS à 110 K sont présentés sur les figures 4.43 et 4.44. Les valeurs de facteur g sont déterminées à partir de la relation ci-dessous et sont directement indiquées sur les spectres.

$$g = \frac{h \times \nu}{\beta e \times B}$$

h représente la constante de Planck ($6,626068 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν représente la fréquence en Hz

βe représente le magnéton de Bohr ($9,27401 \cdot 10^{-24}$ J.T⁻¹)

B le champ magnétique en Tesla

Ce facteur g est d'une grande importance puisqu'il permet de déterminer la nature de l'élément chimique observé. Pour les éléments 5d tel le tungstène, le facteur de Landé g est inférieur à 2 (2,0023 représentant le facteur de Landé de l'électron libre). En revanche, pour les éléments 3d tel que le nickel, le facteur de Landé est supérieur à 2.

Pour les catalyseurs préparés via l'HPC NiSiW11 (figure 4.43), on observe :

- un très faible signal à $g = 1,99$ présent plus intensément après le traitement à 200°C qu'à 400°C,
- un signal à $g = 2,03$ pour des températures de traitement de 100, 300 et 400°C. Ce signal devient moins intense avec l'augmentation de la température,
- un signal très intense à $g = 2,05$ présent uniquement à 200°C. Ce spectre RPE est différent des autres de part son intensité et la valeur du facteur g .

Il semble qu'au cours de la sulfuration, il se forme une espèce intermédiaire à 200°C qui disparaît ensuite à hautes températures.

Pour les catalyseurs conventionnels (figure 4.44), on observe également différents signaux.

- un très faible signal à $g = 1,99$ présent pour l'ensemble des catalyseurs sulfurés entre 20 et 400°C,
- un signal à $g = 2,02$ semblable pour les hautes températures (300-400°C),
- un signal à $g = 2,06$ pour des températures de 100 et 200°C. A ces températures, le signal est très intense principalement pour une température de 200°C, comme constaté dans le cas des catalyseurs HPC. Ce signal apparaît dès 100°C et devient plus intense à 200°C.

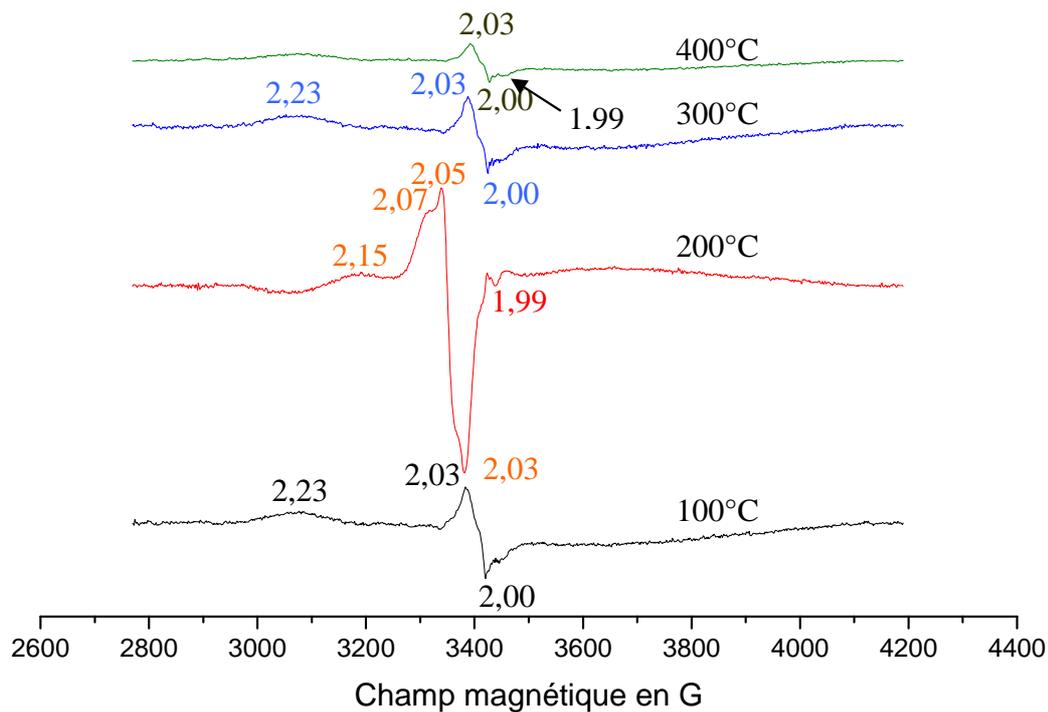


Figure 4.43 : Spectres RPE enregistrés à 110 K pour le catalyseur 17NiSiW11 sulfuré à différentes températures

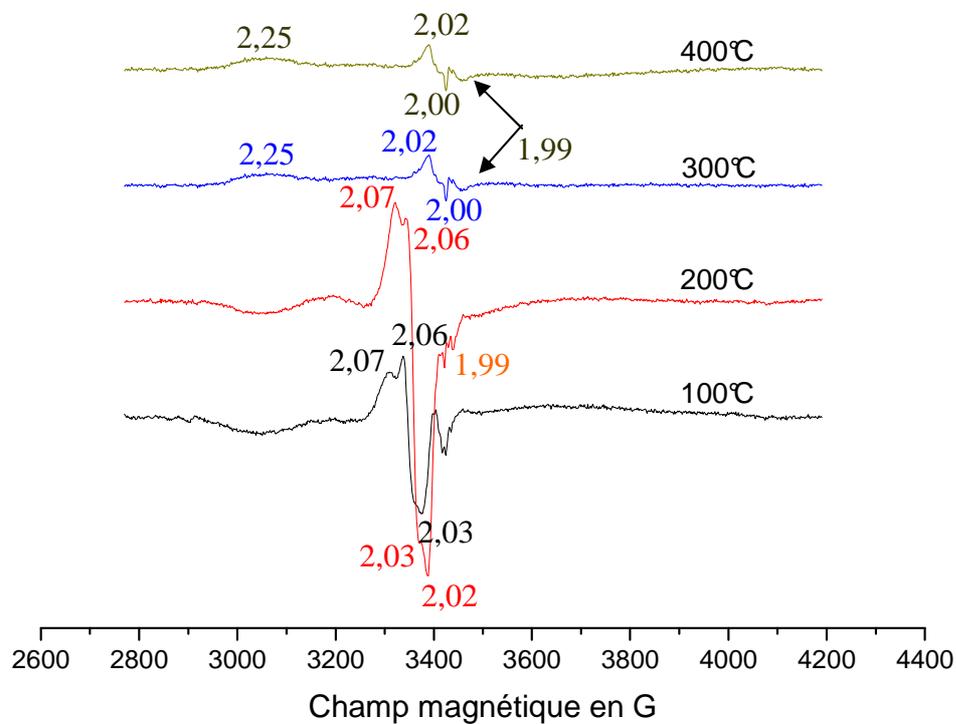


Figure 4.44 : Spectres RPE enregistrés à 110 K pour le catalyseur de référence Ref17NiW0,36 sulfuré à différentes températures

Dans les deux séries de spectres, les signaux sont très voisins. Parmi ceux-ci, le seul signal potentiellement attribuable à du tungstène à l'état d'oxydation 5+ est le très faible signal observé à $g = 1,99$.

V.4.2. Spectres à 4 K

Afin de valider ou non l'éventuelle présence d'espèces W^{5+} , nous avons enregistré les spectres à 4 K pour les échantillons HPC et RefNiW sulfurés à 200°C (figure 4.45) température de traitement à laquelle le signal présentant un facteur g égal à 1,99 est le plus intense. En effet, du fait de la forte constante de couplage spin orbite et du faible temps de relaxation des éléments 5d comme le tungstène, le signal RPE est beaucoup plus intense à très basse température.

La modification des conditions d'enregistrement du signal RPE peut entraîner de petites fluctuations des valeurs de facteur g . Toutefois, nous n'observons aucun signal à $g < 2$, ce qui indique l'absence d'un signal du tungstène 5+. Il est toujours possible que le tungstène 5+ se réoxyde. Il est cependant nettement plus probable que dans nos solides sulfurés le tungstène soit sous forme W^{6+} .

Les signaux observés à $g > 2$ sont probablement attribuables à du nickel dans un environnement paramagnétique.

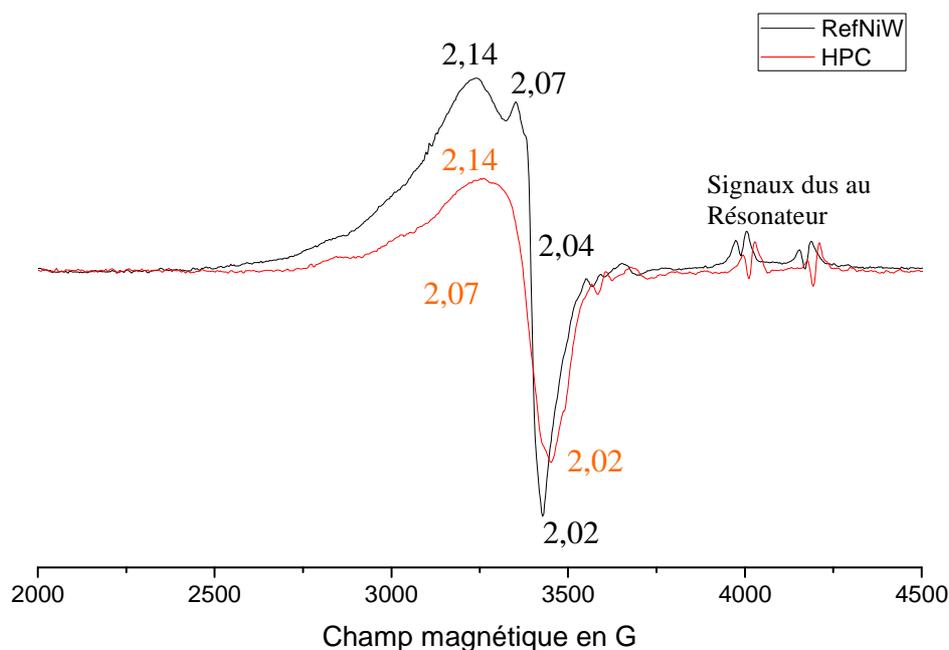


Figure 4.45 : Spectres RPE enregistrés à 4 K pour les catalyseurs 17NiSiW11 (en rouge) et Ref17NiW0,36 (en noir) sulfurés à 200°C

Le tableau 4.12 regroupe les données de la littérature concernant l'étude des ions Ni^{1+} et Ni^{2+} par RPE [42-46]. Les signaux de g supérieur à 2 observés à 4 K correspondent au signal d'un ion Ni^{2+} [46]. Des paramètres RPE voisins de 2 sont également revendiqués pour l'ion Ni^{1+} qui pourrait correspondre à un ion Ni^{2+} réduit lors de la sulfuration. Cependant la valeur élevée de g à 2,75 pour le Ni^{1+} sur SiO_2 n'est pas en faveur de cette espèce dans notre cas.

Ni^{1+}	$g_{ }$	g_{\perp}	Référence
Ni^{1+} sur SiO_2	2,75	2,1	[42]
Ni^{1+} sur zéolithe Ca-X	2,02	2,4	[43]
Ni^{1+} sur MCM-22	2,49	2,11	[44]
Ni^{1+} sur MCM-41	Non observé	2,09	[45]
Ni^{2+}	g		Référence
$\text{NiSiF}_6, 6\text{H}_2\text{O}$	2,30		[46]
$\text{K}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	2,25		
$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	2,25		

Tableau 4.12 : Valeurs des paramètres RPE de l'ion Ni^{1+} et Ni^{2+} d'après la littérature

V.4.3. Conclusion

Lors du suivi de la sulfuration par XPS, nous avons mis en évidence la présence d'une phase particulière, dont la concentration est majoritaire à 200°C, phase attribuée à une espèce oxysulfure WO_xS_y . L'étude de la genèse par spectroscopie Raman est en accord avec la présence d'une phase oxysulfure résultant d'une sulfuration incomplète jusqu'à au moins 200°C. La spectroscopie RPE indique que le tungstène n'est pas sous forme W^{5+} dans la phase WO_xS_y mais sous forme W^{6+} . Les signaux observés par RPE, à 200°C correspondent à une espèce Ni^{2+} particulière puisque ce signal diminue à plus haute température de traitement. Il pourrait s'agir d'un nickel en interaction avec la phase oxysulfure. Cette phase se sulfurant à plus haute température pour donner lieu à la phase NiWS conduirait à la disparition du signal du Ni^{2+} au-delà de 200°C.

V.5. Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'étude de la genèse des phases actives montrent une forte influence de la température sur la sulfuration du tungstène et du nickel et ont permis de mettre en évidence les différences de sulfurabilité du tungstène et du nickel dans le catalyseur HPC et sa référence, principalement vues par XPS.

Entre 20 et 200°C, la proportion de WS_2 est très faible (moins de 10 %) pour les deux types de précurseurs. A partir de 300°C, la phase WS_2 est majoritaire et continue à croître pour le catalyseur 17NiSiW11-S400. Pour une température de sulfuration de 400°C, la sulfuration du tungstène reste incomplète : on se trouve en présence d'oxyde, comme rapporté dans la littérature [12].

La proportion de phase mixte est inexistante pour les faibles températures (20 et 100°C). Au-delà de 200°C, la proportion de phase NiWS est majoritaire et continue à croître très légèrement jusque 400°C.

La sulfuration du catalyseur 17NiSiW11 est plus poussée que celle du catalyseur conventionnelle, avec près de 77 % de tungstène sous forme WS_2 et 42 % de nickel engagé dans la phase NiWS structurée en feuillets de 21 Å environ. Quant au catalyseur conventionnel, la température de sulfuration optimale est comprise entre 300 et 400°C, avec 49 % de tungstène sous forme WS_2 et 37 % de nickel sous forme NiWS structurée en feuillets de 17 Å.

La spectroscopie Raman est la seule technique qui suggère la présence potentielle d'une phase WS_3 , qui serait un intermédiaire de sulfuration plus poussée que la phase oxysulfure. Cette phase WS_3 persisterait même à des températures de sulfuration de 400°C.

L'étude menée par RPE, corrélée aux résultats XPS et Raman, est en faveur de l'existence d'une espèce Ni^{2+} particulière que nous avons associée à la phase oxysulfure. Cette entité constituerait un intermédiaire de sulfuration (en quantité élevée à 200°C) qui pourrait conduire à sulfuration complète à la phase NiWS.

VI. Conclusion générale

Ce chapitre a été consacré à l'étude des phases actives de deux séries de catalyseurs NiW préparés à base d'HPC et de manière conventionnelle. Ces phases actives, après sulfuration à 350°C, et leur genèse, ont été caractérisées parallèlement par de nombreuses techniques physico-chimiques telles l'XPS, l'IR du CO, l'HRTEM. Les tests catalytiques en hydrogénation du toluène ont permis d'évaluer les performances catalytiques des deux systèmes.

L'XPS est sans aucun doute la technique clé de cette méthodologie de caractérisation. En effet, l'analyse des catalyseurs par XPS a permis, d'une part de déterminer la nature des espèces présentes à la surface des échantillons et, d'autre part, de quantifier chacune de ces espèces. La sulfuration des différents précurseurs conduit à la formation d'une phase sulfure mixte de type NiWS accompagnée des phases WS₂, NiS et d'une phase oxysulfure WO_xS_y. Quel que soit le rapport Ni/W, environ 55 % du tungstène présent sur les deux séries d'échantillons est sulfuré en WS₂. En ce qui concerne la proportion de nickel engagé au sein de la phase mixte NiWS, elle augmente avec la teneur en nickel et elle est plus importante pour les catalyseurs HPC dont le rapport Ni/W est compris entre 0,25 et 0,36, excepté pour le catalyseur NiPW11Ni dont nous avons déjà souligné le comportement particulier.

L'adsorption de CO a permis d'identifier les phases présentes sur les échantillons après sulfuration et de confronter les résultats à ceux obtenus par XPS. La faible résolution des spectres IR obtenus sur les deux séries de catalyseurs n'a pas permis une exploitation quantitative précise limitant de ce fait les informations obtenues par cette technique. L'intégration du massif global comprenant les phases NiS, NiWS et WS₂ a permis de mettre en évidence une augmentation de la quantité totale de phase sulfure pour un rapport Ni/W compris entre 0,125 et 0,36. Au-delà, la quantité diminue. La quantité de phase sulfure est plus importante pour les catalyseurs HPC, excepté pour le catalyseur NiPW11Ni. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par XPS.

L'HRTEM a été utilisée pour visualiser la répartition des phases sulfures sur le support. Nous avons ainsi déterminé la morphologie de la phase WS₂. Quel que soit le rapport Ni/W, la sulfuration standard des différents précurseurs oxydes, à 350°C, par le mélange H₂S/H₂ à 15 % volumique en H₂S, à pression atmosphérique, conduit à la formation d'une

phase WS_2 structurée sous forme de feuillets de longueur moyenne inférieure à 20 Å avec un empilement moyen de 1,5.

Les tests en hydrogénation du toluène ont été effectués afin de déterminer l'activité des catalyseurs en fonction du rapport Ni/W. Les catalyseurs conventionnels pour des rapports Ni/W compris entre 0,125 et 0,25, voient leur activité augmenter avec la teneur en phase NiWS. Au-delà du rapport Ni/W de 0,36, l'activité chute. Pour ces catalyseurs, le rapport Ni/W optimal est autour de 0,25. Dans le cas des catalyseurs préparés via les HPC, le rapport Ni/W optimal est de 0,36. Le catalyseur NiSiW11 est le plus performant, il possède le meilleur taux de promotion pour un rapport Ni/W optimal.

De plus, les corrélations observées entre les résultats XPS, IR et l'activité catalytique, en particulier pour les catalyseurs conventionnels, permettent de proposer un modèle de phase active pour lequel à forte teneur en nickel, le nickel sulfuré viendrait bloquer une partie des sites actifs NiWS.

L'étude de la sulfurabilité des précurseurs oxydes préparés à partir du catalyseur le plus performant NiSiW11 et de sa référence, en faisant varier la température de sulfuration en présence d'un mélange H_2S/H_2 , a permis d'obtenir des informations concernant la genèse de la phase sulfure, c'est-à-dire la nature des espèces de surface et l'évolution de leurs proportions en fonction de la température. Concernant le mécanisme de sulfuration du tungstène, nous avons mis en évidence que la phase oxyde des précurseurs initiaux se transforme en deux phases différentes : une phase sulfure WS_2 et une phase oxysulfure. Le tungstène commence à se sulfurer dès 200°C en faible proportion. La sulfuration est plus efficace dès 300°C. Le taux de sulfuration à 400°C est plus important pour le catalyseur NiSiW11 avec 77 % de WS_2 contre 49 % pour le catalyseur de référence. Concernant la sulfurabilité du nickel, les résultats obtenus ont mis en évidence que le nickel se sulfure dès la température ambiante en une phase NiS. La phase mixte apparaît dès 200°C et évolue jusque 400°C. Pour les deux types de précurseurs, le nickel et le tungstène ne se sulfurent donc pas simultanément.

L'utilisation des hétéropolycomposés, qui possèdent des atomes de tungstène et de nickel dans la même entité cristalline, pour la préparation des catalyseurs d'hydrocraquage permet d'obtenir des solides plus performants (NiSiW11) dont le rapport Ni/W est égal à

0,36. Ces solides possèdent une proportion de phase NiWS plus importante, qui coexiste cependant avec une phase NiS. Cette quantité de phase NiWS ne semble pas être l'unique critère à prendre en compte dans l'évaluation de la performance des catalyseurs. L'accessibilité aux sites actifs doit être considérée et pourrait être bloquée par la phase NiS, en particulier dans le cas des catalyseurs conventionnels. Le rôle bénéfique des hétéropolycomposés semble donc lié à la formation d'une plus grande quantité de phase NiWS tout en préservant l'accessibilité des sites au cours de la réaction catalytique.

Références bibliographiques du Chapitre 4

- [1] Sun M., Burgi T., Cattaneo R., Van Langeveld D., Prins R. ; J. Catal. 201, 258-269, 2001
- [2] Reinhoudt H.R., Crezee E., Van Langeveld A.D., Kooyman P.J., Van Veen J.A.R., Moulijn J.A. ; J. Catal. 196, 315-329, 2000
- [3] Eliche-Quesada D., Mérida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Busca G., Finocchio E., Jiménez-Lopez A. ; J. Catal. 220, 457-467, 2003
- [4] Kim C.H., Yoon W.L., Lee I.C., Woo S.I. ; Applied Catal. A : General 144, 159-175, 1996
- [5] Zuo D., Li D., Nie H., Shi Y., Lacroix M., Vrinat M. ; J. Molecular Catal. A : Chem. 211, 179-189, 2004
- [6] Palcheva R., Spojakina A., Tyuliev G., Jiratova K., Petrov L. ; Kinetics and Catalysis, 48(6), 847-852, 2007
- [7] Kishan G., Coulier L., De Beer V.H.J., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; J. Catal. 196, 180-189, 2000
- [8] Coulier L., Kishan G., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; J. Phys. Chem. B, 106, 5897-5906, 2002
- [9] Benitez A., Ramirez J., Fierro J.L.G., Lopez Agudo A. ; Applied Catal. A : General 144, 343-364, 1996
- [10] Breyse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R., Gachet C., Lacroix M., Leclercq C., De Mourgues L., Portefaix J.L., Vrinat M., Houari M., Grimblot J., Kasztelan S., Bonnelle J.P., Housni S., Bachelier J., Duchet J.C. ; Catal. Today, 4, 39-55, 1988
- [11] Pawelec B., Mariscal R., Fierro J.L.G., Greenwood A., Vasudevan P.T. ; Appl. Catal., 206, 295, 2001
- [12] Van der Meer Y., Hensen E. J. M., Van Veen J. A. R., Van der Kraan A.M. ; Journal of Catalysis 228, 433-446, 2004
- [13] Kelly S.D., Yang N., Mickelson G.E., Greenlay N., Karapetrova E., Sinkler W., Bare S.R. ; Journal of Catalysis, 263, 16-33, 2009
- [14] Prins R., Nicosia D., Sun M. ; Catalysis Today 86, 173-189, 2003
- [15] Hensen E.J.M., Van der Meer Y., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; Applied Catal. A : General 322, 16-32, 2007
- [16] Mangnus P.J., Bos A., Moulijn J.A. ; J. Catal., 146, 437, 1994

- [17] Eltzner W., Breyse M., Lacroix M., Vrinat M. ; Polyhedron 5 (1-2), 203, 1986
- [18] Guichard B., Roy-Auberger M., Devers E., Legens C., Raybaud P. ; Cata. Today, 130, 97-108, 2008
- [19] Gandubert A., Legens C., Guillaume D., Rebours S., Payen E. ; Oil Gas Sci. Technol., Rev. IFP 62, 1, 79-89, 2007
- [20] Echard M. ; Thèse, Université de Caen, 2001
- [21] Weber Th., Muijsers J.C., Van Wolput J.H.M.C., Verhagen C.P.J., Niemantsverdriet J.W. ; J. Phys. Chem., 100, 14144-14150, 1996
- [22] Crépeau G., Montouillout V., Vimont A., Mariey L., Cseri T., Maugé F. ; J. Phys. Chem. B, 110, 15172-15185, 2006
- [23] Rapport IFP, Lemaitre L., Quoineaud A.A.
- [24] Crépeau G., Thèse de doctorat, Université de Caen, 2002
- [25] Zuo D., Maugé F., Nie H., Vrinat M., Shi Y., Lacroix M., Dadong L. ; Cuihua Xuebao, 25(5), 377-383, 2004
- [26] Duchet J.C., Lavalley J.C., Housni S., Ouafi D., Bachelier J., Lakhdar M., Mennour A., Cornet D. ; Catalysis Today, 4, 71, 1988
- [27] Reinhoudt H.R., Van Langeveld A.D., Kooyman P.J. ; J. Catal., 179, 443, 1998
- [28] Ramirez J., Castillo P., Benitez A., Vazquez A., Acosta D., Lopez-Agudo A. ; J. Catal. 158, 181-192, 1996
- [29] Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. ; Fuel 82, 633-639, 2003
- [30] Ramirez J., Gutiérrez-Alejandre A. ; J. Catal. 170, 108-122, 1997
- [31] Ramirez J., Gutiérrez-Alejandre A. ; Catal. Today 43, 122-133, 1998
- [32] Vissenberg M.J., Van Der Meer Y., Hensen E.J.M., De Beer V.H.J., Van Der Kraan A.M., Van Santen R.A., Van Veen J.A.R. ; J. Catal. 198, 151-163, 2001
- [33] Sun M., Kooyman P.J., Prins R. ; J. Catal. 206, 368-375, 2002
- [34] Benitez A., Ramirez J., Vazquez A., Acosta D., Lopez-Agudo A. ; Applied Catal. A : General 133, 103-119, 1995
- [35] Vrinat M., Breyse M., Geantet C., Ramirez J., Massoth F. ; Catal. Lett. 26, 25-35, 1994
- [36] Payen E., Kasztelan S., Grimblot J., Bonnelle J.P. ; Catal. Today, 4, 57, 1988
- [37] Diemman E., Muller A. ; Coord. Chem. Rev., 10, 79, 1973
- [38] Schirmer O.F., Salje E. ; Solid State Commun., 33, 333, 1980
- [39] Grunert W., Morke W., Feldhaus R., Anders K. ; J. Catal., 117, 485, 1989
- [40] Punnoose A., Seehra M.S. ; Catalysis Letters, 78, 157-160, 2002

- [41] Sanchez C., Livage J., Launay J.P., Fournier M. ; J. Am. Chem. Soc., 105(23), 6817-6823, 1983
- [42] Bonneviot L., Olivier D., Che M. ; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 952-953, 1982
- [43] Kermarec M., Olivier D., Richard M., Che M., Bozon-Verduraz F. ; J. Phys. Chem., 86, 15, 2818-2827, 1982
- [44] Prakash A.M., Kevan L. ; J. Phys. Chem., 100, 19587-19594, 1996
- [45] Chang Z., Zhu Z., Kevan L. ; J. Phys. Chem. B, 103, 9442-9449, 1999
- [46] Pake G.E. ; Paramagnetic Resonance, Edition W.A. Benjamin, New York, 1962

Chapitre 5 : Perspectives pour de meilleures performances catalytiques : ajout de nickel

Le chapitre précédent a montré que l'utilisation des hétéropolycomposés permet d'améliorer les performances catalytiques du système NiW supporté. En particulier, parmi les catalyseurs à base d'HPC et les catalyseurs de référence étudiés, le catalyseur NiSiW11 de rapport Ni/W=0,36 possède l'activité la plus élevée en hydrogénation du toluène. Ce rapport Ni/W de 0,36 est le rapport maximum qui peut être atteint en utilisant le sel de nickel d'une entité hétéropolytungstate puisque ce rapport est imposé, pour tous les catalyseurs à base d'HPC, par la stœchiométrie du sel initial. Nous avons cherché ici à augmenter l'effet promoteur du nickel en élevant le rapport Ni/W des catalyseurs à base d'HPC par ajout de nitrate de nickel qui présente une solubilité élevée et qui est un réactif utilisé classiquement pour introduire du nickel dans la solution d'imprégnation. Il a semblé intéressant d'effectuer une étude complète sur l'ajout de nickel dans les différents catalyseurs à base d'HPC. Cette étude passe par la caractérisation de la phase oxyde et par les tests d'activité mis en relation avec l'analyse de la phase sulfure.

I. Préparation des précurseurs oxydes

Des solutions à base d'hétéropolycomposés, auxquelles nous avons ajouté du nitrate de nickel, ont été préparées. Pour les solutions de NiPW12, NiSiW12 et NiH2W12, nous avons fait varier le rapport Ni/W jusqu'à atteindre, dans un premier temps, le même rapport que celui du catalyseur le plus performant NiSiW11, soit Ni/W=0,36, puis ensuite jusqu'au rapport Ni/W=0,5. Pour les solutions NiPW11Ni et NiSiW11, nous avons fait varier le rapport initial de 0,36 jusqu'à 0,5. Ces solutions ont ensuite servi à imprégner le support Si90Al10 afin de préparer des catalyseurs dont les rapports Ni/W varient entre 0,36 et 0,5. La teneur en tungstène visée est de 12 % WO₃ pour l'ensemble des solides. Le bilan des différentes solutions préparées est résumé dans le tableau 5.1.

L'ajout de nitrate de nickel abaisse légèrement le pH de la solution d'imprégnation puisque l'ion hexa-aqua nickel Ni(H₂O)₆²⁺ est un cation légèrement acide. Toutefois la baisse de pH est attendue suffisamment faible pour conserver les structures hétéropolyanioniques utilisées.

Echantillon	Rapport atomique initial Ni/W	pH de la solution initial	Solutions modifiées par ajout de nitrate de nickel			
			Rapport Ni/W	pH de la solution	Rapport Ni/W	pH de la solution
NiPW12	0,125	1,2	0,36	0,9	0,5	0,8
NiSiW12	0,17	3,6	0,36	3	0,5	2,9
NiH2W12	0,25	4,2	0,36	3,9	0,5	3,7
NiPW11Ni	0,36	2,6	/	/	0,5	2,3
NiSiW11	0,36	6,1	/	/	0,5	5,8

Tableau 5.1 : Caractéristiques des solutions d'imprégnation préparées à rapport Ni/W égal à 0,36 ou 0,5, à isoteneur en WO_3 (12 %)

Le tableau 5.2 présente les différents précurseurs oxydes préparés, avec les teneurs en tungstène et en nickel déterminées par spectroscopie d'émission atomique par plasma. La nomenclature adoptée reprend la nature du précurseur. Par exemple $Ni_xSiW_{12} + Ni(NO_3)_2$ où x représente le rapport atomique Ni/W après ajout. Le nom de ce dernier est suivi de la lettre SI, S ou C. La signification de cette notation est la même que précédemment.

Echantillon	%W	%Ni	% WO_3	Rapport Ni/W (at./at.)	Rapport Ni/W th. (at./at.)
$Ni_{0,36}SiW_{12} + Ni(NO_3)_2-C$	7,2	0,75	9,1	0,32	0,36
$Ni_{0,5}SiW_{12} + Ni(NO_3)_2-C$	8	1,19	10,1	0,46	0,5
$Ni_{0,36}H_2W_{12} + Ni(NO_3)_2-C$	7,8	0,85	10	0,34	0,36
$Ni_{0,5}H_2W_{12} + Ni(NO_3)_2-C$	6	1,12	7,6	0,58	0,5
$Ni_{0,5}SiW_{11} + Ni(NO_3)_2-C$	5,6	1,21	7,1	0,67	0,5
$Ni_{0,5}PW_{11}Ni + Ni(NO_3)_2-C$	7,8	1,13	9,8	0,45	0,5

Tableau 5.2 : Résultats de l'analyse élémentaire pour les précurseurs oxydes à base d'HPC

Comme pour les précurseurs oxydes étudiés au Chapitre 3, on constate que l'imprégnation des solutions sur Si90Al10 conduit à des solides pour lesquels les valeurs de rapport Ni/W sont proches de celles attendues bien que les teneurs en éléments métalliques

sont inférieures aux teneurs cherchées. Comme pour les catalyseurs précédents, l'imprégnation des grains de silice-alumine est vraisemblablement réalisée de manière hétérogène. Cependant, on a montré que pour plusieurs lots différents d'un même précurseur, la teneur moyenne en WO_3 correspondait à la teneur visée. Ceci permet de considérer que lors de la prise d'essai utilisée pour les tests la teneur en WO_3 est bien celle attendue.

Par ailleurs, l'ensemble des précurseurs oxydes ne présente qu'une faible teneur en azote (<0,1 %) provenant des ions nitrate NO_3^- , qui sont majoritairement éliminés après calcination à 500°C .

II. Caractérisation de la phase oxyde par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de suivre l'évolution des différentes espèces présentes, au cours des différentes étapes de préparation du précurseur oxyde.

II.1. Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin

II.1.1. $\text{NiPW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Lors de l'ajout de nitrate de nickel à la solution contenant l'ion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, une précipitation se produit. Le précipité et la solution surnageante ont été étudiés par spectroscopie Raman (figure 5.1). Le spectre de la solution surnageante présente des bandes à 1011 , 993 et 976 cm^{-1} caractéristiques de l'hétéropolyanion $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. La raie supplémentaire à 1047 cm^{-1} est attribuée aux ions nitrate. Le spectre du précipité isolé est très proche de celui de la solution surnageante, la raie à 976 cm^{-1} apparaissant comme un épaulement sur le spectre b.

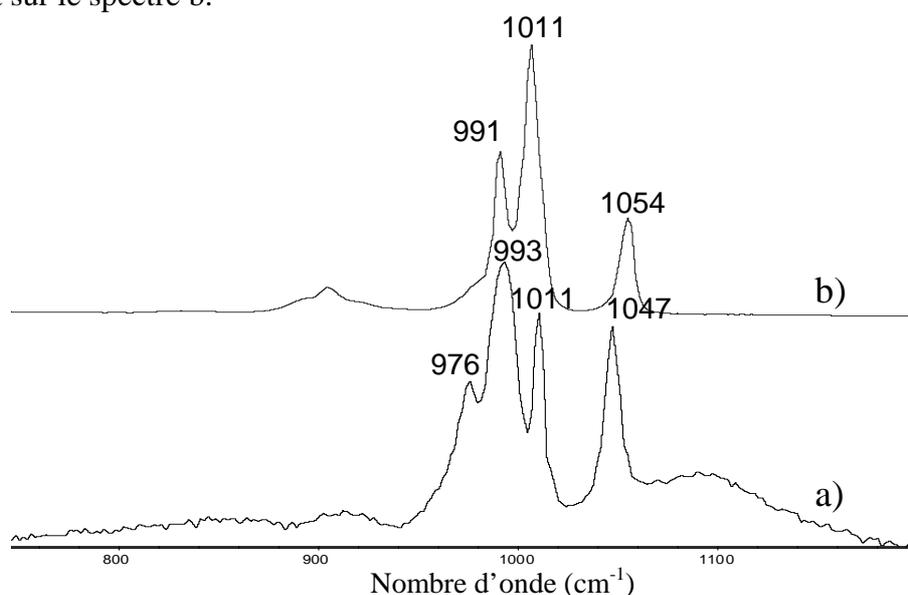


Figure 5.1 : a) Solution surnageante et b) Précipité recueilli

Nous avons déjà signalé que le sel de nickel de l'HPA $PW_{12}O_{40}^{3-}$ était le sel de nickel le moins soluble parmi ceux présentés au Chapitre 2. La faible solubilité de ce sel imposait ainsi une teneur limite en WO_3 de 12 % sur le catalyseur. L'ajout de nitrate de nickel provoque donc par effet d'ion commun la précipitation de ce sel à partir d'une solution où la quantité d'espèces dissoutes est déjà maximale. Il n'est donc pas possible de préparer un précurseur oxyde NiPW12 plus chargé en nickel par cette méthode, du moins à la teneur choisie de 12 % en WO_3 . Il faut noter que cette solution est la seule pour laquelle nous avons rencontré ce problème de précipitation.

II.1.2. NiSiW12 + Ni(NO₃)₂

La figure 5.2 présente les spectres Raman du précurseur préparé via l'HPC NiSiW12 et le nitrate de nickel.

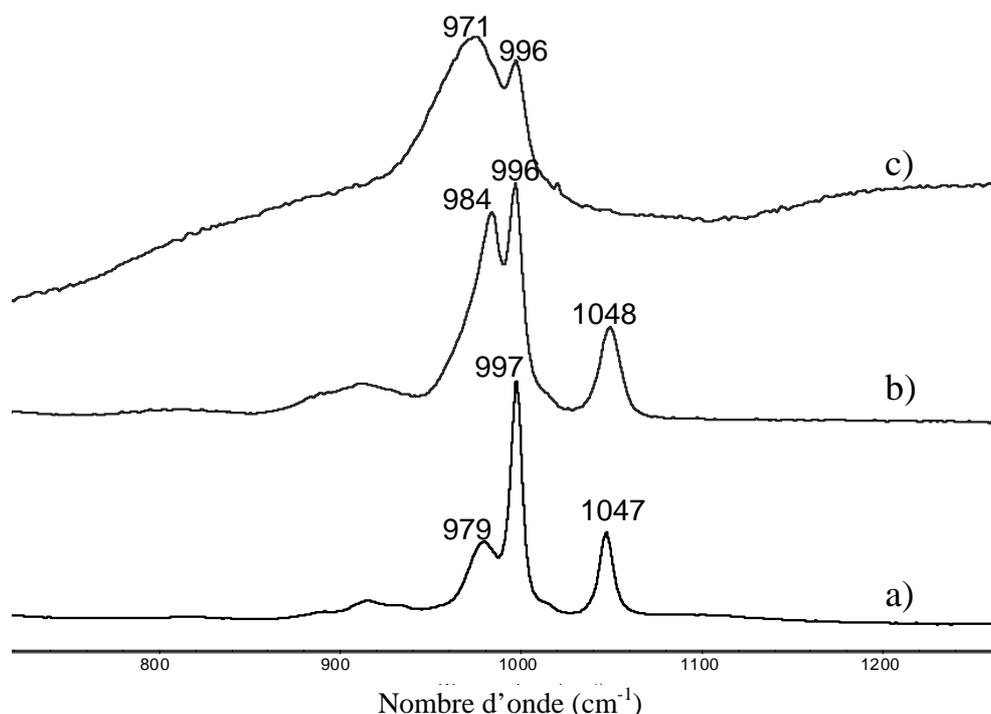


Figure 5.2 : Spectres Raman : a) Ni_{0,36}SiW12 + Ni(NO₃)₂-SI, b) Ni_{0,36}SiW12 + Ni(NO₃)₂-S et c) Ni_{0,36}SiW12 + Ni(NO₃)₂-C

Lors de l'analyse par spectroscopie Raman de la solution d'imprégnation, nous avons observé les raies caractéristiques de l'HPA $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ et la raie à 1047 cm^{-1} attribuée aux ions nitrate (spectre a). L'ajout de nitrate de nickel dans la solution de NiSiW12 n'induit donc pas la destruction de l'HPA.

L'examen du spectre Raman du précurseur à l'état séché, reporté figure 5.2b, indique que l'entité hétéropolyanionique est préservée sur le support.

Le précurseur calciné présente une bande à 971 cm^{-1} caractéristique d'un polytungstate et une bande à 996 cm^{-1} qui correspond à la bande la plus intense vs W-O_d de l'espèce $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ (spectre c). L'espèce $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ n'est préservée qu'en partie. La présence de nitrate de nickel dans la solution d'imprégnation influe sur la nature du solide obtenu après calcination. En effet, en absence de nitrate de nickel, le précurseur calciné NiSiW12 (cf. Chapitre 3) ne présente que les bandes caractéristiques du polyanion $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ à 996 et 981 cm^{-1} , sans qu'aucune espèce polytungstate ne soit observée.

Pour la solution Ni0,5SiW12 + Ni(NO₃)₂ de plus forte teneur en nickel, l'évolution de l'entité sur le support est similaire à celle présentée sur la figure 5.2.

II.1.3. NiH2W12 + Ni(NO₃)₂

Les spectres Raman de la figure 5.3 présentent l'évolution de l'entité $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ après les étapes de séchage et de calcination.

Le spectre Raman de la solution NiH2W12 + Ni(NO₃)₂ est identique à celui d'une solution de NiH2W12 non modifiée (sans ajout de Ni(NO₃)₂), avec une raie supplémentaire à 1047 cm^{-1} attribuée aux ions nitrate (spectre a).

Le précurseur séché, après imprégnation de cette solution sur le support, présente un spectre Raman d'allure similaire bien que moins bien résolu (spectre b). L'espèce est donc préservée après séchage à 90°C .

A l'état calciné, il se forme un polytungstate caractérisé par une bande large à 969 cm^{-1} (spectre c).

A plus forte teneur en nickel, pour atteindre le rapport Ni/W=0,5, les spectres Raman de la solution d'imprégnation Ni0,5H2W12 + Ni(NO₃)₂-SI et des précurseurs oxydes correspondants sont identiques à ceux présentés figure 5.3.

L'ajout de nitrate de nickel dans la solution d'imprégnation n'a pas d'effet sur la nature du précurseur oxyde obtenu après calcination.

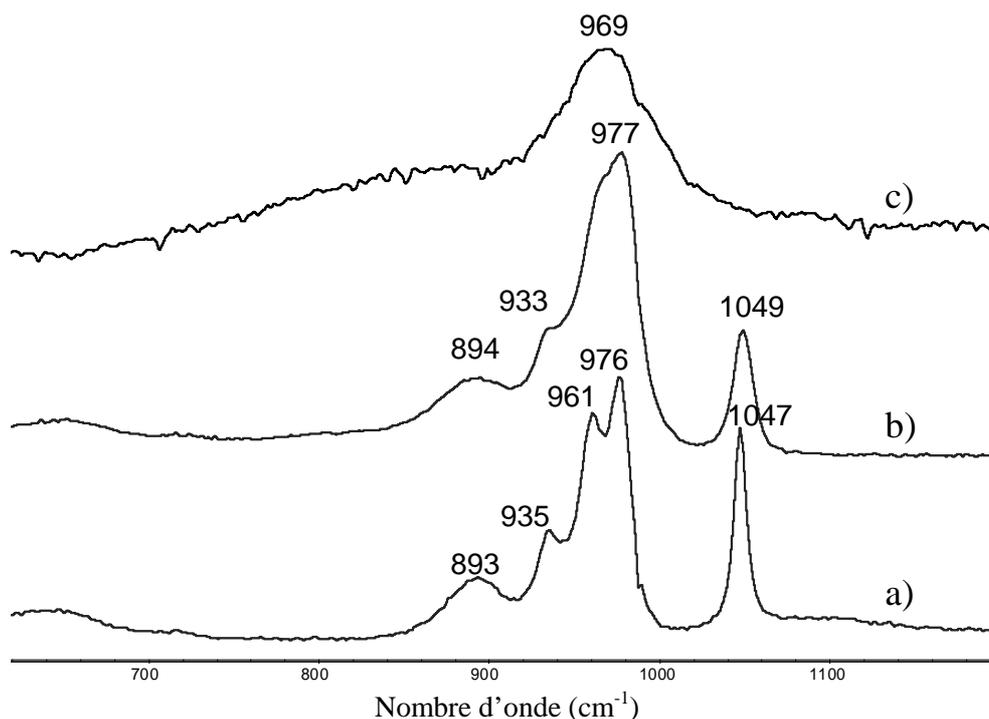


Figure 5.3 : Spectres Raman : a) Ni_{0,36}H₂W₁₂ + Ni(NO₃)₂-SI, b) Ni_{0,36}H₂W₁₂ + Ni(NO₃)₂-S et c) Ni_{0,36}H₂W₁₂ + Ni(NO₃)₂-C

II.2. Précurseurs oxydes à base d'HPA à structure de type Keggin lacunaire et substituée

II.2.1. NiSiW11 + Ni(NO₃)₂

Le spectre Raman de la solution obtenue par ajout de nitrate de nickel à la solution de l'HPC NiSiW11 est présenté figure 5.4 (spectre a). On observe une raie intense à 971 cm⁻¹ caractéristique de l'HPA SiW₁₁O₃₉⁸⁻, la raie à 1047 cm⁻¹ correspond aux ions nitrate. L'épaule à 996 cm⁻¹ correspond à une faible quantité d'HPA SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Cette espèce était également observée dans les solutions avant ajout de nitrate de nickel.

Comme il a été rapporté dans le Chapitre 3, à l'état séché la bande à 971 cm⁻¹ est déplacée à 984 cm⁻¹ (spectre b). Ce déplacement peut être attribué à une interaction anion-anion [1]. En effet, la possible proximité des anions SiW₁₁O₃₉⁸⁻ dans le sel induirait de fortes interactions anion-anion menant à une augmentation des fréquences ν W-O_d.

Le précurseur calciné présente une bande large à 968 cm⁻¹ caractéristique d'un polytungstate (spectre c). La nature du précurseur calciné est différente de celle obtenue à partir de la solution d'HPC NiSiW11 non modifiée. En effet, pour cette dernière, en plus de la bande d'un polytungstate, une bande nette à 996 cm⁻¹ caractéristique du polyanion SiW₁₂O₄₀⁴⁻ initialement présent dans la solution d'imprégnation, était observée, ce qui n'est pas le cas ici.

La présence d'un excès de nickel influe donc sur la nature des espèces présentes sur le précurseur oxyde.

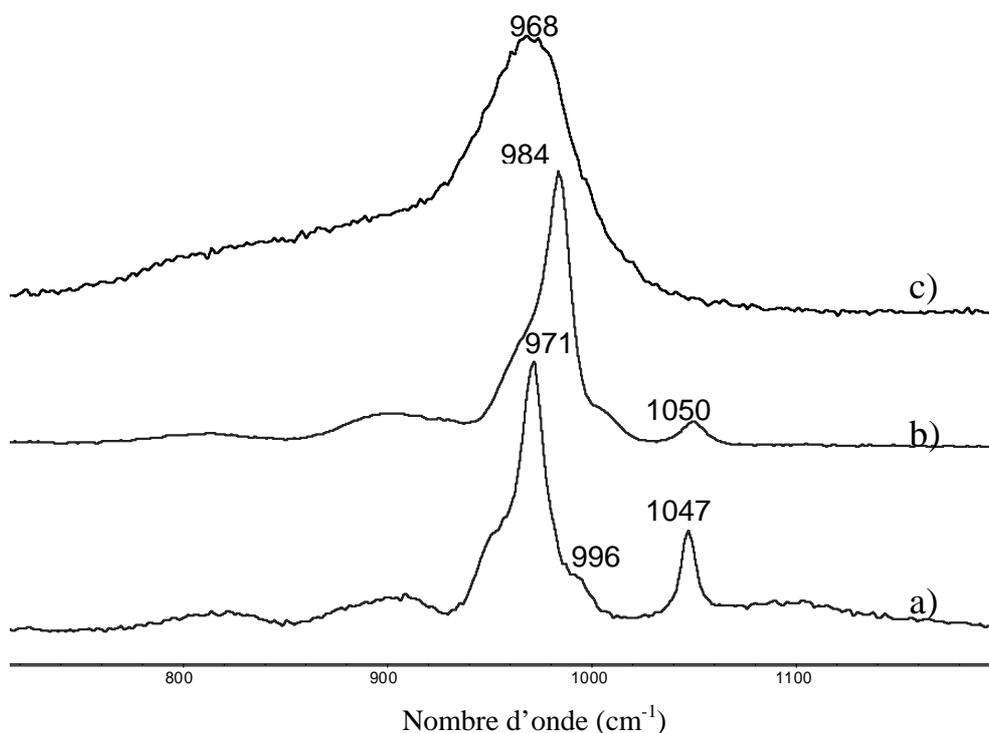


Figure 5.4 : Spectres Raman : a) Ni_{0,5}SiW₁₁ + Ni(NO₃)₂-SI, b) Ni_{0,5}SiW₁₁ + Ni(NO₃)₂-S et c) Ni_{0,5}SiW₁₁ + Ni(NO₃)₂-C

II.2.2. NiPW₁₁Ni + Ni(NO₃)₂

Les spectres Raman du précurseur oxyde préparé via la solution NiPW₁₁Ni additionnée de nitrate de nickel, pour un rapport Ni/W de 0,5 sont présentés figure 5.5.

Le spectre Raman de la solution de Ni_{0,5}PW₁₁Ni + Ni(NO₃)₂ est identique à celui d'une solution de NiPW₁₁Ni non modifiée, avec une raie supplémentaire à 1047 cm⁻¹ attribuée aux ions nitrate (spectre a).

La comparaison des spectres a et b montre, qu'à l'état séché, le précurseur est préservé sur le support (spectre b).

A l'état calciné, comme dans le cas du précurseur à base de NiPW₁₁Ni non modifié (cf. Chapitre 3), il se forme un polytungstate caractérisé par une bande large à 967 cm⁻¹ (spectre c). L'ajout de nitrate de nickel dans la solution d'imprégnation n'influe pas sur la nature de l'oxyde obtenu.

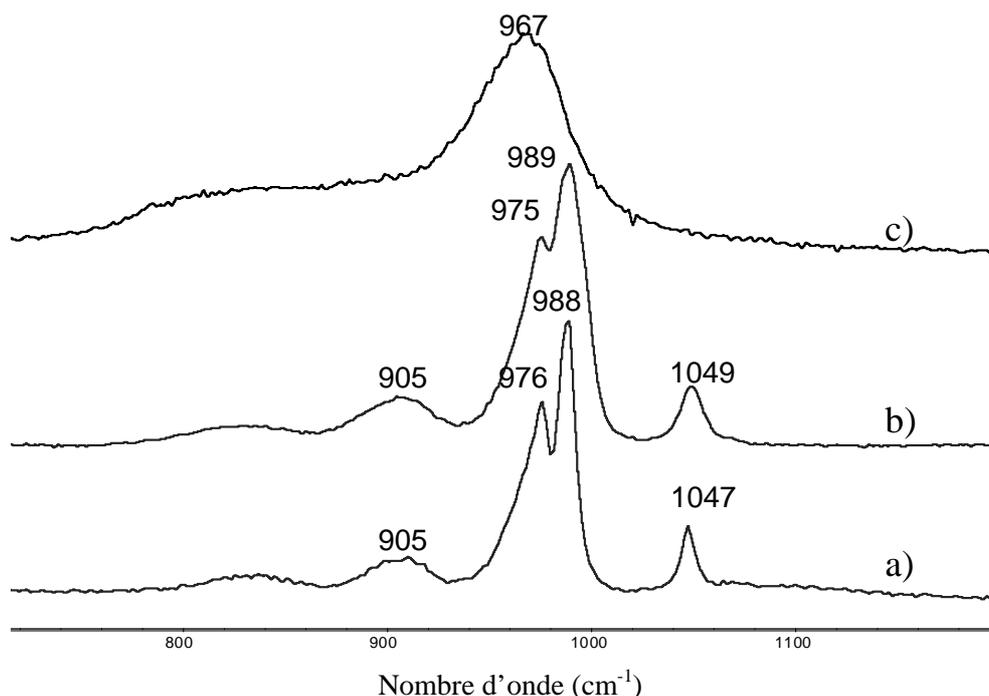


Figure 5.5 : Spectres Raman : a) Ni_{0,5}PW₁₁Ni + Ni(NO₃)₂-SI, b) Ni_{0,5}PW₁₁Ni + Ni(NO₃)₂-S et c) Ni_{0,5}PW₁₁Ni + Ni(NO₃)₂-C

II.3. Conclusion

La modification des solutions d'imprégnation par ajout de nitrate de nickel ne conduit pas à la destruction des HPC utilisés. Cependant, pour certains d'entre eux, en comparaison avec le précurseur oxyde non modifié, la nature du solide calciné paraît différente. Le tableau 5.3 récapitule les espèces observées à l'état calciné. Pour tous les précurseurs oxydes, nous avons observé une très large raie Raman s'étendant de 700 à 900 cm⁻¹ que nous avons attribuée à du WO₃ amorphe également présent dans les précurseurs non modifiés.

En conclusion, l'ajout de nitrate de nickel dans la solution d'imprégnation modifie la nature des solides calcinés à base de NiSiW₁₂ et NiSiW₁₁. Pour les autres solides oxydes, la présence de nitrate de nickel n'a pas d'influence et, après calcination, des espèces identiques sont observées.

Précurseurs	Rapport Ni/W	Nature du précurseur oxyde	Précurseurs modifiés par ajout de nitrate de nickel	Rapport Ni/W	Nature du précurseur oxyde
NiPW12	0,125	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe	NiPW12 + Ni(NO ₃) ₂	0,36 ou 0,5	/
NiSiW12	0,17	Conservé	NiSiW12 + Ni(NO ₃) ₂	0,36 ou 0,5	Mélange d'espèces : polytungstate + entité SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻ + WO ₃ amorphe
NiH2W12	0,25	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe	NiH2W12 + Ni(NO ₃) ₂	0,36 ou 0,5	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe
NiSiW11	0,36	Mélange d'espèces : polytungstate + entité SiW ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻ + WO ₃ amorphe	NiSiW11 + Ni(NO ₃) ₂	0,5	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe
NiPW11Ni	0,36	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe	NiPW11Ni + Ni(NO ₃) ₂	0,5	Détruit : polytungstate + WO ₃ amorphe

Tableau 5.3 : Espèces observées sur les précurseurs oxyde à l'état calciné

III. Tests d'hydrogénation du toluène

Les catalyseurs préparés par ajout de nitrate de nickel aux solutions d'HPC ont été testés en hydrogénation du toluène après calcination à 500°C sous oxygène et transfert à l'air. A titre de comparaison, nous avons reporté les données des catalyseurs à base d'HPC non modifiés. Les résultats obtenus pour chacun des solides sont rassemblés dans le tableau 5.4.

La figure 5.6 permet une comparaison des performances des catalyseurs dont la teneur en tungstène est de 12 % en WO₃, les rapports Ni/W variant de 0,17 à 0,5. Quel que soit le catalyseur considéré, un rapport Ni/W de 0,5 n'améliore pas les performances catalytiques. Toutes les activités diminuent du rapport Ni/W=0,36 à Ni/W=0,5. Le meilleur catalyseur, celui à base de NiSiW11, voit même son activité chuter lorsque la teneur en nickel augmente jusqu'au rapport Ni/W=0,5. Il semble donc inutile d'augmenter le rapport Ni/W au-delà de 0,36.

Comme rapporté précédemment, les catalyseurs de référence présentent une activité maximale pour un rapport Ni/W voisin de 0,25.

L'évolution de l'activité du catalyseur NiH2W12 est très proche de celle du catalyseur de référence avec une activité maximale pour un rapport Ni/W compris entre 0,25 et 0,36.

Le catalyseur modifié à base de l'HPC NiSiW12 atteint une activité maximale pour un rapport Ni/W égal à 0,36 et conduit à la meilleure activité.

On constate ainsi que le catalyseur préparé à partir de Ni_{0,36}SiW12 + Ni(NO₃)₂ est plus performant que le catalyseur NiSiW11, malgré la présence d'ions NO₃⁻ présents jusqu'à l'étape de séchage. On a constaté par spectroscopie Raman que la nature de la phase oxyde est comparable pour ces deux catalyseurs, c'est-à-dire une espèce polytungstate et l'entité SiW₁₂O₄₀⁴⁻. Cependant le catalyseur NiSiW12 ne peut être chargé à plus de 14 % en WO₃ alors que cette valeur atteint 17 % pour le catalyseur NiSiW11.

	Catalyseur	%WO ₃	Rapport Ni/W	Toluène converti en mol/molW/h
C	NiSiW12	12	0,17	1,47
D	Ref12NiW0,17	12	0,17	1,61
C1	NiSiW12 + Ni(NO ₃) ₂	12	0,36	2,31
C2	NiSiW12 + Ni(NO ₃) ₂	12	0,5	1,86
E	NiH2W12	12	0,25	1,91
F	Ref12NiW0,25	12	0,25	2,02
E1	NiH2W12 + Ni(NO ₃) ₂	12	0,36	1,95
E2	NiH2W12 + Ni(NO ₃) ₂	12	0,5	1,35
G	NiPW11Ni	12	0,36	1,93
G1	NiPW11Ni + Ni(NO ₃) ₂	12	0,5	1,54
H	NiSiW11	12	0,36	2,13
H1	NiSiW11 + Ni(NO ₃) ₂	12	0,5	1,10
I	Ref12NiW0,36	12	0,36	1,91
J	Ref12NiW0,5	12	0,5	1,43

Tableau 5.4 : Résultats des tests d'hydrogénation du toluène pour les catalyseurs à base d'HPC et préparés de manière conventionnelle, à isoteneur en WO₃ (12 %)

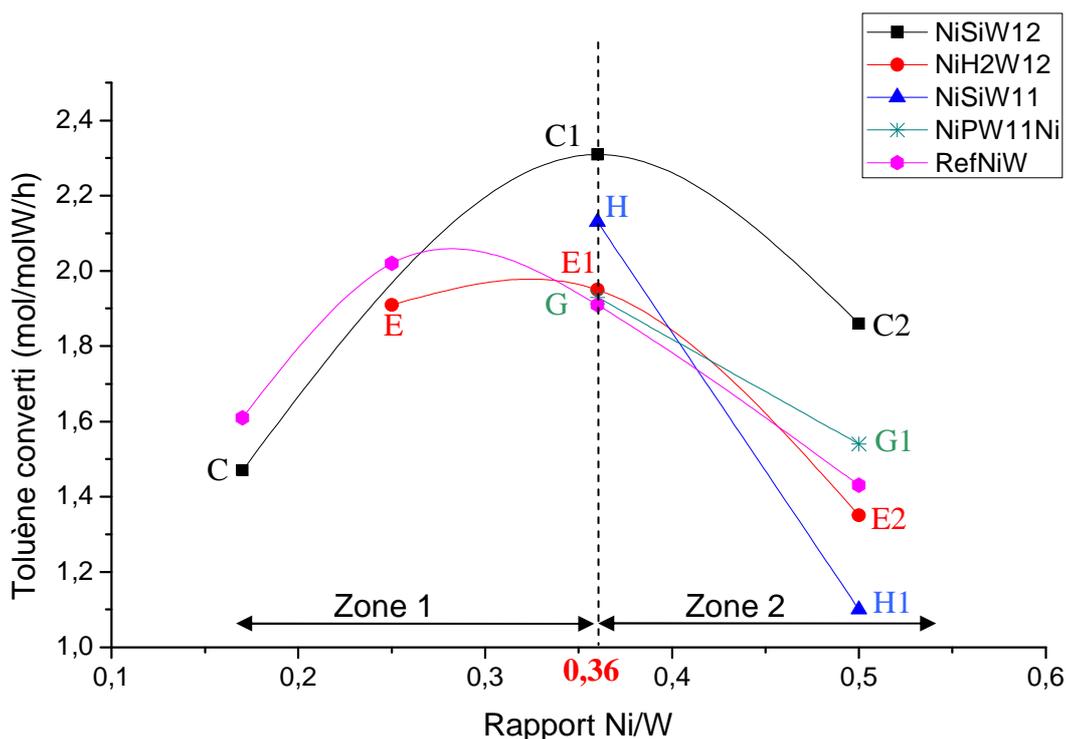


Figure 5.6 : Comparaison des résultats obtenus en hydrogénation du toluène pour les catalyseurs HPC et RefNiW, à isoteneur en WO_3 (12 %) et à rapport Ni/W variable

IV. Caractérisation de la phase sulfure

Cette partie regroupe les caractérisations effectuées par spectroscopie XPS et par microscopie HRTEM sur les catalyseurs sulfurés à base de NiSiW12 + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et de rapport Ni/W égal à 0,36 ou 0,5. Nous nous sommes intéressés à ce type de catalyseur modifié puisqu'il est le plus performant pour le rapport Ni/W de 0,36.

IV.1. Etude par XPS

Les analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X ont été réalisées à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide sur un spectromètre du type ESCALAB 220XL, afin de déterminer la nature de la phase active, le taux de sulfuration et le taux de promotion des catalyseurs. Nous nous sommes intéressés aux photopics W 4f et Ni 2p, après sulfuration.

Les catalyseurs ont été sulfurés pendant 2 heures sous flux $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % H_2S) à 350°C , avec une montée en température de $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, sous un débit de gaz de $6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

IV.1.1. Spectres W 4f

La figure 5.7 présente les spectres W 4f des catalyseurs modifiés NiSiW12 + Ni(NO₃)₂ pour Ni/W égal à 0,36 ou 0,5. Le signal est constitué d'un doublet W 4f_{7/2} et W 4f_{5/2} plus marqué pour le spectre a), dont les énergies de liaison sont mesurées respectivement à 32,6 eV et 34,7 eV caractéristiques du tungstène au degré d'oxydation +IV dans un environnement sulfure [2-11]. Les spectres des deux catalyseurs sont très proches.

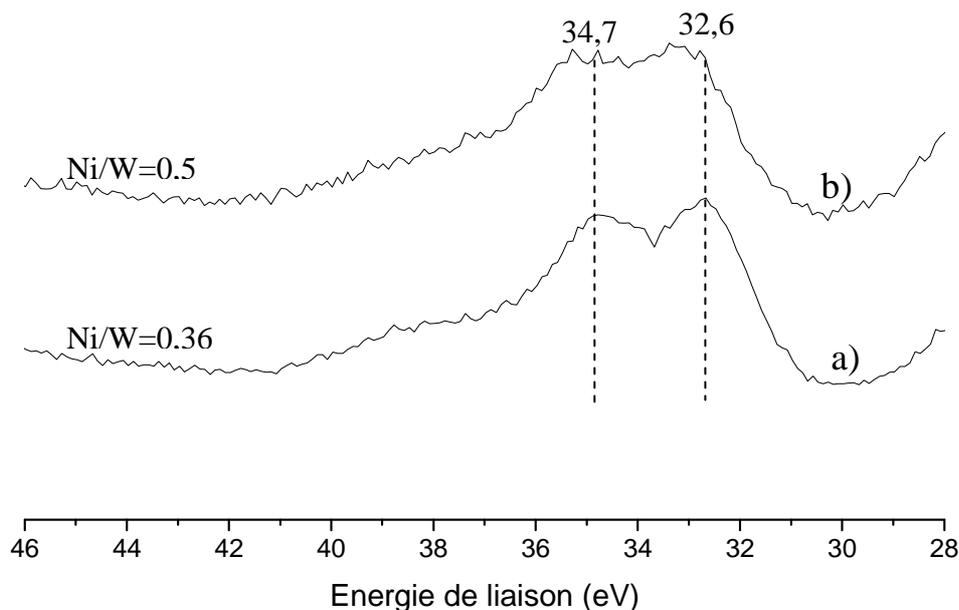


Figure 5.7 : Photocopies W 4f des catalyseurs sulfurés : a) Ni_{0,36}SiW12 + Ni(NO₃)₂ et b) Ni_{0,5}SiW12 + Ni(NO₃)₂

A partir des décompositions effectuées selon le protocole développé à l'IFP (Annexe 6), nous avons évalué les concentrations relatives des espèces à la surface des catalyseurs à savoir, le tungstène en environnement oxyde W(6+), le sulfure WS₂ et l'oxysulfure WO_xS_y.

La figure 5.8 présente l'évolution des teneurs relatives des espèces au tungstène en fonction du rapport atomique Ni/W pour les catalyseurs NiSiW12 + Ni(NO₃)₂ de rapport Ni/W égal à 0,36 ou 0,5.

Les résultats de décomposition montrent que les quantités en phase sulfure, oxysulfure et oxyde sont voisines. Le taux de sulfuration du tungstène est de 69 %. Aux deux teneurs étudiées, le rapport Ni/W n'a pas d'influence sur les teneurs relatives des espèces détectées. Ainsi, quel que soit le rapport Ni/W (0,36 ou 0,5) les teneurs en W(6+), en sulfure WS₂ et en oxysulfure WO_xS_y sont constantes. Par ailleurs, comme rapporté au Chapitre 4, le tungstène n'est pas totalement sulfuré à 350°C, ceci en accord avec les données de la littérature [12, 13].

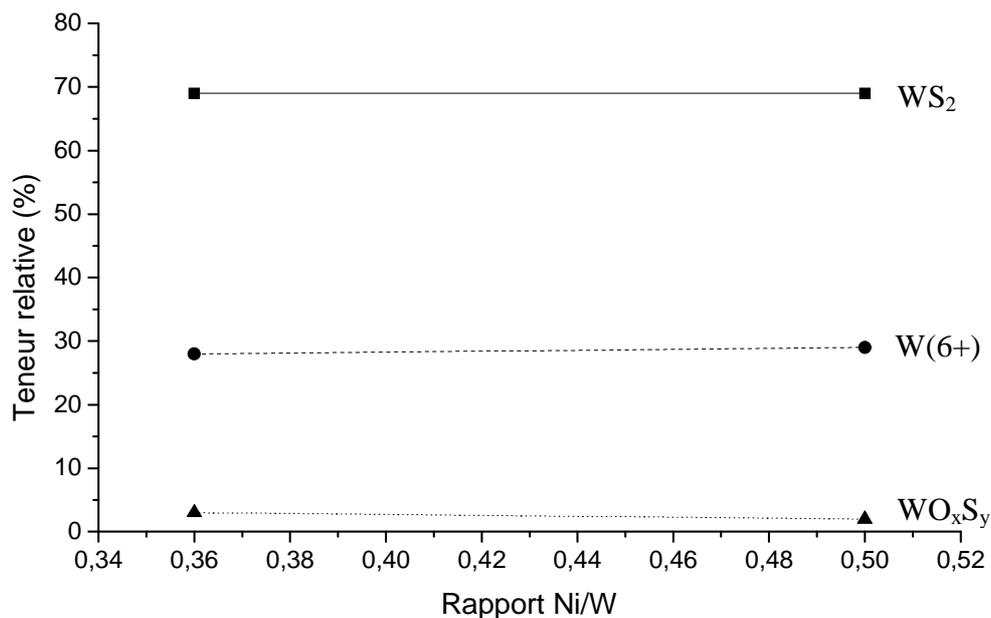


Figure 5.8 : Teneur relative des espèces au tungstène en fonction du rapport atomique Ni/W

IV.1.2. Spectres Ni 2p

La figure 5.9 présente les spectres du photopic Ni 2p des catalyseurs sulfurés NiSiW12 + Ni(NO₃)₂ à rapport Ni/W égal à 0,36 ou 0,5.

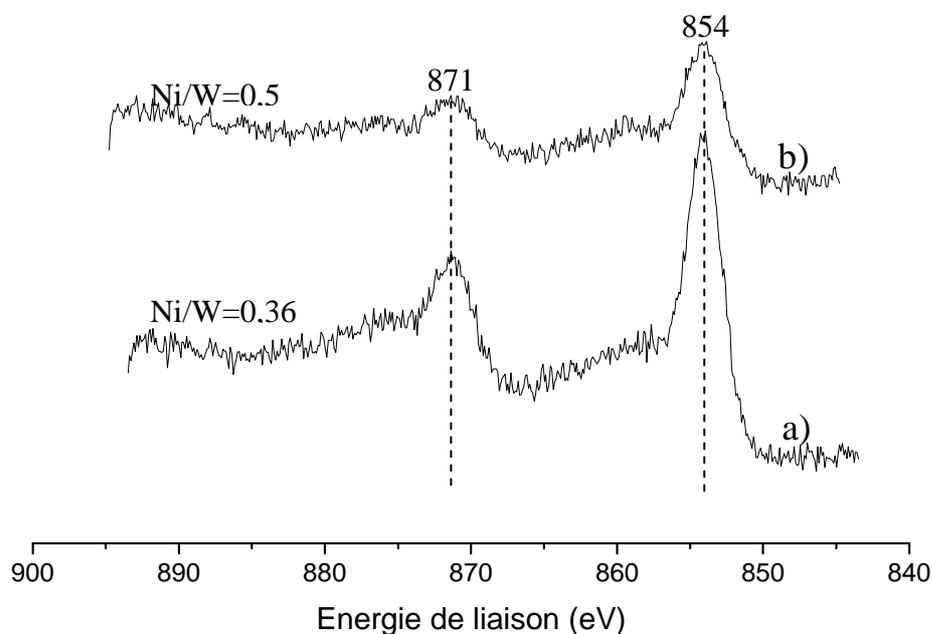


Figure 5.9 : Photopies Ni 2p des catalyseurs sulfurés : a) Ni_{0,36}SiW12 + Ni(NO₃)₂ et b) Ni_{0,5}SiW12 + Ni(NO₃)₂

Les pics à 854 eV et 871 eV correspondent aux deux niveaux Ni 2p_{3/2} et Ni 2p_{1/2} de la phase mixte NiWS. Il semble à l'examen des spectres, que le taux de promotion (quantité relative de NiWS) soit plus important pour un rapport Ni/W de 0,36.

La décomposition des spectres Ni 2p permet de déterminer les quantités relatives de phase oxyde Ni(2+), sulfure NiS et NiWS pour chaque catalyseur.

Les résultats de la décomposition sont illustrés sur la figure 5.10. Le taux de promotion est plus important pour le catalyseur préparé à rapport Ni/W de 0,36. En effet, la teneur relative en phase NiWS est de 52 % à Ni/W=0,36 contre 45 % à rapport Ni/W=0,5.

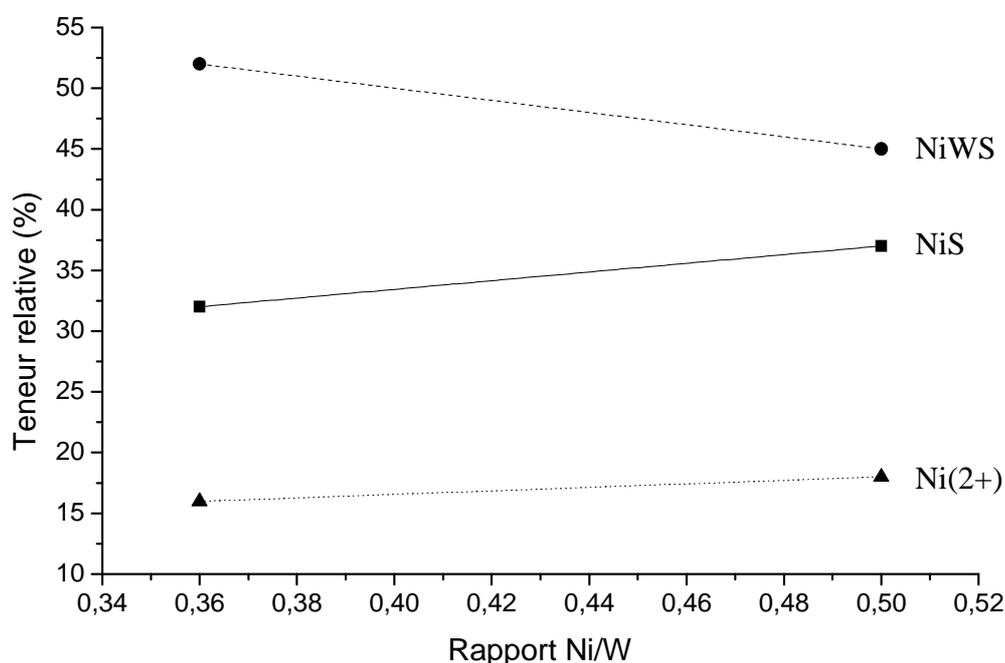


Figure 5.10 : Evolution de la teneur relative des espèces au nickel en fonction du rapport atomique Ni/W

IV.1.3. Conclusion

La spectroscopie XPS indique que les deux catalyseurs présentent des taux de sulfuration comparables (69 %). Cependant, le catalyseur Ni_{0,36}SiW₁₂ + Ni(NO₃)₂ possède un taux de promotion plus important (52 % contre 45 %) qui explique ses meilleures performances catalytiques en hydrogénation du toluène. A taux de sulfuration identique, la meilleure promotion du tungstène correspond à une meilleure décoration qui conduit comme nous l'avons indiqué précédemment à une meilleure activité catalytique.

IV.2. Etude par HRTEM

Nous avons ensuite étudié les deux échantillons sulfurés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM).

IV.2.1. Visualisation de la phase sulfure

A titre d'exemple, des clichés de l'échantillon $\text{Ni}_{0,36}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ sont présentés sur la figure ci-après.

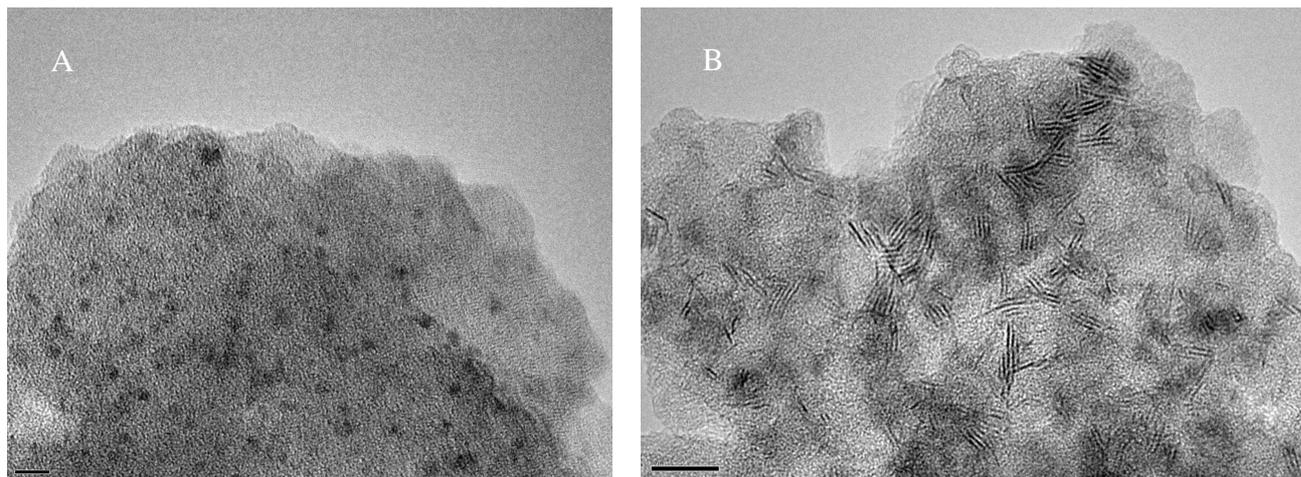


Figure 5.11 : Clichés HRTEM de l'échantillon $\text{Ni}_{0,36}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Comme constaté sur les échantillons étudiés au Chapitre 4, on observe une distribution hétérogène des feuillets de WS_2 sur le support. Certaines zones ne montrent pas ou peu de feuillets de WS_2 avec une majorité de feuillets faiblement empilés (figure 5.11 A). D'autres zones sont très riches en feuillets de WS_2 (figure 5.11 B), avec des feuillets plus empilés. Les régions pauvres en feuillets de WS_2 présentent en contrepartie des zones riches en particules rondes de diamètre variant de 1 à 2 nm (figure 5.11 A).

IV.2.2. Analyse statistique de la morphologie des feuillets

Une analyse statistique sur 800 cristallites a permis la détermination de la longueur des feuillets et de leur empilement moyen. Les résultats sont reportés sous forme d'histogramme comme présenté ci-après.

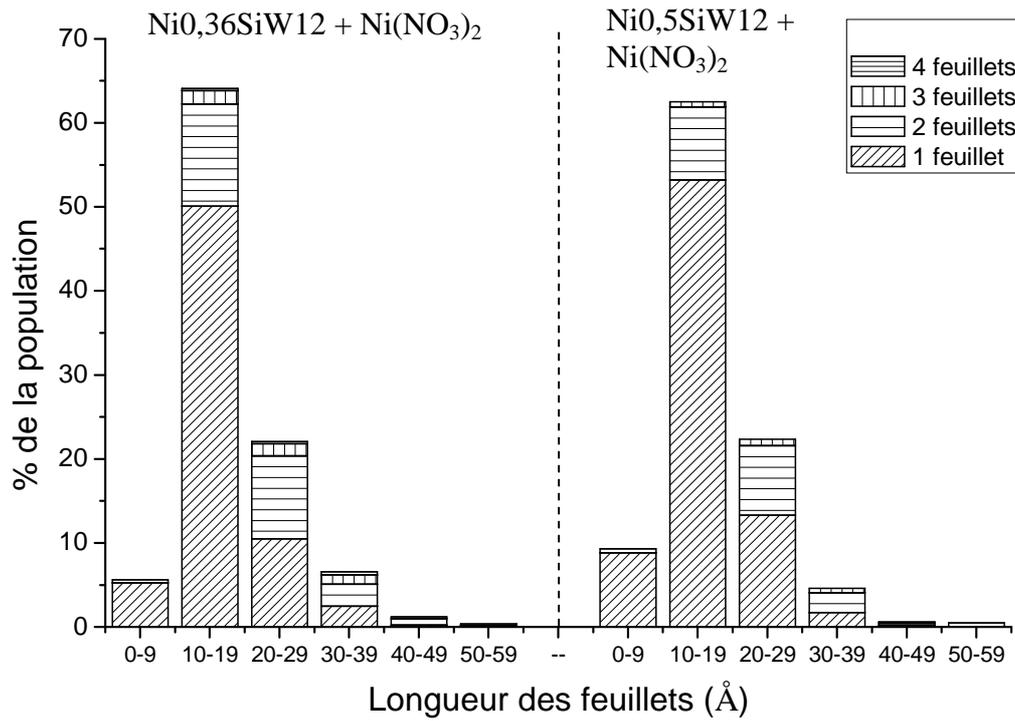


Figure 5.12 : Répartition en taille des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs $\text{Ni}_{0,36}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (à gauche) et $\text{Ni}_{0,5}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (à droite)

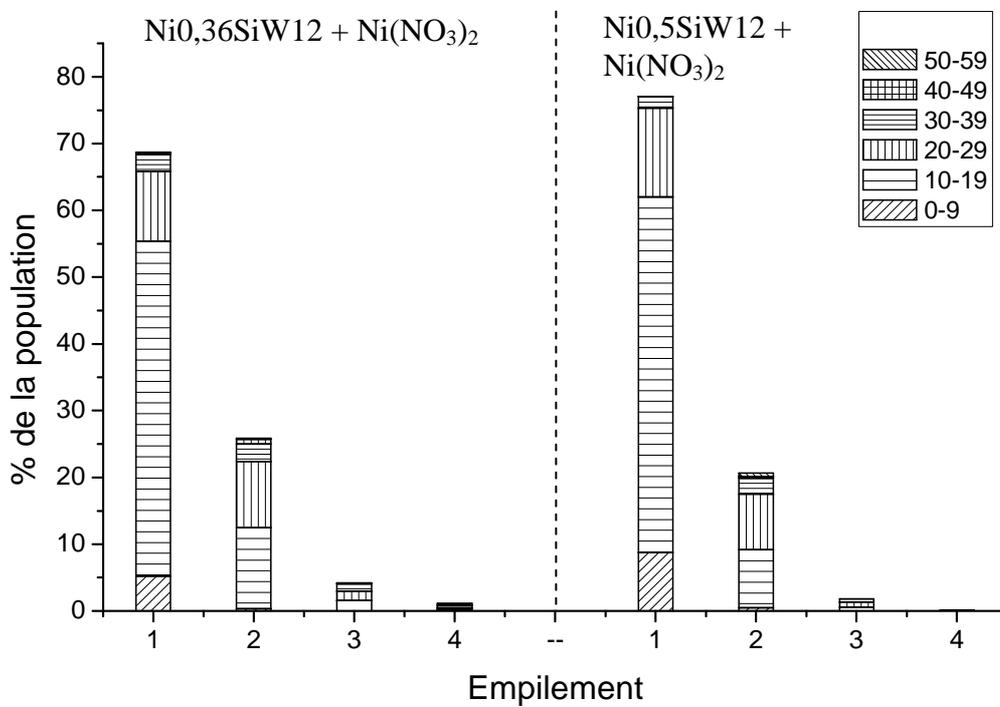


Figure 5.13 : Répartition en empilement des feuillets de WS_2 pour les catalyseurs $\text{Ni}_{0,36}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (à gauche) et $\text{Ni}_{0,5}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (à droite)

Pour les deux catalyseurs, la majorité des feuillets a une longueur comprise entre 10 et 19 Å, avec un peu plus de petits feuillets pour le précurseur $\text{Ni}_{0,5}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. La longueur moyenne des feuillets est de 17 Å pour le catalyseur $\text{Ni}_{0,5}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ contre 18 Å pour le catalyseur $\text{Ni}_{0,36}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Comme mentionné au Chapitre 4, la longueur moyenne de nos feuillets est plus faible que celle reportée dans la littérature [6, 11, 12, 14-22]. En ce qui concerne l'empilement, il est sensiblement similaire pour les deux catalyseurs, avec un empilement moyen de 1,3 pour $\text{Ni}_{0,5}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et 1,4 pour $\text{Ni}_{0,36}\text{SiW}_{12} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, en bon accord avec la littérature [6, 11, 12, 14-22]. Aucune différence notable dans la morphologie de la phase WS_2 n'est donc observé entre ces deux catalyseurs.

V. Conclusion

Le catalyseur modifié NiSiW_{12} de rapport $\text{Ni}/\text{W}=0,36$ est le catalyseur le plus actif. Nous avons caractérisé les catalyseurs modifiés NiSiW_{12} à rapport Ni/W égal à 0,36 ou 0,5. Le catalyseur non modifié avait été caractérisé au Chapitre 4. Sur les catalyseurs modifiés, les mêmes phases sont identifiées par spectroscopie Raman, à savoir une phase polytungstate majoritaire au côté de laquelle une petite quantité d'HPA $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ semble préservée. Sur le même solide non modifié les entités HPA étaient totalement préservées à l'état calciné. L'augmentation de la teneur en nickel (de $\text{Ni}/\text{W}=0,17$ à 0,36) permet d'augmenter significativement le taux de sulfuration (% WS_2) de 48 à 69 % tout en conservant un même taux de promotion (% $\text{NiWS} \sim 54$ %). Ces résultats sont en accord avec la supposition que la sulfuration de l'espèce polytungstate est plus facile que la sulfuration de l'HPA et qu'il n'y a donc pas d'intérêt à conserver cet HPA sur le support à l'état calciné.

A teneur plus élevée en nickel ($\text{Ni}/\text{W}=0,5$), à même taux de sulfuration (% $\text{WS}_2=69$ %) et pour une même morphologie des feuillets de WS_2 , la proportion de phase NiWS diminue au profit de la phase NiS , expliquant clairement la diminution de l'activité catalytique.

L'ensemble de ce travail met en avant un optimum du rapport Ni/W égal à 0,36 pour des catalyseurs à base d'HPC puisque le meilleur catalyseur non modifié NiSiW_{11} voit son activité chuter par ajout de nickel. Ce rapport est toutefois supérieur à celui des catalyseurs de référence pour lesquels le rapport Ni/W optimal vaut 0,25. Cette constatation conforte les résultats du Chapitre 4 qui ont montré que la décoration des catalyseurs HPC était supérieure à celle des catalyseurs de référence, et signifie plus de nickel dans la phase promue NiWS .

Références bibliographiques du chapitre 5

- [1] Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R. ; *Inorg. Chem.*, 22, 207-216, 1983
- [2] Sun M., Burgi T., Cattaneo R., Van Langeveld D., Prins R. ; *J. Catal.* 201, 258-269, 2001
- [3] Reinhoudt H.R., Crezee E., Van Langeveld A.D., Kooyman P.J., Van Veen J.A.R., Moulijn J.A. ; *J. Catal.* 196, 315-329, 2000
- [4] Eliche-Quesada D., Mérida-Robles J., Maireles-Torres P., Rodriguez-Castellon E., Busca G., Finocchio E., Jiménez-Lopez A. ; *J. Catal.* 220, 457-467, 2003
- [5] Kim C.H., Yoon W.L., Lee I.C., Woo S.I. ; *Applied Catal. A : General* 144, 159-175, 1996
- [6] Zuo D., Li D., Nie H., Shi Y., Lacroix M., Vrinat M. ; *J. Molecular Catal. A : Chem.* 211, 179-189, 2004
- [7] Palcheva R., Spojakina A., Tyuliev G., Jiratova K., Petrov L. ; *Kinetics and Catalysis*, 48(6), 847-852, 2007
- [8] Kishan G., Coulier L., De Beer V.H.J., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; *J. Catal.* 196, 180-189, 2000
- [9] Coulier L., Kishan G., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; *J. Phys. Chem. B*, 106, 5897-5906, 2002
- [10] Benitez A., Ramirez J., Fierro J.L.G., Lopez Agudo A. ; *Applied Catal. A : General* 144, 343-364, 1996
- [11] Breyse M., Cattenot M., Decamp T., Frety R., Gachet C., Lacroix M., Leclercq C., De Mourgues L., Portefaix J.L., Vrinat M., Houari M., Grimblot J., Kasztelan S., Bonnelle J.P., Housni S., Bachelier J., Duchet J.C. ; *Catal. Today*, 4, 39-55, 1988
- [12] Van Der Meer Y., Hensen E.J.M., Van Veen J.A.R., Van Der Kraan A.M. ; *J. Catal.*, 228, 433, 2004
- [13] Mangnus P.J., Bos A., Moulijn J.A. ; *J. Catal.*, 146, 437, 1994
- [14] Ramirez J., Castillo P., Benitez A., Vazquez A., Acosta D., Lopez-Agudo A. ; *J. Catal.* 158, 181-192, 1996
- [15] Vradman L., Landau M.V., Herskowitz M. ; *Fuel* 82, 633-639, 2003
- [16] Ramirez J., Gutiérrez-Alejandre A. ; *J. Catal.* 170, 108-122, 1997
- [17] Ramirez J., Gutiérrez-Alejandre A. ; *Catal. Today* 43, 122-133, 1998

[18] Vissenberg M.J., Van Der Meer Y., Hensen E.J.M., De Beer V.H.J., Van Der Kraan A.M., Van Santen R.A., Van Veen J.A.R. ; J. Catal. 198, 151-163, 2001

[19] Sun M., Kooyman P.J., Prins R. ; J. Catal. 206, 368-375, 2002

[20] Kelly S.D., Yang N., Mickelson G.E., Greenlay N., Karapetrova E., Sinkler W., Bare S.R. ; J. Catal. 263, 16-33, 2009

[21] Hensen E.J.M., Van Der Meer Y., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; Applied Catalysis A : General 322, 16-32, 2007

[22] Benitez A., Ramirez J., Vazquez A., Acosta D., Lopez-Agudo A. ; Applied Catal. A : General 133, 103-119, 1995

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail concernant les catalyseurs d'hydrocraquage NiW/SiAl avait pour objectif de préparer des catalyseurs innovants et performants, à partir d'hétéropolycomposés à base de nickel et de tungstène.

Dans un premier temps, une étude des données disponibles dans la littérature a permis de mettre en évidence que l'optimisation de la préparation de la phase hydro-déshydrogénante des catalyseurs d'hydrocraquage avait été peu étudiée. Des travaux antérieurs réalisés sur les catalyseurs d'hydrotraitement (système CoMo/Al₂O₃) avaient montré que les catalyseurs, préparés via des hétéropolycomposés (HPC) étaient plus performants que les catalyseurs conventionnels. Ces HPC permettaient de préparer des catalyseurs mieux promus dès les basses teneurs en molybdène et également plus dispersés à forte teneur, pour un rapport Co/Mo optimal de 0,5. Pour notre étude, le remplacement du métatungstate d'ammonium et du nitrate de nickel, précurseurs conventionnels du tungstène et du nickel, par des sels de nickel d'hétéropolytungstates est apparu potentiellement intéressant pour la préparation de catalyseurs, en raison de la proximité initiale des éléments tungstène et nickel au sein de l'HPC.

Par l'utilisation des hétéropolycomposés nous recherchions :

- une amélioration de la dispersion de la phase oxyde, par analogie avec les études sur le système CoMo/Al₂O₃. L'absence d'ions ammonium est bénéfique à la bonne dispersion du catalyseur sous forme oxyde.
- une amélioration de la dispersion de la phase sulfure, les phases oxydes mieux dispersées étant plus facile à sulfurer
- et surtout une meilleure décoration des feuilletts grâce à l'intimité du Ni et W, générée par l'emploi d'hétéropolycomposés, et espérée maintenue au cours de l'élaboration du catalyseur.

Nous nous sommes d'abord intéressés, dans le chapitre 2, à la préparation des acides phosphotungstique et silicotungstique (H₃PW₁₂O₄₀ et H₄SiW₁₂O₄₀) nécessaires à la synthèse des sels de nickel des hétéropolyanions notés NiPW₁₂ et NiSiW₁₂, à structure de Keggin, NiSiW₁₁ à structure de Keggin lacunaire et NiPW₁₁Ni à structure de Keggin lacunaire substituée. Par remplacement des ions ammonium par des ions nickel dans le métatungstate

Conclusion générale

d'ammonium, nous avons préparé le sel de nickel NiH₂W₁₂ qui offre également l'avantage de ne posséder aucun ion étranger. Nous avons ensuite caractérisé ces composés à l'état solide, puis après mise en solution, par différentes techniques d'analyses physico-chimiques. Nous avons vérifié que la structure hétéropolyanionique n'était pas affectée par la mise en solution et l'échange ionique des protons H⁺ ou NH₄⁺ par des ions Ni²⁺, cet échange gouvernant le rapport Ni/W du sel final qui varie de 0,125 à 0,36 pour les sels NiPW₁₁Ni et NiSiW₁₁ de plus forte teneur en nickel. Nous avons donc constitué une base de données permettant de distinguer chaque espèce hétéropolyanionique au moyen de différentes techniques de caractérisation (Spectroscopies de vibration Infrarouge et Raman, Analyse thermogravimétrique, Polarographie, RMN).

Dans le chapitre 3, aidés des « empreintes » spectroscopiques des hétéropolycomposés, nous avons suivi l'évolution des espèces sur le support lors de la préparation des précurseurs oxydes. Nous avons alors comparé la genèse des oxydes préparés de manière conventionnelle et celle des solides innovants à base d'hétéropolycomposés.

Pour les précurseurs oxydes conventionnels, on observe que l'espèce métatungstate est conservée sur le support, jusqu'à l'étape de séchage. La calcination provoque sa destruction, élimine les ions nitrate pour laisser place à une espèce de type polytungstate en présence d'oxyde de tungstène WO₃ amorphe.

Pour les nouvelles préparations, les espèces hétéropolyanioniques conservent intégralement leur structure à l'état supporté, jusqu'à l'étape de séchage. Lors de la calcination, selon les HPC, les comportements diffèrent : les sels à base de phosphore NiPW₁₂ et NiPW₁₁Ni, sont totalement dégradés en une même espèce polytungstate, tout comme NiH₂W₁₂. Le sel à base de silicium NiSiW₁₂ est conservé après calcination tandis que le traitement thermique du solide à base de NiSiW₁₁ conduit à un mélange d'espèces supportées, une espèce polytungstate et l'entité SiW₁₂O₄₀⁴⁻. La phase polytungstate est toujours accompagnée d'une phase attribuée à l'oxyde de tungstène WO₃ amorphe.

Le chapitre 4 est véritablement le cœur du manuscrit. Il se décline en deux parties. La première partie rassemble l'ensemble des caractérisations, obtenues par XPS, adsorption de CO suivie par IR, HRTEM, de la phase active des catalyseurs, à 350°C. Cette température est la température à laquelle s'effectue l'hydrogénation du toluène, qui est la réaction choisie pour tester les catalyseurs d'hydrocraquage (conventionnels et HPC). L'étude de la genèse de

Conclusion générale

la phase active fait l'objet de la deuxième partie et s'appuie sur les techniques Raman, XPS, RPE et HRTEM.

De façon générale, l'XPS donne accès à la nature et à la quantification des différentes espèces de tungstène et de nickel. Les phases sulfures sont également mises en évidence et quantifiées, de façon globale, par adsorption de la molécule de monoxyde de carbone suivie par IR. Les observations par HRTEM permettent de visualiser la phase WS_2 structurée sous forme de feuillets et d'évaluer la répartition en longueur et en empilement de ces particules.

La caractérisation des solides sulfurés à 350°C s'est avérée complexe. Aux côtés de la phase mixte NiWS, phase active des catalyseurs, l'XPS met en évidence une phase sulfure de nickel, de type NiS ainsi qu'une phase oxysulfure WO_xS_y , quelle que soit la teneur en nickel, variant de 0,125 à 0,36 pour les catalyseurs HPC, et de 0,125 à 0,5 pour les catalyseurs conventionnels. La quantité de nickel engagé dans la phase mixte augmente avec le rapport Ni/W pour les deux séries de catalyseurs mais est néanmoins plus élevée pour les catalyseurs à base d'HPC, mis à part le solide préparé à partir de NiPW11Ni. Ce solide contient un hétéropolytungstate dont un atome de tungstène est remplacé par un atome de nickel qui semble non efficace pour la promotion. Une analyse des résultats XPS met en avant une augmentation de la décoration des feuillets en fonction de rapport Ni/W, plus fortement marquée pour les catalyseurs à base d'HPC. Les résultats des tests catalytiques indiquent que le rapport Ni/W optimal est de 0,25 (des performances identiques sont obtenues au rapport Ni/W = 0,36) pour les catalyseurs conventionnels et que ce rapport atteint 0,36 pour les catalyseurs hétéropolyanioniques, ce qui correspond au solide à base de NiSiW11. La morphologie de la phase WS_2 structurée en feuillets de longueur moyenne inférieure à 20 Å avec un empilement moyen de 1,5 est relativement semblable pour tous les catalyseurs (hormis celui à base de NiPW11Ni). L'étude de la phase sulfure par XPS et IR du CO corrélée aux mesures d'activité catalytique, en particulier pour les catalyseurs conventionnels dont la gamme de rapport Ni/W est plus étendue (0,125 à 0,5) établit que la quantité de phase NiWS n'est pas le seul critère à prendre en compte mais l'accessibilité aux sites actifs doit être également considérée. Dans ce modèle de la phase sulfure, à forte teneur en nickel, le nickel sulfuré pourrait venir bloquer une partie des sites actifs formés.

L'étude d'optimisation de la préparation des catalyseurs à base d'HPC a montré que le solide à base de NiSiW11 chargé à plus haute teneur en tungstène (17% en WO_3), confirmait ses performances catalytiques.

La genèse de la phase sulfure concerne donc ce solide et son homologue préparé de manière conventionnelle (17% en WO_3 , Ni/W = 0,36). Le suivi par XPS de la sulfuration en

Conclusion générale

fonction de la température a permis de mettre en évidence que le nickel se sulfure dès la température ambiante alors que la phase oxyde W^{6+} commence à se sulfurer sous forme WS_2 à partir de $200^\circ C$. Le nickel et le tungstène ne se sulfurent donc pas simultanément, ce qui apparaît comme défavorable à la formation de la phase mixte. Une phase oxysulfure est également mise en évidence dès la température ambiante, ce que confirme la spectroscopie Raman. Observée par spectroscopie XPS, cette phase apparaît maximale à $200^\circ C$ et disparaît à $400^\circ C$. Le suivi de la sulfuration par spectrométrie Raman permet de proposer un intermédiaire supplémentaire de sulfuration, WS_3 , présent à plus haute température de sulfuration (300 et $400^\circ C$) et dont les caractéristiques spectrales sont proches de la phase oxysulfure. La température de $400^\circ C$ permet une sulfuration nettement plus poussée du tungstène oxyde en WS_2 pour le catalyseur HPC. Cependant la quantité de phase NiS croît également de façon importante. La phase mixte est présente à $200^\circ C$, et lors de la sulfuration, entre 200 et $400^\circ C$, la proportion de nickel engagé dans la phase mixte est toujours plus importante pour les catalyseurs à base d'HPC.

Le chapitre 5 est un chapitre prospectif sur l'amélioration des performances des catalyseurs à base d'hétéropolycomposés. La méthodologie envisagée est l'augmentation de l'effet promoteur par ajout supplémentaire de nickel dans la solution d'imprégnation, quantité qui était jusqu'à présent limitée au rapport $Ni/W=0,36$. Cet ajout nickel, envisagé sur l'ensemble des solutions d'imprégnation, ne dégrade pas les hétéropolyanions en solution. Comme pour les catalyseurs conventionnels à forte teneur en nickel ($Ni/W=0,5$), les activités catalytiques diminuent fortement, en accord avec une diminution de la quantité de phase NiWS au profit de la phase NiS. Pour une teneur fixée à 12% en WO_3 , le catalyseur le plus performant après modification est le solide à base de NiSiW12 dont le rapport Ni/W atteint 0,36.

Les sels de nickel des hétéropolytungstates sont donc des précurseurs de tungstène et de nickel innovants permettant d'augmenter les performances catalytiques, en renforçant l'interaction nickel-tungstène.

Au terme de cette étude, il est clair que l'emploi d'HPC n'influe pas sur la dispersion ni de la phase oxyde, ni de la phase sulfure des catalyseurs NiW/SiAl dont la morphologie de la phase WS_2 est toujours voisine pour les solides les plus actifs. Leur utilisation a en revanche un rôle bénéfique sur l'effet promoteur du nickel (effet qui est cependant perdu si l'on doit sulfurer un hétéropolyanion supporté). Pour les catalyseurs à base d'HPC, l'optimum du rapport Ni/W

Conclusion générale

est déplacé à plus haute teneur en nickel ce qui conduit à des feuillets mieux décorés. Il semble que les hétéropolyanions puissent aussi garantir une certaine accessibilité aux sites de la phase NiWS, en évitant, selon l'hypothèse la plus probable, la formation de particules de NiS aux abords des sites.

Il est prévu de réaliser des tests en réacteur pilote avec un catalyseur à base d'HPC NiSiW11. En effet, nous souhaitons vérifier si le gain d'activité important, observé en hydrogénation du toluène, qui est une molécule modèle, est conservé lorsque l'on travaille sur une charge réelle, plus complexe.

Par ailleurs, des travaux prometteurs ont été effectués sur la préparation de précurseurs catalytiques CoMo à partir de solutions d'imprégnation contenant les éléments Co et Mo, sans ions étrangers, mais sans que ces éléments soient introduits dans une même entité cristalline. Il serait maintenant intéressant d'effectuer une étude similaire sur les précurseurs à base de Ni et de W, un précurseur potentiel pourrait être l'acide tungstique.

Annexes

Annexe 1 : Schéma de raffinage

La figure A1-1 présente un schéma de raffinage simplifié.

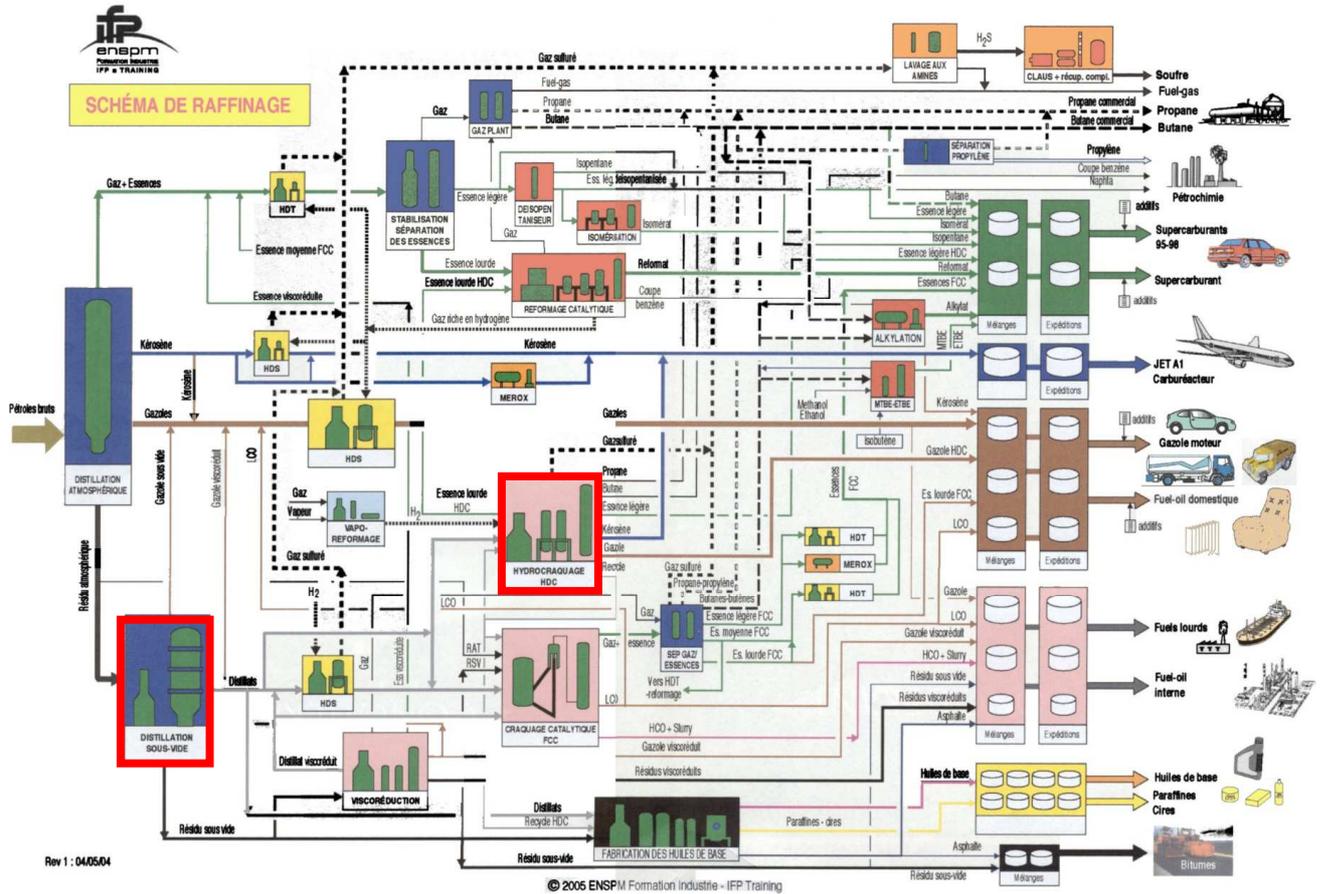


Figure A1-1 : Schéma de raffinage simplifié tiré de la « Formation Bruts-Raffinage-Produits-Schéma de Fabrication, ENSPM Formation Industrie – IFP Training, 2005 »

Annexe 2 : Préparation des sels $K_7PW_{11}O_{39}$ et $K_8SiW_{11}O_{39}$

1. Synthèse du sel $K_7PW_{11}O_{39}, nH_2O$ [1]

On dissout 20 grammes d'acide 12-tungstophosphorique dans 100 mL d'eau chaude. Un gramme de chlorure de potassium est ajouté à cette solution. Il se forme un précipité blanc. On additionne alors goutte à goutte, sous vive agitation, une solution à 1 mol.L^{-1} d'hydrogénocarbonate de potassium jusqu'à ce que la solution atteigne un pH égal à 5. Après plusieurs minutes, le mélange réactionnel est filtré. Le filtrat est concentré et abandonné à température ambiante. Au bout de quelques minutes le sel de potassium cristallise. Il est recueilli et séché sur fritté. La masse obtenue est de 18 grammes soit un rendement de 95 %.

2. Synthèse du sel $K_8SiW_{11}O_{39}, 12H_2O$ [2]

On dissout 91 grammes de tungstate de sodium et 5,5 grammes de métasilicate de sodium dans 150 mL d'eau chaude. On ajoute progressivement 97,5 mL d'acide chlorhydrique à 4 mol.L^{-1} . Le mélange réactionnel est maintenu à ébullition pendant une heure. Le sel de potassium précipite par addition de 37,5 grammes de chlorure de potassium. Le précipité est collecté et séché sur fritté. La masse obtenue est de 78 grammes soit un rendement de 94 %.

[1] Tourné C.M., Tourné G.F. ; Bull. Soc. Chim. Fr., 1124-1136, 1969

[2] Tézé A., Hervé G. ; J. Inorg. Nucl. Chem., Vol.39, 999-1002, 1977

Annexe 3 : Techniques d'analyse utilisées

1. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Nicollet 510 dont la résolution est de 4 cm^{-1} . Les pastilles d'environ 200 mg sont réalisées avec une teneur en masse de 1 % dans KBr. Les spectres sont enregistrés entre 200 et 4000 cm^{-1} .

2. Spectroscopie Raman

Les spectres sont enregistrés avec une microsonde Raman infinity, de type XY de chez Dilor, dans la zone spectrale 80 à 1500 cm^{-1} . La longueur d'onde excitatrice est la raie à 532,16 nm d'un laser à argon. La sonde est équipée d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide.

3. Analyses thermiques (ATG-ATD)

Les analyses ATG ont été effectuées sur une thermobalance 2960 SDT (Simultaneous ATG and DSC), de TA Instruments. Ces analyses ont été réalisées sur une masse d'échantillon voisine de 50 mg, sous flux d'air ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), avec une rampe de montée en température de 5°C par minute jusqu'à 700°C .

4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les mesures RMN ont été réalisées au Centre Commun de Mesure de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Les spectres RMN liquide ^{29}Si et ^{183}W sont enregistrés sur un spectromètre Bruker AC400. Quant aux spectres ^{31}P , ils sont enregistrés sur un spectromètre AC300 (Bruker). Les spectres RMN solide sont enregistrés sur un spectromètre AX100 (Bruker).

5. Polarographie

Le principe de la méthode est basé sur le tracé et l'interprétation des courbes intensité-potentiel $I=f(E)$. On applique une tension variable entre deux électrodes et on mesure l'intensité du courant qui traverse la solution. La tension doit rester constante au cours de la

mesure de l'intensité. Dans le cas où un échange électronique est possible, la variation d'intensité du courant, fonction de E, est appelée polarogramme ou vague polarographique.

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

Trois électrodes sont utilisées :

- Une électrode de référence du type Ag/AgCl
- Une électrode auxiliaire de platine
- Une électrode de travail à goutte de mercure.

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

La concentration des solutions étudiées par polarographie est comprise entre 10^{-3} et 10^{-5} mol.L⁻¹. La concentration choisie pour nos solutions est 2.10^{-3} mol.L⁻¹.

Un signal de potentiel continu par échelons est appliqué à l'électrode de travail. La durée de chaque échelon est prise égale à 0,1 seconde et l'amplitude de l'échelon à 1 mV. Avant chaque mesure, la solution est désoxygénée sous flux d'argon pendant 300 secondes.

6. Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (XPS)

6.1. Analyse qualitative

L'analyse des catalyseurs supportés par XPS permet de détecter les différents éléments présents à la surface des échantillons sur une profondeur de l'ordre de 5 à 10 nm et d'accéder précisément aux différents degrés d'oxydation de chacun des éléments détectés.

6.1.1. XPS utilisé à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Le spectromètre utilisé est du type ESCALAB 220XL (VG Scientific). Un monochromateur permet d'obtenir une largeur de spot de 1 mm. La puissance fournie est de 100 Watts. Le vide dans la chambre de l'appareil est de l'ordre de 10^{-10} Torr. La source utilisée est la raie K α de l'aluminium dont l'énergie est de 1486,6 eV.

Les échantillons sont broyés et compactés sur une feuille d'indium attachée sur un porte-échantillon par un scotch double face. L'indium permet une bonne adhérence et améliore également la conductivité de l'échantillon. Les échantillons sont préparés en sac à gant sous atmosphère inerte (azote).

Le photopic C 1s, dont l'énergie de liaison est fixée à 284,6 eV sert de référence pour la mesure de toutes les autres énergies de liaison.

6.1.2. XPS utilisé à l'IFP

Les spectres ont été collectés avec un spectromètre KRATOS Axis Ultra. La source utilisée est une source d'aluminium monochromatique d'énergie 1486,6 eV. Ce monochromateur permet d'obtenir une meilleure résolution mais diminue la quantité de photoélectrons générés, donc la sensibilité.

Pour les catalyseurs sulfurés, une préparation en boîte à gant à teneur contrôlée en eau et en oxygène (moins de 10 ppm) est nécessaire afin d'éviter toute réoxydation de l'échantillon. Les échantillons sont broyés et compactés sur une feuille d'indium attachée sur un porte-échantillon par un scotch double face. Une fois préparé, le porte-échantillon est positionné dans la boîte de transfert, puis mis à dégazer une nuit sous un vide de 10^{-7} Torr à l'aide d'une pompe turbo. Le porte-échantillon est ensuite déplacé dans la chambre secondaire permettant de gérer les différents compartiments d'entrée, puis introduit dans la chambre d'analyse. Celle-ci est connectée à une pompe ionique permettant d'atteindre un vide voisin de 10^{-9} Torr.

6.2. Analyse quantitative

A partir de l'intensité des signaux XPS obtenus pour chacun des éléments analysés d'un échantillon donné, il est possible de quantifier la concentration élémentaire effective des atomes (concentration atomique). L'intensité I du signal XPS est définie par la relation suivante :

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

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.

Dans le cas de matériaux considérés comme homogènes d'un point de vue structural, la relation précédente se simplifie et le rapport d'intensité de deux photopics pour deux éléments 1 et 2 peut être obtenu grâce à la relation ci-dessous :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 \sigma_1 \lambda_1 T_1}{n_2 \sigma_2 \lambda_2 T_2}$$

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.

Les grandeurs λ_i et T_i dépendent de l'énergie cinétique des photoélectrons. Cette énergie dépend de l'énergie de liaison des électrons pour les orbitales choisies pour l'analyse. Des facteurs de sensibilité peuvent être définis pour chaque processus XPS correspondant à une orbitale électronique donnée pour chaque élément. Le facteur de sensibilité S_i d'un processus donné pour l'élément i est alors défini par la relation suivante :

$$S_i = \sigma_i \lambda_i T_i$$

σ_i représente la section efficace d'ionisation de l'élément pour l'orbitale considérée,

λ_i représente le libre parcours moyen du photoélectron,

T_i représente la fonction de transmission de l'analyseur pour le photoélectron issu de l'orbitale de l'élément considéré.

La composition X_i de l'élément i dans la couche est alors donnée par la relation ci-dessous. L'analyse de tous les éléments présents dans l'échantillon permet de remonter à la concentration élémentaire effective des atomes (concentration atomique exprimée en fraction atomique).

$$X_i = \frac{\frac{I_i}{S_i}}{\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{I_i}{S_i} \right)}$$

7. Adsorption de CO par spectroscopie InfraRouge (IR du CO)

7.1. Description de la cellule

La cellule (figure A3-1) est composée d'une partie basse avec deux fenêtres en CaF_2 transparentes aux rayonnements infrarouge qui les traversent, et d'une partie haute où se situent les vannes permettant les évacuations ou les ajouts de volumes connus de gaz. Le porte-pastille peut être placé soit dans la position haute où la pastille est à la hauteur du four, soit dans la position basse où elle se trouve dans le faisceau infrarouge. Dans la partie basse,

une enveloppe à double paroi sert de réservoir à l'azote liquide et permet le refroidissement de l'échantillon. La partie haute de cette cellule est adaptée à un système de sulfuration sous flux.

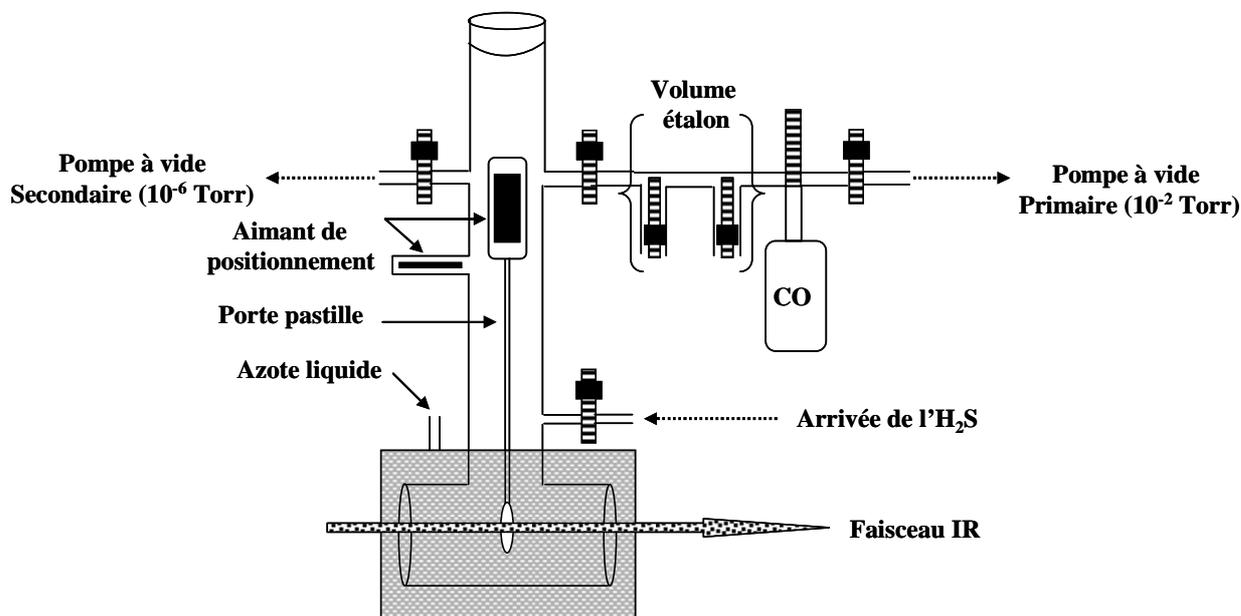


Figure A3-1 : Schéma de la cellule infrarouge

7.2. Prétraitement et sulfuration des échantillons

Après le compactage sous forme de pastille (masse de la pastille comprise entre 30 et 40 mg), les échantillons sont prétraités préalablement à la sulfuration. Ce prétraitement permet d'éliminer l'eau partiellement adsorbée sur la surface de l'échantillon. Il consiste en une montée en température sous vide secondaire à 10^{-6} Torr comme reporté sur la figure A3-2. La montée en température s'effectue par une première rampe de température de 25°C à 150°C en 1 h suivie par un palier à 150°C de 1 h. Ensuite une deuxième rampe de température de 150°C à 350°C en 4 h pour terminer par un palier à 350°C de 10 h. Une première adsorption de CO à basse température sur la pastille traitée non-sulfurée est effectuée. La désorption de CO est réalisée sous vide secondaire (10^{-6} Torr) à 150°C pendant deux heures.

La sulfuration de la pastille par H_2S est réalisée en flux statique dans la cellule infrarouge à une température de 350°C . La montée en température s'effectue par une rampe de température de 150°C à 350°C en 0,6 h, suivie par un palier de 2 h à 350°C . Le débit en H_2S est de $200 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ et la pression finale en H_2S atteinte au cours de la sulfuration est d'environ 700 mbar.

Une fois la sulfuration terminée, la cellule infrarouge est mise sous vide secondaire (10^{-6} Torr) à 150°C pendant 2 h. L'adsorption de CO est ensuite réalisée par ajout de quantités

croissantes et contrôlées à la température de l'azote liquide. Les spectres infrarouge sont enregistrés après chaque ajout de CO. En supposant le gaz parfait, la quantité de CO

introduite dans la cellule est obtenue par la relation : $n_{CO\text{introduit}} = \frac{P_{CO} \times V_{\text{étalon}}}{RT}$.

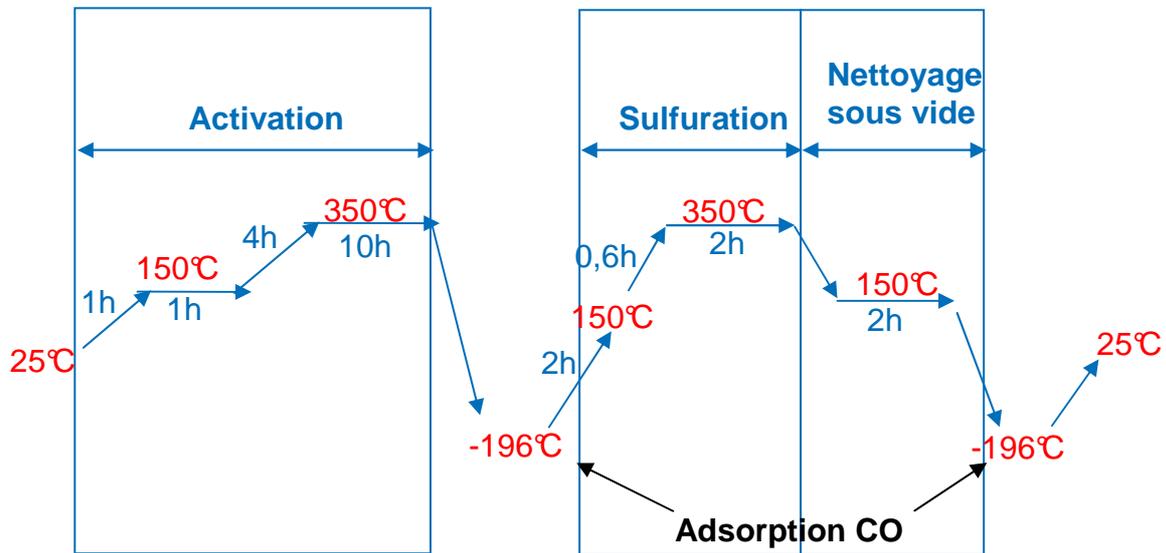


Figure A3-2 : Protocole expérimental

8. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Les mesures RPE ont été réalisées au Centre Commun de Mesure de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre Bruker E580 ELEXYS. Le tableau ci-dessous récapitule les paramètres d'enregistrement des spectres pour des températures de 110 ou 4 K.

Température (K)	Nombre de scans	Amplitude de modulation (G)	Puissance (mW)	Fréquence (GHz)
110	1	10	10,03	9,60
4	1	6	2,50	9,75

Tableau A3-1 : Paramètres d'enregistrement des spectres pour des températures de 110 ou 4 K

Annexe 4 : Détermination du Point de Charge Nulle (PCN) du support Si90Al10

On prépare une solution d'électrolyte NaCl à 0,1 mol.L⁻¹. A partir de cette solution, cinq suspensions sont préparées avec des rapports massiques Si90Al10/électrolyte compris entre 0 et 20 %. Ces suspensions sont laissées sous agitation durant 24 heures afin d'atteindre l'équilibre. On mesure ensuite le pH de chacune des suspensions. Le tableau A4-1 résume les valeurs de pH obtenues.

Rapport massique Si90Al10/électrolyte (%)	pH (1 ^{ère} mesure)	pH (2 ^{ème} mesure)
0	7,41	7,7
1	3,9	3,87
5	3,56	3,73
10	3,49	3,45
20	3,48	3,35

Tableau A4-1 : pH des différentes suspensions préparées

On trace ensuite la courbe pH en fonction du rapport massique Si90Al10/électrolyte comme reporté sur la figure A4-1.

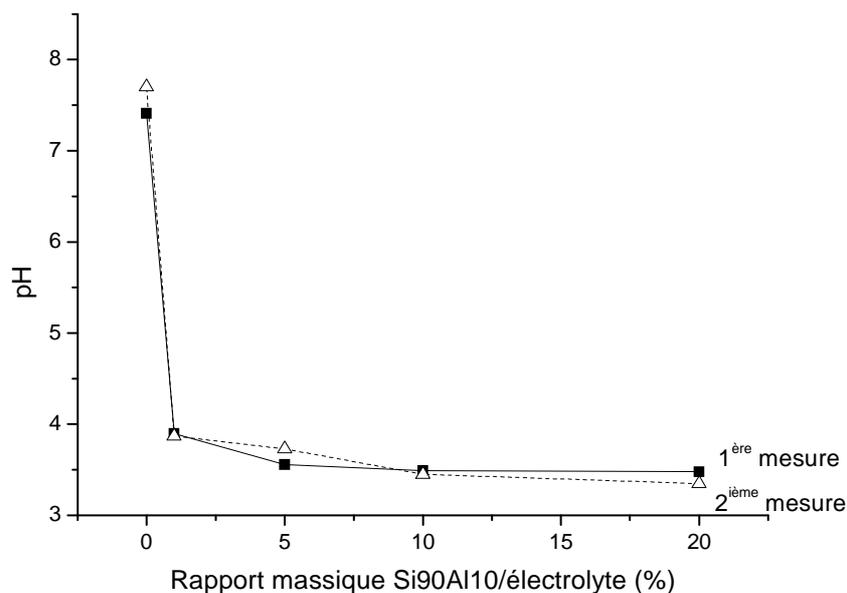


Figure A4-1 : Evolution du pH en fonction du rapport massique Si90Al10/électrolyte

Annexe 4 : Détermination du Point de Charge Nulle (PCN) du support Si90A110

La courbe converge vers une valeur limite lorsque le pourcentage massique tend vers 20 %. On considère que la valeur de pH obtenue pour la suspension la plus concentrée est proche du point de charge nulle. La valeur de PCN de notre support Si90A110 est donc voisine de 3,4 (moyenne des deux mesures effectuées).

Annexe 5 : Spectres XPS des catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C

La figure A5-1 présente les spectres XPS W 4f obtenus pour les catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C, pour des rapports Ni/W qui varient entre 0,125 et 0,36.

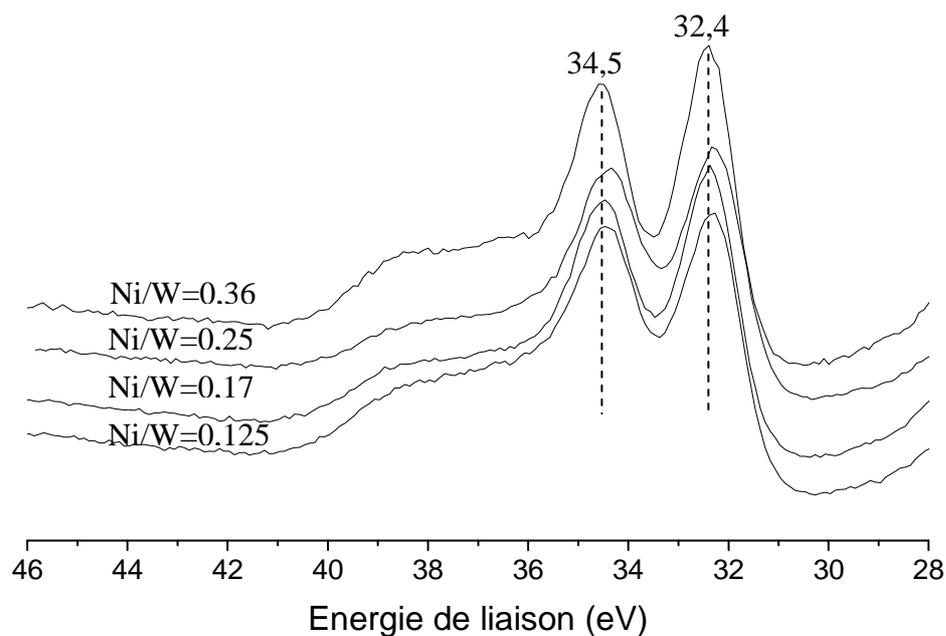


Figure A5-1 : Spectres XPS W 4f des catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C, à rapport Ni/W variable

Les spectres XPS du photopic Ni 2p sont présentés sur la figure A5-2 pour les catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C.

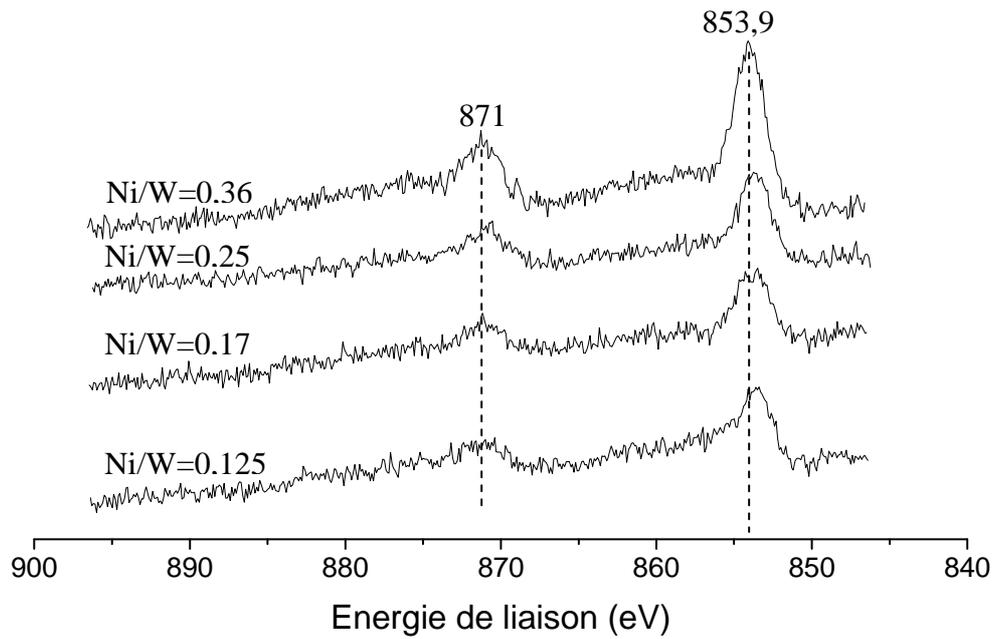


Figure A5-2 : Spectres XPS Ni 2p des catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C, à rapport Ni/W variable

La figure A5-3 présente les spectres XPS du photopic S 2p des catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C, à rapport Ni/W variable.

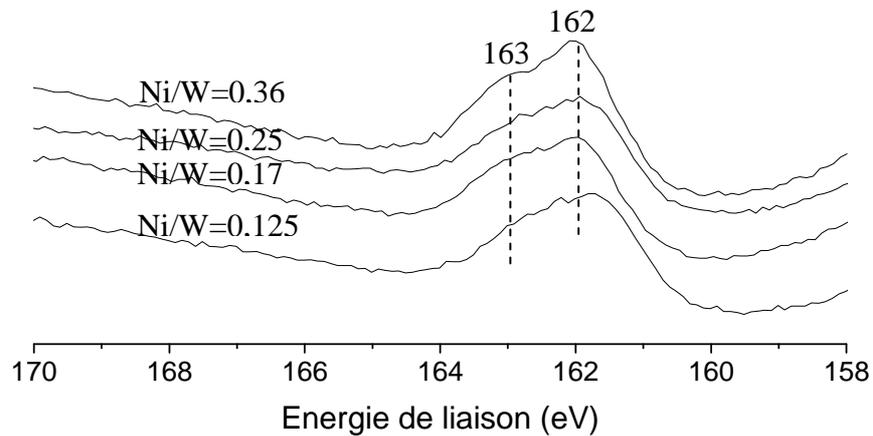


Figure A5-3 : Spectres XPS S 2p des catalyseurs conventionnels sulfurés à 350°C, à rapport Ni/W variable

Annexe 6 : Méthode de décomposition des spectres XPS développée à l'IFP

1. Spectre W 4f

Le spectre du tungstène W 4f des catalyseurs sulfurés est complexe. On peut le décomposer en plusieurs composantes (figure A6-1). Dans un premier temps, une contribution oxyde a été introduite grâce aux contraintes établies sur les catalyseurs oxydes. Puis la contribution WS_2 a été placée grâce aux contraintes établies sur le catalyseur monométallique de référence W/SiAl. Enfin, une troisième composante est introduite en respectant l'écart en position et en largeur par rapport au pic principal WS_2 défini sur les références monométalliques. Cette contribution a déjà été identifiée par XPS dans la littérature [1] et elle avait été attribuée à une espèce intermédiaire dans le processus de sulfuration, vraisemblablement de type oxysulfure WO_xS_y [2-5]. Ces 3 contributions suffisent à reconstituer le signal obtenu. La distinction entre la phase WS_2 promue et non promue ne semble donc pas possible sur les spectres W 4f.

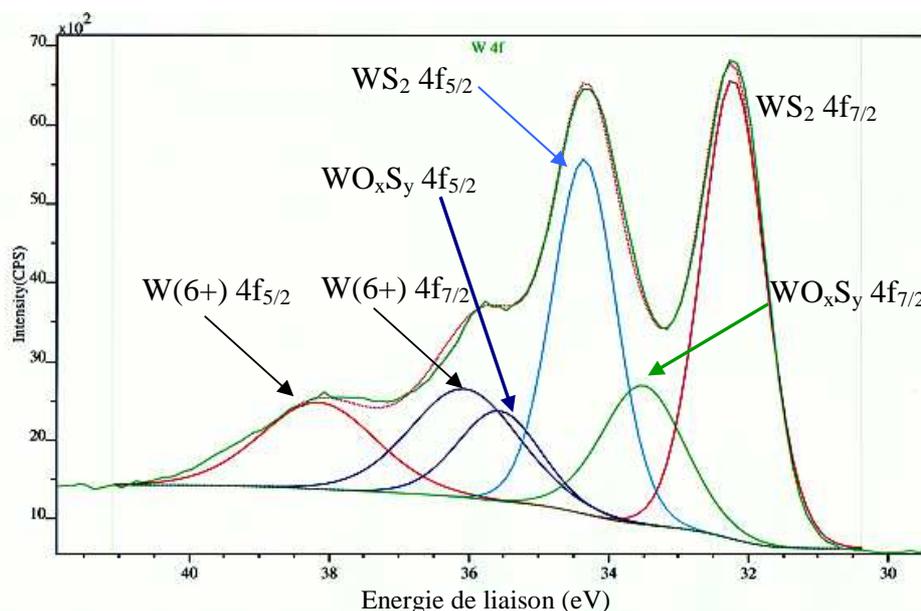


Figure A6-1 : Représentation schématique de la décomposition du spectre XPS W 4f du tungstène

Les différentes composantes sont attribuées à :

- une composante de degré +IV du tungstène correspondant à une phase WS_2 : les deux pics sont attribuables aux niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ respectivement à 32,2 eV et 34,35 eV.

- une composante de degré +VI du tungstène en environnement oxyde : les deux pics sont attribuables aux niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ respectivement à 36 eV et 38,15 eV.
- une composante qui correspond à la présence d'oxysulfures de type WO_xS_y : les deux pics sont attribuables aux niveaux $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ respectivement à 33,5 eV et 35,65 eV.

Les données XPS caractéristiques des différentes phases sont résumées dans le tableau A6-1, ces contraintes seront appliquées pour la décomposition de tous les spectres W 4f des catalyseurs sulfurés.

Phase	Contribution	Energie de liaison (eV)	Intensité	Largeur à mi-hauteur (eV)
WS ₂	W 4f _{7/2}	32,2 (A)	B	C
	W 4f _{5/2}	34,35 (A + 2,15)	B*0,788	C*1
W(6+)	W 4f _{7/2}	36 (D)	E	C*1,8
	W 4f _{5/2}	38,15 (D + 2,15)	E*0,788	C*1,8
WO _x S _y	W 4f _{7/2}	33,5 (F)	G	C*1,15
	W 4f _{5/2}	35,65 (F + 2,15)	G*0,788	C*1,15

Tableau A6-1 : Paramètres XPS utilisés pour la décomposition du spectre W 4f

A partir de cette décomposition, on en déduit le taux de sulfuration du tungstène qui correspond au rapport de la teneur absolue en phase sulfure WS₂ sur la concentration atomique (fraction atomique) en tungstène :

$$\text{Taux de sulfuration du tungstène [\%]} = \frac{\text{Teneur absolue en } WS_2}{\text{Concentration atomique en W}} * 100$$

2. Spectre Ni 2p

Le spectre du nickel est également complexe, il est décomposé en plusieurs composantes comme le montre la figure A6-2. La contribution oxyde résiduelle Ni(2+) est tout d'abord introduite grâce aux contraintes établies sur les catalyseurs oxydes. Ensuite la contribution NiS identifiée sur les références au nickel Ni/SiAl est introduite. Une fois ces 2 contributions replacées, une grande partie de l'enveloppe spectrale n'est pas reconstituée. Or, d'après la littérature, il est reconnu qu'en présence de tungstène, si la température de sulfuration est suffisante, le sulfure de nickel se déplace à proximité du tungstène constituant

la phase active des catalyseurs d'hydrocraquage NiWS [5,6]. Cette phase NiWS est identifiée par XPS par un décalage du pic principal du sulfure de nickel de 0,5 à 0,9 eV vers les plus hautes énergies de liaison. Chacun des spectres Ni 2p des catalyseurs NiW/SiAl a été complété avec une contribution NiWS, correspondant au nickel engagé en décoration des feuillets WS₂.

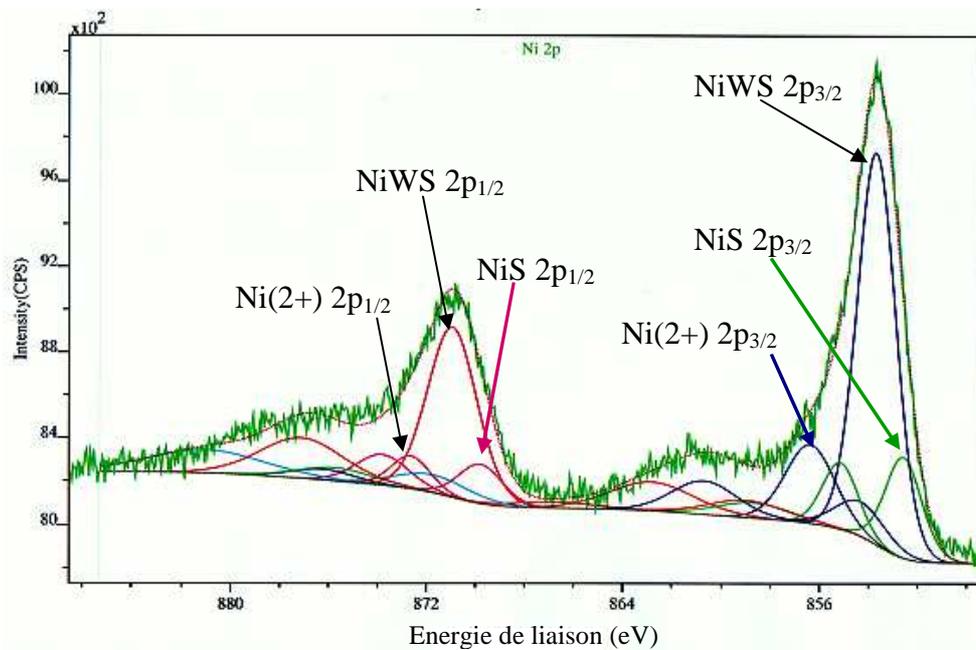


Figure A6-2 : Représentation schématique de la décomposition du spectre XPS Ni 2p du nickel (les satellites des différentes phases ne sont pas désignés par soucis de clarté)

Les différentes composantes sont attribuées à :

- une composante correspondant à la phase sulfure NiS : les deux pics sont attribuables aux niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2} respectivement à 852,6 eV et 870 eV.
- une composante correspondant à la phase promue NiWS : les deux pics sont attribuables aux niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2} respectivement à 853,7 eV et 871,1 eV.
- une composante qui correspond à la présence d'une phase oxyde Ni(2+) : les deux pics sont attribuables aux niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2} respectivement à 856,4 eV et 873,8 eV.

Les données XPS caractéristiques des différentes phases sont résumées dans le tableau A6-2, ces contraintes seront appliquées pour la décomposition de tous les spectres Ni 2p des catalyseurs sulfurés.

Phase	Contribution	Energie de liaison (eV)	Intensité	Largeur à mi-hauteur (eV)
NiS	Ni 2p _{3/2}	852,6 (A)	B	C
	Ni 2p _{1/2}	870 (A + 17,4)	B*0,5	C*1,29
	Sat. 1	A + 1,84	B*2,04	C*0,58
	Sat. 2	A + 5,8	B*2,24	C*0,42
	Sat. 3	A + 19,3	B*2,90	C*0,40
	Sat. 4	A + 23,9	B*4,60	C*0,50
NiWS	Ni 2p _{3/2}	853,7 (D)	E	F
	Ni 2p _{1/2}	871,1 (D + 17,4)	E*0,57	F*1,39
	Sat. 1	D + 1,82	E*0,08	F*0,77
	Sat. 2	D + 7,33	E*0,14	F*1,54
	Sat. 3	D + 20,12	E*0,05	F*1,14
	Sat. 4	D + 23,81	E*0,21	F*2,33
Ni(2+)	Ni 2p _{3/2}	856,4 (G)	H	I
	Ni 2p _{1/2}	873,8 (G + 17,4)	H*0,38	I*0,96
	Sat. 1	G + 2,16	H*1,20	I*1,23
	Sat. 2	G + 6,13	H*0,75	I*1,80
	Sat. 3	G + 19	H*0,17	I*1,14
	Sat. 4	G + 24,12	H*0,69	I*2,55

Tableau A6-2 : Paramètres XPS utilisés pour la décomposition du spectre Ni 2p (l'indication « Sat. » désigne les satellites associés aux deux contributions principales)

A partir de cette décomposition, on en déduit le taux de promotion qui correspond au rapport de la teneur absolue en phase sulfure NiWS sur la concentration atomique (fraction atomique) en nickel :

$$\text{Taux de promotion [\%]} = \frac{\text{Teneur absolue en NiWS}}{\text{Concentration atomique en Ni}} * 100$$

Ce taux correspond au pourcentage de l'élément promoteur, le nickel, qui se trouve engagé dans la phase NiWS.

- [1] Coulier L., Kishan G., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; J. Phys. Chem., 106, 5897-5906, 2002
- [2] Hensen E. J. M., Van der Meer Y., Van Veen J. A. R., Van der Kraan A.M. ; Journal of Catalysis 228, 433-446, 2004
- [3] Kelly S.D., Yang N., Mickelson G.E., Greenlay N., Karapetrova E., Sinkler W., Bare S.R. ; Journal of Catalysis, 263, 16-33, 2009
- [4] Prins R., Nicosia D., Sun M. ; Catalysis Today 86, 173-189, 2003
- [5] Hensen E.J.M., Van der Meer Y., Van Veen J.A.R., Niemantsverdriet J.W. ; Applied Catal. A : General 322, 16-32, 2007
- [6] Reinhoudt H.R., Crezee E., Van Langeveld A.D., Kooyman P.J., Van Veen J.A.R., Mouljin J.A. ; J. Catal. 196, 315-329, 2000

Annexe 7 : Test catalytique en hydrogénation du toluène en présence d'aniline (HTA)

1. Principe

L'évaluation de l'activité hydrogénante est réalisée à l'aide du test HTA (figure A7-1), sur des catalyseurs sulfurés supportés, en présence d'H₂S et sous pression d'hydrogène. La fonction acide du catalyseur est inhibée par la présence de l'aniline, à faible température et par la présence de NH₃ à plus forte température. L'aniline et NH₃ vont réagir via une réaction acide-base avec les sites acides du support.

2. Conditions de test

Le test se décompose en deux phases : la sulfuration et le test catalytique (figure A7-2). L'opération de sulfuration, effectuée in situ, nécessite un mélange contenant de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré. Le test catalytique se déroule en phase gaz, dans un réacteur à lit fixe. Le catalyseur est mis sous hydrogène à une pression de 60 bars et il est mouillé à température ambiante avec la charge de sulfuration. Cette charge est composée de 0,5 % en masse d'aniline, 6 % de diméthylsulfure DMDS, 20 % de toluène et 73,5 % de cyclohexane.

La sulfuration est effectuée dès température ambiante jusqu'à 350°C et elle est maintenue à cette température pendant deux heures, avec une rampe de montée en température de 2°C.min⁻¹, une VVH (débit de charge/volume de catalyseur/h) de 4 h⁻¹ et un rapport volume d'hydrogène/charge liquide (H₂/HC) de 450. Le DMDS se décompose en méthane et H₂S (agent sulfurant) vers 200°C, et l'aniline se décompose en cyclohexane et NH₃ (inhibiteur de site acide du catalyseur) également vers 200°C. La sulfuration terminée, le catalyseur est soumis aux conditions réactionnelles du test catalytique.

Le test d'hydrogénation du toluène est effectué avec la même charge liquide que la charge de sulfuration. La présence de cyclohexane permet de mesurer l'activité isomérisante du catalyseur. Le test est effectué à 350°C à VVH égal à 2 h⁻¹ et un rapport H₂/HC équivalent à celui de la sulfuration, avec prélèvement de 5 recettes qui sont analysées par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe est couplé à un système informatique qui intègre les pics obtenus pour chaque produit. Les rapports chromatographiques permettent

Annexe 7 : Test catalytique en hydrogénation du toluène en présence d'aniline (HTA)

d'identifier les différents composés en fonction de leur temps de rétention et donnent directement leur pourcentage massique dans la recette.



Figure A7-1 : Photographie de l'unité

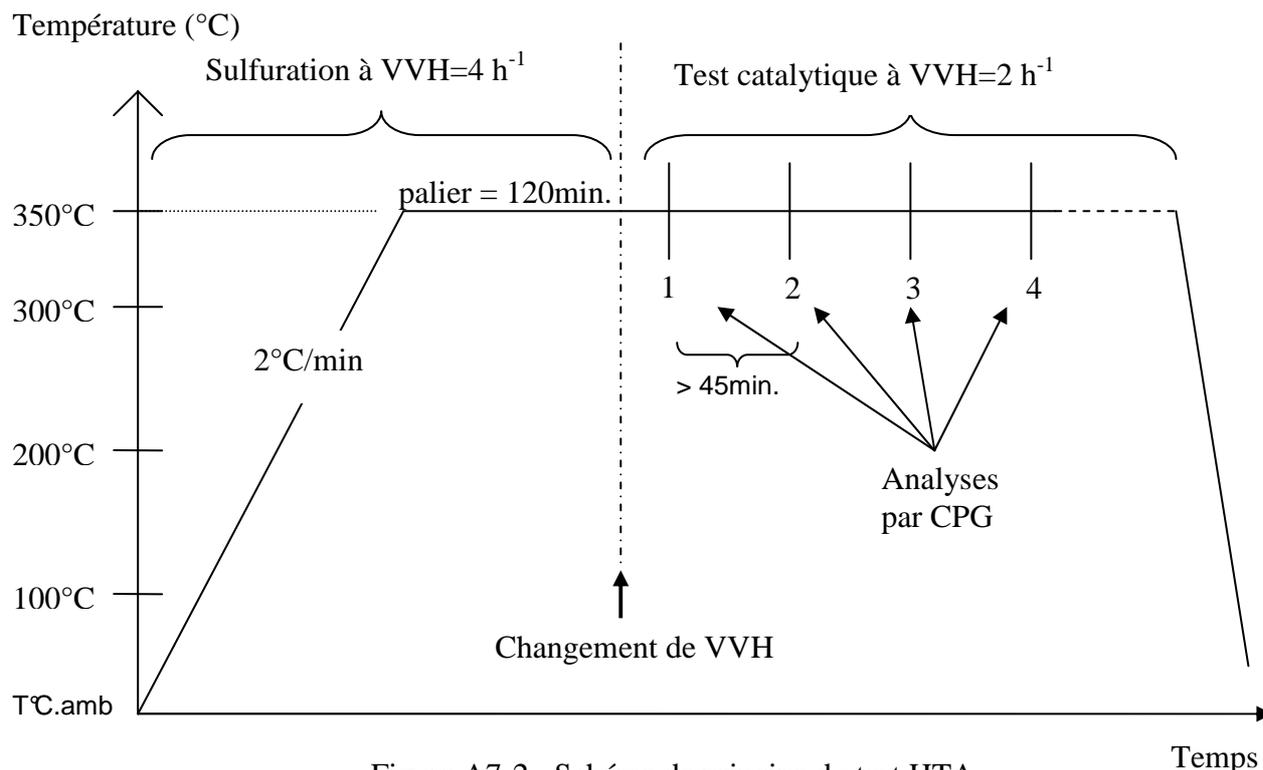


Figure A7-2 : Schéma de principe du test HTA

3. Equations permettant l'exploitation des résultats catalytiques

Le pourcentage d'hydrogénation du toluène s'exprime de la façon suivante :

$$\% \text{ HYD toluène} = \frac{\sum \% \text{ mol produit A}}{\sum \% \text{ mol produit A} + \sum \% \text{ mol produit B}} * 100$$

Les produits A regroupent tous les produits issus du toluène subissant au moins une étape d'hydrogénation, et les produits B rassemblent le toluène non converti et tous les produits issus de la dismutation du toluène et ses isomères.

La conversion du toluène est exprimée par l'activité hydrogénante AH en faisant l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1. Cette conversion du toluène caractérise la fonction hydrogénante du catalyseur. Le domaine des activités hydrogénantes est compris entre 0,1 et 2 pour la plupart des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage.

$$AH = \ln \frac{100}{(100 - \% \text{ HYD toluène})}$$

RESUME

Pour répondre à l'évolution du marché des carburants orienté vers une production maximale en produits légers (gazole, kérosène) moins polluants, il est intéressant de développer des catalyseurs d'hydrocraquage plus performants. Une des voies d'amélioration passe par l'optimisation de la phase hydro-déshydrogénante (sulfure mixte de métaux nickel et tungstène) de ces catalyseurs. Les solides actuellement utilisés sont du type NiW/SiAl, ils sont préparés par imprégnation d'une solution de métatungstate d'ammonium et de nitrate de nickel sur un support de silice-alumine.

Ce travail propose une nouvelle méthode de synthèse de ces solides. Nous avons préparé des catalyseurs d'hydrocraquage à partir de sels d'hétéropolyanions à structure de Keggin et Keggin lacunaire associant le tungstène, le nickel et le phosphore ou le silicium, le nickel étant introduit en contre-ion de l'unité de Keggin. Par ailleurs, une préparation originale d'hétéropolyanion monosubstitué, où le nickel est présent en contre-ion et également au sein même de l'unité de Keggin à la place d'un atome de tungstène, est présentée.

Les caractérisations physico-chimiques réalisées à chaque étape de la préparation du catalyseur permettent de décrire la genèse des précurseurs oxydes. Ces solides sont activés par sulfuration. Les catalyseurs sont testés en hydrogénation du toluène et les activités sont comparées à celles obtenues avec des catalyseurs préparés selon les procédures industrielles. Le catalyseur innovant à base d'HPC $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ a une activité en hydrogénation supérieure de 30 % à celle du catalyseur classique. Une meilleure décoration des feuillets de WS_2 (l'espèce active du catalyseur) par le nickel lors de l'étape de sulfuration explique l'amélioration de l'activité catalytique.

Mots clefs : Hydro-déshydrogénante, Catalyseur, Hydrocraquage, NiW/SiAl, Hétéropolyanion, Sulfuration, Hydrogénation du toluène.

SUMMARY

To follow the evolution of the fuel market oriented toward a maximum production of cleaner light products (diesel, kerosene), it is important to develop more efficient hydrocracking catalysts. One of the possible routes is the optimization of the hydro-dehydrogenation phase (nickel tungsten mixed sulfide) of the catalysts. The solids currently used are NiW/SiAl prepared by impregnation of silica-alumina by a solution of ammonium metatungstate and nickel nitrate.

This work deals with a new method of preparation of the oxidic precursor of the hydrocracking catalysts. They have been prepared using salts of Keggin type heteropolyanions containing tungsten, nickel and phosphorus or silicon as starting material. Moreover, a novel preparation of monosubstituted heteropolyanion, in which nickel replaces one tungsten atom in the Keggin unit, is presented.

Physicochemical studies performed at various steps of the catalysts synthesis allow to describe the genesis of oxidic precursors. These solids were sulphided and their activities in toluene hydrogenation were measured and compared with those obtained with catalyst prepared by conventional methods. The innovating $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ HPC based catalyst, is 30 % more active in hydrogenation than the conventional catalyst. A better decoration of WS_2 slabs (the active species of the catalyst) by nickel during the sulfidation step explains the improvement of catalytic activity.

Key words : Hydro-dehydrogenation, Catalyst, Hydrocracking, NiW/SiAl, Heteropolyanion, Sulfidation, Toluene hydrogenation.