

N° d'ordre : 1182

50 376
1984
101

50 376
4984
404

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE
MENTION SPECTROCHIMIE

par

Luc BLANCHARD

Maître ès Sciences



**PREPARATION ET CARACTERISATION D'OXYDES
ET SULFURES MIXTES A BASE DE NICKEL
ET DE TUNGSTENE.**
**EXTENSION A L'ETUDE D'UN CATALYSEUR
D'HYDROTRAITEMENT NiO-WO₃ / γ -Al₂O₃**

Soutenue le 5 juillet 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	J.P.	BONNELLE	Président
		J.	GRIMBLot	Rapporteur
	Mme	M.	BREYSSE	Examineur
	MM.	D.	DECROOcq	Examineur
		P.C.H.	MITCHELL	Examineur
		H.	TOULHOAT	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE I.

Je tiens à exprimer ma gratitude à son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, pour les discussions fructueuses qui ont contribué à mener à bien ce travail.

Monsieur J. GRIMBLLOT, Maître Assistant, a suivi cette étude avec une compétence et une disponibilité constantes.

Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à Madame M. BREYSSE, Maître de Recherche au C.N.R.S. à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de LYON,

à Monsieur P.C.H. MITCHELL, Professeur à l'Université de READING (Grande-Bretagne),

à Monsieur D. DECROOQ, Directeur du C.E.S.R.G.C. à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs

et à Monsieur H. TOULHOAT, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole,

pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au Jury de cette thèse.

Les spectres Raman ont été réalisés par Monsieur E. PAYEN et les spectres I.R. par Monsieur B. SOMBRET ; les aires spécifiques ont été mesurées par Madame C. GUELTON. Je les remercie pour leur précieuse collaboration.

Mesdames F. TAILLY, N. STRATMAINS et L. SAINLEGER ont participé à la réalisation matérielle de ce mémoire. Je les en remercie vivement.

Enfin, que toutes les personnes qui, par des conseils avisés ou par une bonne humeur communicative, ont rendu enrichissant et agréable mon séjour dans ce laboratoire, soient ici chaleureusement remerciées.

SOMMAIRE

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE	2
CHAPITRE I : PARTIE EXPÉRIMENTALE	
1 - LA SPECTROSCOPIE SPX	3
1.1 - Principe	3
1.2 - Analyse qualitative	3
1.2.1 - Généralités	3
1.2.2 - Déplacement chimique	4
1.2.3 - Détermination de l'énergie de liaison - Choix d'une référence	4
1.3 - Analyse quantitative	5
1.3.1 - Aspect général	5
1.3.2 - Analyse de surface	6
1.3.3 - Analyse semiquantitative	6
1.4 - Description du spectromètre	8
1.5 - Prétraitement de l'échantillon	8
1.6 - Disposition de l'échantillon	8
2 - SPECTROSCOPIES RAMAN ET INFRA-ROUGE	9
3 - DIFFRACTION DE RAYONS X	9
4 - MESURE DE L'AIRES SPÉCIFIQUE	9
5 - MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES	9
5.1 - Adsorption d'ammoniac	10
5.2 - Réduction	10
6 - PRODUITS ET RÉACTIFS UTILISÉS	10
6.1 - Catalyseurs	10
6.2 - Réactifs et produits commerciaux	11
BIBLIOGRAPHIE	12

CHAPITRE II - LES OXYDES MASSIQUES NICKEL-TUNGSTÈNE

1 - PRÉPARATION DES OXYDES	13
2 - ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X	14
3 - ANALYSE RAMAN ET INFRA-ROUGE	15
3.1 - Bibliographie	15
3.2 - Résultats Raman	15
3.3 - Résultats Infra-rouge	17
4 - RÉSULTATS ESCA	18
4.1 - Bibliographie	18
4.2 - Résultats	18
4.2.1 - <i>Le tungstène</i>	18
4.2.2 - <i>Nickel et oxygène</i>	18
4.2.3 - <i>Bande de Valence</i>	21
4.2.4 - <i>Aspect quantitatif</i>	21
5 - DOSAGE DE L'ACIDITÉ	22
5.1 - Introduction	22
5.2 - Résultats et discussion	22
6 - CONCLUSION	24
BIBLIOGRAPHIE	26

CHAPITRE III - LES SULFURES MASSIQUES NICKEL-TUNGSTÈNE

1 - SÉRIE NiW - S	29
1.2 - Analyse par diffraction de rayons X	29
1.3 - Résultats ESCA	30
1.3.1 - <i>Bibliographie</i>	30
1.3.2 - <i>Le tungstène</i>	31
1.3.3 - <i>Le nickel et le soufre</i>	31
1.3.4 - <i>Aspect quantitatif</i>	34
1.4 - Aires spécifiques	37
2 - SÉRIE NiW-SIS	37
2.1 - Préparation	37
2.2 - Analyse par diffraction de rayons X	38
2.3 - Résultats ESCA	39
2.3.1 - <i>Le tungstène</i>	39
2.3.2 - <i>Le nickel et le soufre</i>	40
2.3.3 - <i>Aspect quantitatif</i>	40
2.4 - Aires spécifiques	41

3 - DISCUSSION	41
3.1 - Le tungstène	41
3.2 - Le nickel	42
3.3 - Répartition de surface du nickel et du tungstène	43
3.4 - Proposition d'un modèle	45

4 - CONCLUSION	46
----------------	----

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE IV - ÉTUDE DES PHASES OXYDE, RÉDUIT ET SULFURE D'UN CATALYSEUR $\text{NiW-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

1 - ÉTUDE DU PRÉCURSEUR OXYDE	48
1.1 - Résultats ESCA	48
1.2 - Résultats Raman	49
2 - ÉTUDE DE LA RÉDUCTION	49
2.1 - Résultats ESCA	49
2.2 - Résultats de thermogravimétrie	52
2.3 - Comparaison avec NiWO_4 et $\text{NiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	52
2.4 - Calcul des tailles des cristallites de nickel métallique	53
2.5 - Discussion et conclusion	57
3 - ÉTUDE DE LA SULFURATION	59
3.1 - Résultats	60
3.1.1 - Tungstène et soufre	61
3.1.2 - Nickel	61
3.2 - Discussion et conclusion	62
4 - CONCLUSION	64
BIBLIOGRAPHIE	65
CONCLUSION GÉNÉRALE	

INTRODUCTION

Dans le but d'éliminer les hétéroatomes (azote, soufre, oxygène et métaux) et éventuellement l'hydrogène des molécules insaturées qu'elles contiennent, les coupes pétrolières, notamment les plus lourdes et les résidus sous vide doivent subir des réactions d'hydrotraitement catalytique. Cette étape indispensable a vu son importance s'accroître au cours de ces dernières années car des bruts de plus en plus lourds sont fournis aux raffineries.

Les catalyseurs utilisés dans l'hydrorafinage sont constitués d'un mélange des métaux du groupe VI A (Mo, W) et du groupe VIII (Co et Ni) déposé sur alumine. Les systèmes $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont en général les plus utilisés, car très actifs pour l'hydrodésulfuration (H D S) et l'hydrodésazotation (H D N), et les plus connus, leur caractérisation physicochimique a fait l'objet de nombreux travaux, en particulier dans ce laboratoire (1) à (5).

Le couple nickel-tungstène peu employé en H D S est un système qui peut être intéressant pour l'H D N ; de plus ses qualités hydrogénantes le destinent également à l'hydrodéaromatisation (H D A) des fractions lourdes et à l'hydrogénation sélective des essences de pyrolyse (3). Il est moins bien connu que les couples précédents (6) à (9) et les études structurales et catalytiques qui lui sont consacré se développent actuellement.

Dans ce contexte, il nous a paru intéressant d'étudier par diverses techniques des composés mixtes nickel-tungstène massiques et supporté. Un développement plus approfondi portera sur l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX ou ESCA). Cette technique est une méthode d'analyse de surface qualitative et semi-quantitative ; ce deuxième aspect permettra de déterminer des migrations d'espèces et des ségrégations de phases à la surface des échantillons.

Ce travail est constitué de trois parties. Après l'aspect expérimental, nous étudierons, dans les deux chapitres suivants, le système nickel-tungstène non supporté. L'accent sera mis sur la phase sulfure qui est la plus active en H D S, H D N et H D A et deux séries de sulfures seront analysées dont l'une est obtenue par sulfuration d'oxydes caractérisés dans le second chapitre. Dans le quatrième chapitre un catalyseur industriel $\text{NiW}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sera étudié à l'état oxyde, réduit et sulfuré.

BIBLIOGRAPHIE

- * -

- (1) P.C.H. MITCHELL,
"The Chemistry of some Hydrodesulphurisation Catalysts containing Molybdenum", Climax Molybdenum Co, London (1967).
- (2) F.E. MASSOTH,
Adv. Catal. 27, 265 (1978).
- (3) J.F. LEPAGE,
"Catalyse de Contact", Edit. Technip, Paris (1978).
- (4) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE,
J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981).
- (5) S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT
et Y. JACQUIN,
Applied Catalysis 7, 91 (1983).
- (6) R.J.H. VOORHOEVE et J.C.M. STUIVER,
J. Catal. 23, 228-235, 236-242, 243-252 (1971).
- (7) A.L. FARRAGHER et P. COSSEE,
in Proc. Fifth. Inst. Congress on Catalysis, J.W. Hightower Ed.
(1973), p. 1301.
- (8) K.T. Ng et D.M. HERCULES,
J. Phys. Chem. 80, 2094 (1976).
- (9) D.S. THAKUR, P. GRANGE et B. DELMON,
J. of Less. Com. Metals 64, 201 (1979).

CHAPITRE I

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1 - LA SPECTROSCOPIE SPX.

1.1 Principe.

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à irradier un matériau par un faisceau de rayons X et à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par photoémission. Le principe de la conservation de l'énergie est respecté et la formule reliant l'énergie cinétique d'un électron à l'énergie de liaison du niveau dont il provient s'écrit en première approximation :

$$E_{ci} = h\nu - E_{li} \quad (I)$$

où E_{ci} désigne l'énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné

$h\nu$ l'énergie des photons X incidents

E_{li} l'énergie de liaison du niveau électronique i pour un élément donné.

1.2 Analyse qualitative.

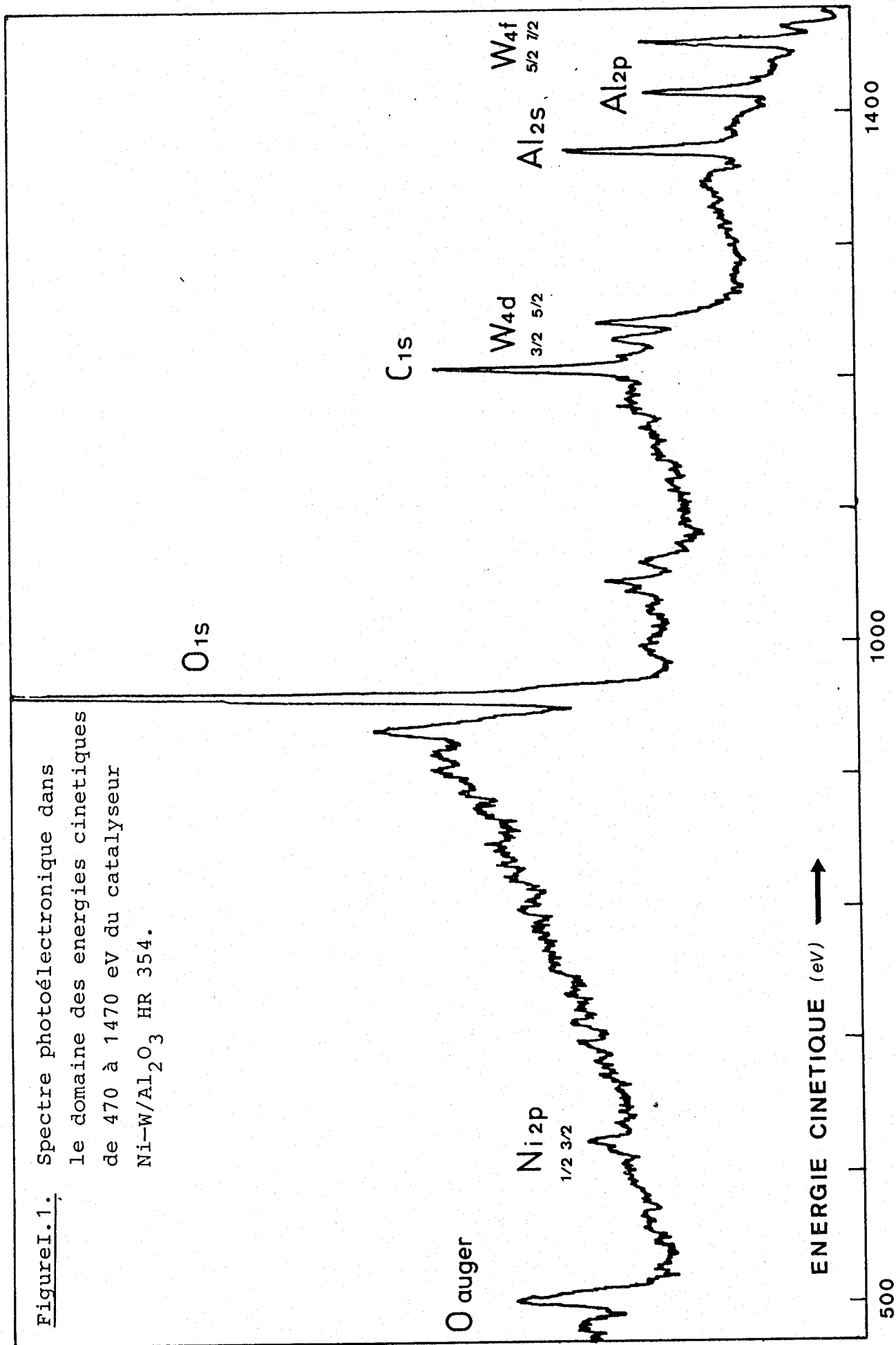
1.2.1 Généralités.

L'énergie de liaison d'un niveau électronique déterminé est caractéristique d'un élément et dans la mesure où l'énergie des photons X incidents lui est supérieure, la spectroscopie SPX permet de détecter tous les éléments constituant le matériau analysé exceptés H et He.

Dans la figure I.1 est reporté un spectre SPX caractéristique d'un catalyseur d'hydrotraitement NiW/Al₂O₃.

Les pics peuvent se présenter sous la forme de singulets (O1S, C1S) ou de doublets (W4d_{3/2}, 5/2), ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage L-S. Certaines de ces raies sont accompagnées d'un pic satellite situé du côté des basses énergies cinétiques du pic principal (Ni2p_{3/2}). En outre, les électrons ayant perdu de l'énergie cinétique par des chocs inélastiques durant la traversée du solide, provoquent l'apparition d'un bruit continu croissant avant chaque raie intense (O1S). Enfin, il existe des structures qui ont pour origine le phénomène "Auger" et dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie des photons X incidents.

Figure I.1. Spectre photoélectronique dans le domaine des énergies cinétiques de 470 à 1470 eV du catalyseur Ni-W/Al₂O₃ HR 354.



1.2.2. Déplacement chimique.

La spectroscopie SPX permet également de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure l'environnement chimique immédiat des éléments par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques de l'atome. Dans le cas du nickel par exemple, on différencie facilement le métal de l'ion Ni^{2+} ainsi que la nature des ligandes ou anions qui lui sont associés : oxyde, hydroxyle, sulfure ou sulfate.

1.2.3 Détermination de l'énergie de liaison - Choix d'une référence.

D'après la formule (I) présentée dans le paragraphe 1.1, on peut déterminer l'énergie de liaison E_{li} si l'on connaît E_{ci} et $h\nu$. En réalité il faut compléter cette égalité de la manière suivante :

$$E_{li} = h\nu - E_{ci} - \phi_{SP} \quad (II)$$

où ϕ_{SP} est la fonction d'extraction du spectromètre.

D'autre part, le processus de photoéjection des électrons induit un appauvrissement de la région de surface en porteurs libres et crée, au niveau des premières couches de l'échantillon semi-conducteur ou isolant, un potentiel positif qui ralentit les électrons et modifie leur énergie cinétique. C'est l'effet de charge.

Il existe plusieurs méthodes pour palier à ces difficultés :

- utilisation d'un étalon interne en contact intime avec les éléments du matériau analysé. Par exemple, l'aluminium dans des catalyseurs supporté sur alumine.
- déposition d'or utilisé comme référence, sous forme d'îlots métalliques à la surface de l'échantillon.
- utilisation du carbone de contamination si il ne subit pas de transformation chimique durant l'analyse.

Pour les catalyseurs supportés sur Al_2O_3 nous avons choisi la première méthode en utilisant le niveau $Al2p$ à 74, 8 eV comme référence. Mais pour tous les autres échantillons, nous avons opté pour la troisième solution en considérant que les transformations chimiques du carbone, notamment l'oxydation, sont peu probables à la surface des solides étudiés. L'énergie de liaison du carbone de contamination, communément admise dans la littérature, est au niveau C_{15} de 285 eV. Ces deux méthodes consistent à calculer les énergies de liaison des éléments étudiés à partir de celle de l'aluminium au niveau $Al2p$ ou du

carbone au niveau C_{1S} de la manière suivante :

Si $E_c C_{1S}$ est l'énergie cinétique du carbone au niveau C_{1S} dans une expérience donnée, on a d'après (II) :

$$E_c C_{1S} + 285 = h\nu - \phi_{SP}$$

et pour tout élément au niveau électronique i :

$$E_{c_i} + E\ell_i = h\nu - \phi_{SP}$$

et donc :

$$E\ell_i = E_c C_{1S} + 285 - E_{c_i}.$$

Pour que cette expression reste correcte, il faut que $E_c C_{1S}$ soit mesurée fréquemment pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge durant l'expérience.

1.3 Analyse quantitative.

1.3.1 Aspect général.

Il existe une relation entre le nombre de centres émetteurs d'électrons et l'intensité du signal SPX correspondant à ce niveau électronique. Dans le cas de photoélectrons provenant d'une couche d'épaisseur dz et de profondeur z , cette formule s'écrit :

$$dI = \phi \cdot \sigma_{n,\ell} \cdot N \cdot T \cdot \exp\left(\frac{-z}{\Lambda}\right) dz.$$

- où
- ϕ désigne le flux de photons X incidents
 - $\sigma_{n,\ell}$: la section de capture de la sous couche n,ℓ .
 - N : la concentration de centres émetteurs par unité de volume.
 - T : le facteur de transmission du spectromètre.
 - Λ : le libre parcours moyen de l'électron dans le solide.

Si z varie de 0 à ∞ il vient :

$$I = \phi \sigma_{n,\ell} N \cdot T \cdot \Lambda \quad (III)$$

1.3.2 Analyse de surface.

Le libre parcours moyen λ est la distance moyenne que peut parcourir l'électron dans le solide entre deux chocs. L'atténuation du flux des photons X incidents est très faible dans la région du solide émettant des électrons capables de sortir de l'échantillon sans subir de chocs inélastiques (1), c'est donc la valeur de λ qui déterminera la profondeur maximale analysée par SPX. Cette valeur, qui dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons, est comprise entre 5 et 50 Å (2) (3). Cela signifie que les électrons analysés proviennent des premières couches du solide et donc la spectroscopie SPX est essentiellement une technique d'analyse de surface. Elle est en cela toute indiquée pour l'étude des catalyseurs.

1.3.3 Analyse semiquantitative.

D'après l'expression (III), il est possible en théorie de déterminer la concentration d'un élément si l'on connaît l'intensité du pic d'un de ses niveaux électroniques. Mais pratiquement, les valeurs de ϕ et de T sont difficiles à mesurer et, pour éliminer ces deux facteurs, on se servira de rapports d'intensités de pics qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

Dans les catalyseurs supportés, nous utiliserons l'expression $(\frac{M_x}{Al2p})_{SPX}$ qui représente le rapport des intensités du pic de l'espèce supportée M au niveau x et de la raie de l'aluminium au niveau Al2p.

Dans les échantillons massiques, nous comparerons souvent la composition globale des oxydes ou des sulfures avec leur stoechiométrie de surface. L'utilisation de la formulation classique $(\frac{A_x}{B_y})_{SPX}$ comparée au rapport stoechiométrique $(\frac{A}{B})_{STO}$ n'est pas satisfaisante lorsque la composition des échantillons varie de 0 à 100 % en élément A par exemple, c'est pourquoi nous employerons dans ce cas, le rapport $(\frac{A}{A+B})_{SURF}$ qui exprime, en pourcentage, la concentration superficielle de l'élément A que l'on obtient à partir du rapport d'intensités $(\frac{A_x}{B_y})_{SPX}$.

D'après la formule (III), le rapport $(\frac{A_x}{B_y})_{SPX}$ s'écrit :

$$\left(\frac{A_x}{B_y}\right)_{SPX} = \frac{\phi \cdot \sigma_{Ax} \cdot [A] \cdot T_{Ax} \cdot \lambda_{Ax}}{\phi \cdot \sigma_{By} \cdot [B] \cdot T_{By} \cdot \lambda_{By}} \quad (IV)$$

Dans le spectromètre A.E.I ES 200, le facteur de transmission T est proportionnel à l'énergie cinétique des électrons.

Les valeurs de σ , corrigées du facteur d'asymétrie β , sont respectivement pour $Ni2p_{3/2}$, $W4f_{5/2,7/2}$ et $S_{2p_{1/2,3/2}}$:

$$\sigma_{Ni2p_{3/2}} = 14,61 \left(1 + \frac{1,425}{4}\right) = 19,82.$$

$$\sigma_{W4f_{5/2,7/2}} = (4,32 + 5,48) \left(1 + \frac{1,35}{4}\right) = 13,11$$

et

$$\sigma_{S_{2p_{1/2,3/2}}} = (1,11 + 0,57) \left(1 + \frac{1,15}{4}\right) = 2,16 \quad \text{D'après (4) et (5).}$$

Le rapport $\frac{\hat{A}_x}{\hat{A}_y}$ est calculé en utilisant l'expression suivante :

$$\frac{\hat{A}_x}{\hat{A}_y} = \left(\frac{E_{cAx}}{E_{cBy}}\right)^a$$

avec $a = 0,50$ d'après BRIGGS (6) ou $a = 0,77$ d'après EBEL (7).

On obtient finalement : $\left(\frac{Ni2p_{3/2}}{W4f_{5/2,7/2}}\right)_{SPX} = K \left(\frac{Ni}{W}\right)_{STO}$ avec $K = 0,39 \pm 0,05$

Le rapport $\left(\frac{Ni}{W}\right)_{STO}$ représente une stoechiométrie superficielle, aussi nous l'appellerons $\left(\frac{Ni}{W}\right)_{SURF}$

$$\left(\frac{Ni}{W}\right)_{SURF} = \frac{1}{K} \left(\frac{Ni2p_{3/2}}{W4f_{5/2,7/2}}\right)_{SPX} \quad \text{et} \quad \left(\frac{Ni}{Ni+W}\right)_{SURF} = \frac{\left(\frac{Ni}{W}\right)_{SURF}}{1 + \left(\frac{Ni}{W}\right)_{SURF}}$$

Donc :

$$\left(\frac{Ni}{Ni+W}\right)_{SURF} = \frac{\left(\frac{Ni2p_{3/2}}{W4f_{5/2,7/2}}\right)_{SPX}}{K + \left(\frac{Ni2p_{3/2}}{W4f_{5/2,7/2}}\right)_{SPX}}$$

Le rapport $(\frac{Ni}{Ni+W})_{SURF}$ calculé à partir des données d'intensité SPX sera comparé au rapport massique $(\frac{Ni}{Ni+W})_{STO}$.

Nous utiliserons également à la fin de ce mémoire les rapports suivants :

$$(\frac{S_{2p}}{W_{4f_{5/2,7/2}}})_{SPX} = 0,14 (\frac{S}{W})_{STO} \text{ et } (\frac{S_{2p}}{Ni_{2p_{3/2}}})_{SPX} = (0,37 \pm 0,04) (\frac{S}{Ni})_{STO}$$

1.4 DESCRIPTION DU SPECTROMETRE.

Le spectromètre est un A.E.I. ES 200 B. Il se compose d'une source de radiation, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'un groupe de pompage (*Fig. I-2*).

Les caractéristiques des différents éléments importants du spectromètre (source, analyseur, système de détection et d'acquisition) ont déjà été développées dans les thèses de P. DUFRESNE (8) et A. D'HUYSSER (9) aussi nous ne les aborderons pas.

1.5 PRETRAITEMENT DE L'ECHANTILLON.

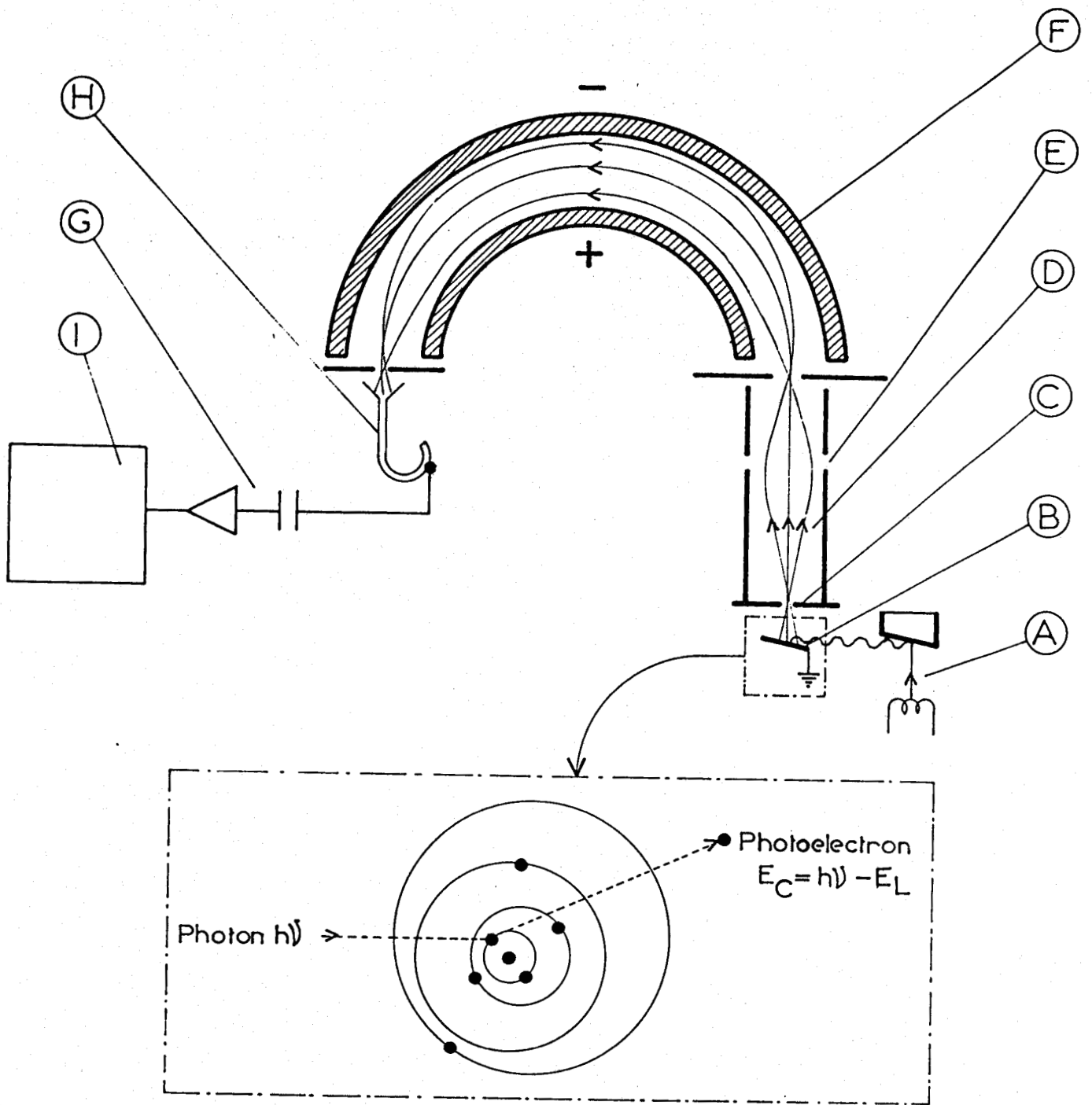
Un circuit réactionnel couplé à un four mis au point par P. DUFRESNE (8) permet de réaliser divers traitements (réduction, sulfuration) sur l'échantillon avant qu'il ne soit analysé par SPX. Une boîte à gants placée entre le four et le sas du spectromètre, autorise le transfert de l'échantillon prétraité en atmosphère inerte (généralement N_2 sec).

1.6 DISPOSITION DE L'ECHANTILLON.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme d'extrudés ou de poudre et certains sont sensibles à l'oxygène de l'air. Plusieurs techniques sont envisageables pour les déposer sur le porte échantillon :

- la première méthode consiste à mettre la poudre en suspension dans un agent mouillant (isopropanol) puis à la vaporiser sur un porte échantillon à face plane en acier inoxydable. Elle est surtout utilisée lorsque l'échantillon subit un prétraitement dans le circuit réactionnel placé en amont du spectromètre.

- Dans la seconde technique, la poudre est pressée sur un porte échantillon en cuivre recouvert d'un métal mou : l'indium. Elle sera employée



- (I) Enregistreur
- (H) Multiplicateur d'électrons
- (G) Amplification et comptage
- (F) Analyseur d'énergie
- (E) Lentille
- (D) Photoelectrons
- (C) Fente
- (B) Echantillon
- (A) Générateur de rayons X

Figure I.2.

Principe et schéma
d'un spectromètre de
photoelectrons

lorsque les échantillons auront été prétraités en dehors du circuit réactionnel décrit précédemment. Dans ce cas, l'ampoule contenant l'échantillon sensible à l'air est ouverte dans la boîte à gants purgée par l'azote sec.

2 - SPECTROSCOPIES RAMAN ET INFRA-ROUGE.

Depuis quelques années, il est apparu que les spectroscopies Raman et Infra-rouge étaient complémentaires des techniques d'analyse de surface (SPX et ISS par exemple) pour l'étude et la caractérisation des catalyseurs (10), (11).

Les spectres Raman ont été obtenus par E. PAYEN soit par spectromètre Raman conventionnel Ramanor HG.2 ou par microsonde Raman Laser Mole (dans le cas d'échantillons présulfurés, une cellule à atmosphère contrôlée (12) a été utilisée). Les mesures Infra-rouge ont été effectuées par B. SOMBRET sur Brucker IFS 113. Avant l'analyse, les échantillons sont broyés et mélangés au polyéthylène ou à KBr puis ils sont pressés sous forme de disques très fins. L'ensemble de ces appareils se trouve au laboratoire IR et Raman de LILLE I.

3 - DIFFRACTION DE RAYONS X.

Un diffractomètre de poudre Philips PW 1008 fournit les spectres R.X. La source de rayons X est constituée d'une anticathode de chrome filtrée par le vanadium ou d'une anticathode de cuivre filtrée par le nickel.

4 - MESURE DE L'AIRE SPÉCIFIQUE.

Les aires spécifiques sont mesurées sur une balance différentielle SARTORIUS par la méthode B.E.T. La molécule sonde utilisée est l'argon à la température de l'azote liquide.

5 - MÉTHODES GRAVIMÉTRIQUES.

Les mesures de thermogravimétrie sont réalisées sur une balance SARTORIUS 4102 de sensibilité maximale 0,1 µg en statique. En dynamique, la précision représente 0,5 % de la plage d'échelle utilisée. La prise d'essai est en général de l'ordre de 80 mg

Le circuit des gaz est symétrique au niveau de la balance. Les traces d'eau qui subsistent dans l'azote U et l'hydrogène U sont éliminées par condensation dans des pièges refroidis à - 80° C. Deux fours permettent de chauffer l'échantillon jusqu'à 600° C.

Deux réactions sont suivies par thermogravimétrie : l'adsorption d'ammoniac sur des oxydes massiques nickel-tungstène et la réduction d'un catalyseur Ni-W/Al₂O₃.

5.1 Adsorption d'ammoniac.

Environ 60 mg d'échantillon sont placés dans la nacelle et dégazés à 300° C par N₂. Lorsque la masse est stabilisée (environ deux heures), la température est ramenée à 20° C et l'ammoniac introduit dans la balance avec une pression partielle de 0,2 atmosphère pendant 20 minutes. Le solide est ensuite purgée par l'azote pendant 12 heures à température ambiante. On procède alors à l'évacuation de l'ammoniac à trois températures différentes. Les paliers observés pour chacune de ces températures permettent de calculer les quantités de NH₃ chimisorbée irréversiblement à 100° C, 200° C et 300° C.

5.2 Réduction.

On introduit 80 mg d'échantillon dans la balance et le dégazage sous azote est effectué à 500° C. Dès que la masse est stabilisée, l'échantillon est amené à la température désirée et l'hydrogène pur introduit dans la balance. Après chaque réduction, on revient à l'état initial en réoxydant le solide à la température du traitement réducteur précédent.

6 - PRODUITS ET RÉACTIFS UTILISÉS.

6.1 Catalyseurs.

L'échantillon NiW/Al₂O₃ HR 354 est un catalyseur industriel fabriqué par PROCATALYSE. Il est préparé suivant la méthode d'imprégnation successive :

- la solution de tungstène est imprégnée sur alumine γ (238 mg⁻¹) qui est ensuite séchée à 110 ° C pendant 12 heures et calcinée à 350° C pour libérer l'ammoniaque.

- Le solide est ensuite imprégné par une solution de nitrate de nickel suivit d'un séchage et d'une calcination à 500° C pendant 2 heures.

L'aire spécifique de l'échantillon calciné est de 180 m²g⁻¹ et sa composition finale est la suivante :

oxydes	% poids
NiO	3,82
WO ₃	25,70
Al ₂ O ₃ γ	70,48

Ont été également étudiés :

- le catalyseur HR 354 sulfuré par l'I.F.P dans les conditions suivantes : 2 heures à 350° C par un mélange H₂/H₂S (97-3).

- Un oxyde NiO/γAl₂O₃ à 3,6 % en poids de NiO préparé par l'IFP par l'imprégnation à sec de la même alumine par une solution de nitrate de nickel suivit d'un séchage et d'une calcination à 500° C.

6.2 Réactifs et produits commerciaux.

Les produits commerciaux utilisés sont les suivants :

- | | | |
|--|---|-------------|
| - Ammonium tungstate (NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁ ·5H ₂ O | } | PROLABO |
| - Nitrate de nickel rectapur Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | | |
| - Sulfure d'ammonium normapur (NH ₄) ₂ S | | |
| - Oxyde de tungstène WO ₃ . | } | MERCK |
| - Sulfure de tungstène WS ₂ | | |
| - Tungstate de nickel NiWO ₄ | | |
| - Azote U et hydrogène U | } | AIR LIQUIDE |
| - Air industriel | | |
| - Ammoniac N36 (NH ₃ > 99,96 %) | | |
| - Mélange H ₂ /H ₂ S (90 - 10) | | |

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.C. KEMENI, J.G. JENKIN, J. LIESEGANG et R.C.G. LECKEY,
Phys. Rev. B9, 5307 (1974).
- (2) I. LINDAU et W.E. SPICER,
J. Electr. Spectr. 3, 409 (1974).
- (3) M. REYNAUD,
Thèse de 3ème cycle, Lyon (1979).
- (4) J.H. SCOFIELD,
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 8, 129 (1976).
- (5) R.F. REILMAN, A.M. SEZANE et S.T. MANSON,
J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 8, 389 (1976).
- (6) D. BRIGGS,
in "Handbook of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy",
D. BRIGGS (Ed.), Heyden, London, 1977, p. 153.
- (7) M.F. EBEL,
Surf. Interface Anal., 2, 173 (1980).
- (8) P. DUFRESNE,
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1981).
- (9) A. D'HUYSSER,
Thèse d'Etat, Lille (1982).
- (10) L. SALVATI Jr., L.E. MAKOSKY, J.M. STENCEL, F.R. BROWN et D.M. HERCULES,
J. Phys. Chem. 85, 3700 (1981).
- (11) J. GRIMBLOT, E. PAYEN et J.P. BONNELLE,
Proc. of the Fourth Int. Conf. on Molybdenum. U.S.A., H.F. BARRY et
P.C.H. MITCHELL Ed., p. 261 (1982).
- (12) E. PAYEN, M.C. DHAMELINCOURT, P. DHAMELINCOURT, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE,
Applied. Spectr. 36, 30 (1982).

CHAPITRE II

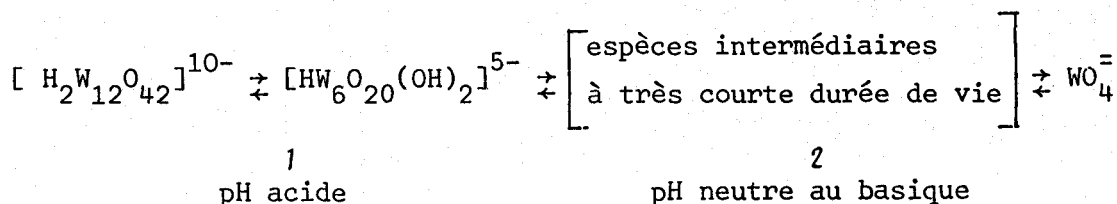
LES OXYDES MASSIQUES NICKEL-TUNGSTÈNE

1 - PRÉPARATION DES OXYDES.

Les oxydes mixtes nickel-tungstène ont été préparés par coprécipitation des solutions de nickel et de tungstène en milieu ammoniacal. Les solutions de tungstène (0,1 et 0,05 M) sont obtenues par dissolution du tungstate d'ammonium pentahydrate $(\text{NH}_4)_{10} \text{W}_{12} \text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}^*$ dans l'eau distillée. Les solutions de nickel (0,1 M) sont préparées à partir de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Les solutions mères sont mélangées dans les proportions voulues et éventuellement portées à 60° C ou 80° C sous agitation constante, le pH de la solution est compris entre 4 et 6. L'ammoniaque dilué (1/5) est ajoutée rapidement jusqu'à pH = 8 et l'agitation est maintenue pendant une heure. L'échantillon W-0, composé uniquement de tungstène, a été préparé en précipitant une solution de tungstate d'ammonium par HCl concentré. Les précipités obtenus sont lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 80° C pendant 24 heures et enfin calcinés sous air à 400° C pendant quatre heures. La coprécipitation à 60° C et 80° C nous a permis d'obtenir des échantillons riches en nickel mais elle s'est avérée inopérante pour la synthèse d'oxydes composés de plus de 50 % de tungstène qui ont donc été préparés à 20° C.

S'il n'est pas possible à ce stade de préciser la nature exacte des espèces qui précipitent dans nos conditions expérimentales, les résultats de la littérature permettent de formuler quelques hypothèses.

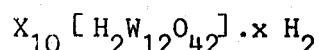
Le tungstate d'ammonium utilisé dans ces préparations, se dissout en milieu aqueux pour donner des isopolyanions paratungstate B $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ (3). Plusieurs travaux ont montré que la nature des espèces du tungstène en solution dépend essentiellement du pH et de la concentration en tungstène. On peut écrire un schéma réactionnel très simplifié décrivant l'évolution d'une solution de paratungstate B en fonction du pH :



* Il semble d'après plusieurs auteurs (1) (2), que la formulation exacte de ce composé soit $(\text{NH}_4)_{10} [\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

L'étape 1 est extrêmement lente car KEPERT (3) signale qu'à des pH inférieurs à 9,8, il faut plusieurs semaines pour que l'équilibre de cette réaction soit atteint.

Il est donc probable que l'espèce prédominante du tungstène dans les solutions portées rapidement à pH = 8 reste le paratungstate B initial dont la coprécipitation se ferait sous la forme d'un de ses sels :



(avec X : H^+ , NH_4^+ , $1/2 [Ni^{2+}]$ ou mélange de ces cations).

Dans le tableau II.1 sont regroupées les caractéristiques des treize échantillons préparés depuis NiO pur jusqu'à l'oxyde de tungstène WO_3 . On peut remarquer que les concentrations mesurées dans les oxydes dont la teneur en tungstène est supérieure à 50 % sont différentes de celles prévues lors de la préparation et donc ces échantillons sont difficiles à reproduire. Plusieurs causes peuvent être invoquées pour expliquer ce phénomène : précipitation sélective de certains composés, cinétiques de précipitation différentes dans le cas du nickel ou du tungstène, redissolution durant le lavage du précipité, etc... L'influence de ces paramètres sur la coprécipitation de Ni et de W, ainsi que la recherche de conditions opératoires assurant une bonne reproductibilité des échantillons font l'objet actuellement d'une étude au laboratoire.

2 - ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.

Les résultats de l'analyse des échantillons par diffraction X sont reportés dans le tableau II.1. Les seuls oxydes calcinés à 400° C présentant un spectre RX sont les échantillons à forte teneur en nickel ou en tungstène. L'oxyde mixte NiW - 87, lorsqu'il est calciné à 600° C, présente les raies caractéristiques de NiO.

Donc les oxydes mixtes Ni - W préparés à 400° C, sont constitués de phases peu cristallisées et ils ne se réduisent pas à une simple juxtaposition de composés massiques du nickel et du tungstène tels NiO et WO_3 .

Echantillons (a)	Composition théorique	Composition réelle	Préparation		T° de calcination	Phases détectées par R.X
	$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$	$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$ (b)	T°	p ^H		
Ni-100	1	1	60° C	8,9	400° C	NiO
NiW-95	0,96	0,95	60° C	8,2	400° C	NiO
NiW-90	0,91	0,90	80° C	8	400° C	rien
NiW-87	0,88	0,87	60° C	7	400° C	rien
NiW-87 (500)	0,88	0,87	60° C	7	500° C	rien
NiW-87 (600)	0,88	0,87	60° C	7	600° C	NiO
NiW-80	0,82	0,80	60° C	8,2	400° C	rien
NiW-68	0,67	0,68	80° C	8,4	400° C	rien
NiW-61	0,50	0,61	80° C	8	400° C	rien
NiW-49	0,33	0,49	80° C	6,7	400° C	rien
NiW-43	0,67	0,43	20° C	8	400° C	rien
NiW-36	0,42	0,36	20° C	7,9	400° C	rien
NiW-28	0,17	0,28	20° C	7,7	400° C	rien
NiW-18	0,25	0,18	20° C	7,8	400° C	W ₁₈ O ₄₉ + ?
W-O	-	-	20° C	0,3	400° C	WO ₃

(a) : le numéro correspond au pourcentage molaire en nickel : $\frac{[\text{Ni}]}{[\text{Ni}] + [\text{W}]}$

(b) : concentrations déterminées par le laboratoire central d'analyse du C.N.R.S.

Tableau II.1. Nomenclature et caractéristiques des oxydes massiques.

3 - ANALYSES RAMAN ET INFRA-ROUGE.

3.1 Bibliographie.

Différents composés du tungstène en solution ou à l'état cristallin ont fait l'objet d'études par spectroscopie Raman. Citons CORDIS (4) et GRIFFITH (5) pour des analyses assez complètes des polytungstates en solution et à l'état solide. Dans le tableau II.2 sont résumés quelques-unes de ces données de la littérature. L'examen de ce tableau montre qu'il est aisé de distinguer les phases massiques du tungstène comme WO_3 et $NiWO_4$ caractérisées par des raies fortes à 812 cm^{-1} et 891 cm^{-1} respectivement, de ses formes polymérisées qui présentent toutes une raie intense entre 950 et 1000 cm^{-1} .

3.2 Résultats Raman.

Les spectres Raman des oxydes massiques Ni - W sont reportés dans la figure II.1. L'échantillon NiW - 18 non calciné présente un ensemble de raies à 958 , 881 , 800 , 350 et 195 cm^{-1} caractéristiques d'un polytungstate de type paratungstate B ou metatungstate décrits par CORDIS (4) (cf. tableau II.2). Après calcination à 400°C , le spectre de l'oxyde est modifié par l'apparition de raies intenses attribuables à WO_3 et par une diminution du pic principal du polytungstate qui s'élargit et dont le maximum se déplace vers les hautes fréquences (973 cm^{-1}). Lorsque la teneur en nickel des échantillons augmente, (NiW - 28, NiW - 36, NiW - 43, NiW - 49), la raie du polytungstate est pointée à $970 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, alors que les deux pics de WO_3 s'élargissent considérablement tout en étant légèrement déplacées ($\sim 10\text{ cm}^{-1}$) vers les basses fréquences. L'oxyde mixte $NiWO_4$ n'est pas détecté dans ces échantillons.

Lorsque la concentration en nickel des oxydes est supérieure à 50 %, la phase $NiWO_4$ apparaît pour remplacer progressivement le polytungstate et l'oxyde de tungstène. A partir de l'échantillon NiW - 80, on détecte une raie large à 546 cm^{-1} , dont le maximum se déplace vers les basses fréquences lorsque les oxydes s'enrichissent en nickel. Dans NiO calciné à 400°C , ce massif est pointé à 508 cm^{-1} . Ce composé qui cristallise dans le système cubique à faces centrées ne doit pas théoriquement présenter de spectre Raman du premier ordre. On explique sa présence par une relaxation des règles de sélection qui serait liée à la nature très divisée de l'oxyde (8). Le glissement observé lorsque le tungstène est incorporé au nickel, phénomène existant également avec le molybdène (6),

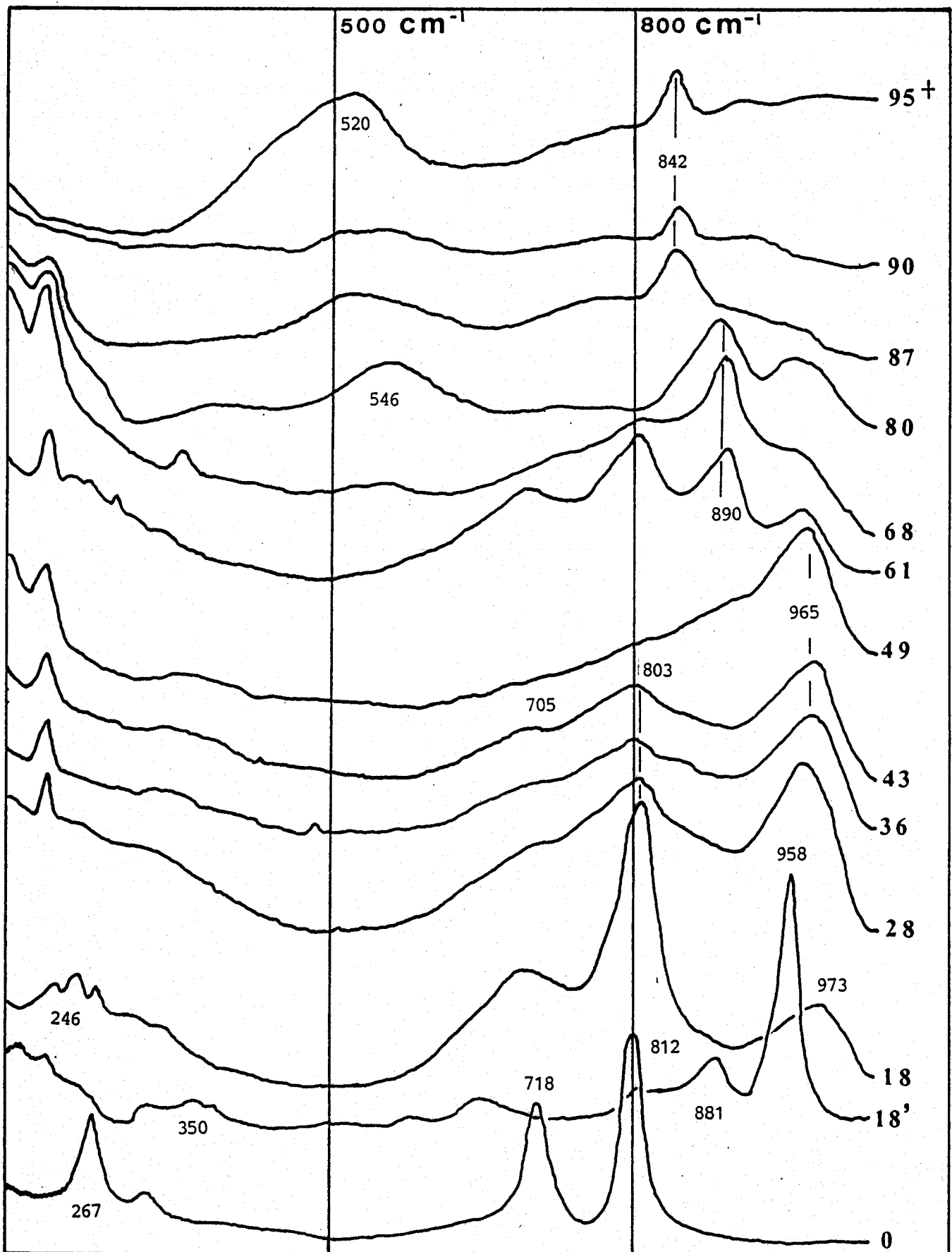


Figure II.1. Spectres Raman des Ni-W oxydes.

(+) : Rapport $\left[\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}} \right]_{\text{STO}}$

18' : échantillon non calciné

peut avoir pour origine la non-stoechiométrie et la taille finie des cristallites.

Influence de la puissance Laser.

Les spectres présentés dans la figure II.1 ont été enregistrés avec une puissance affichée du faisceau laser de 40 mW. Si la puissance du faisceau est portée à 100 mW on observe une modification des spectres induite par l'effet de calcination produit par le faisceau : dans les échantillons riches en tungstène NiW - 18 à NiW - 49, la raie du polytungstate disparaît au profit de NiWO_4 et de WO_3 dont le pic est mieux résolu ; dans les autres oxydes, seule subsiste la raie attribuable à NiWO_4 .

En résumé, dans les échantillons riches en tungstène, ce dernier est sous forme de WO_3 peu cristallisé et d'un polytungstate proche d'un paratungstate B ou d'un métatungstate ; le nickel est en interaction avec ces deux phases. Dans les oxydes NiW - 61 à NiW - 80, l'espèce NiWO_4 remplace progressivement les deux phases précédentes et, dans les échantillons riches en nickel apparaît l'oxyde NiO "dopé" par le tungstène.

3.3 Résultats Infra-rouge.

Les spectres Infra-rouge des échantillons calcinés sont présentés dans la figure II.2. Le massif observé dans les oxydes riches en nickel NiW - 95 à NiW - 49 dans la région des 3500 cm^{-1} correspond à la somme de deux raies : l'une est attribuable aux vibrations de groupements hydroxyles (3650 cm^{-1}) et l'autre aux liaisons hydrogène entre ces "OH" (9) (10). Ce massif disparaît totalement dans les oxydes dont la teneur en tungstène est supérieure à 50 %.

La raie située à 1630 cm^{-1} , présente dans tous les spectres, est due à de l'eau d'hydratation ou de cristallisation ce qui n'est pas étonnant car les échantillons sont laissés à l'air sans précaution particulière de stockage. Le massif complexe qui apparaît entre 500 et 1000 cm^{-1} au fur et à mesure que les échantillons s'enrichissent en tungstène, résulte de la contribution des raies de WO_3 , NiWO_4 et du polytungstate. Aucune interprétation précise n'est possible du fait de la mauvaise résolution des spectres.

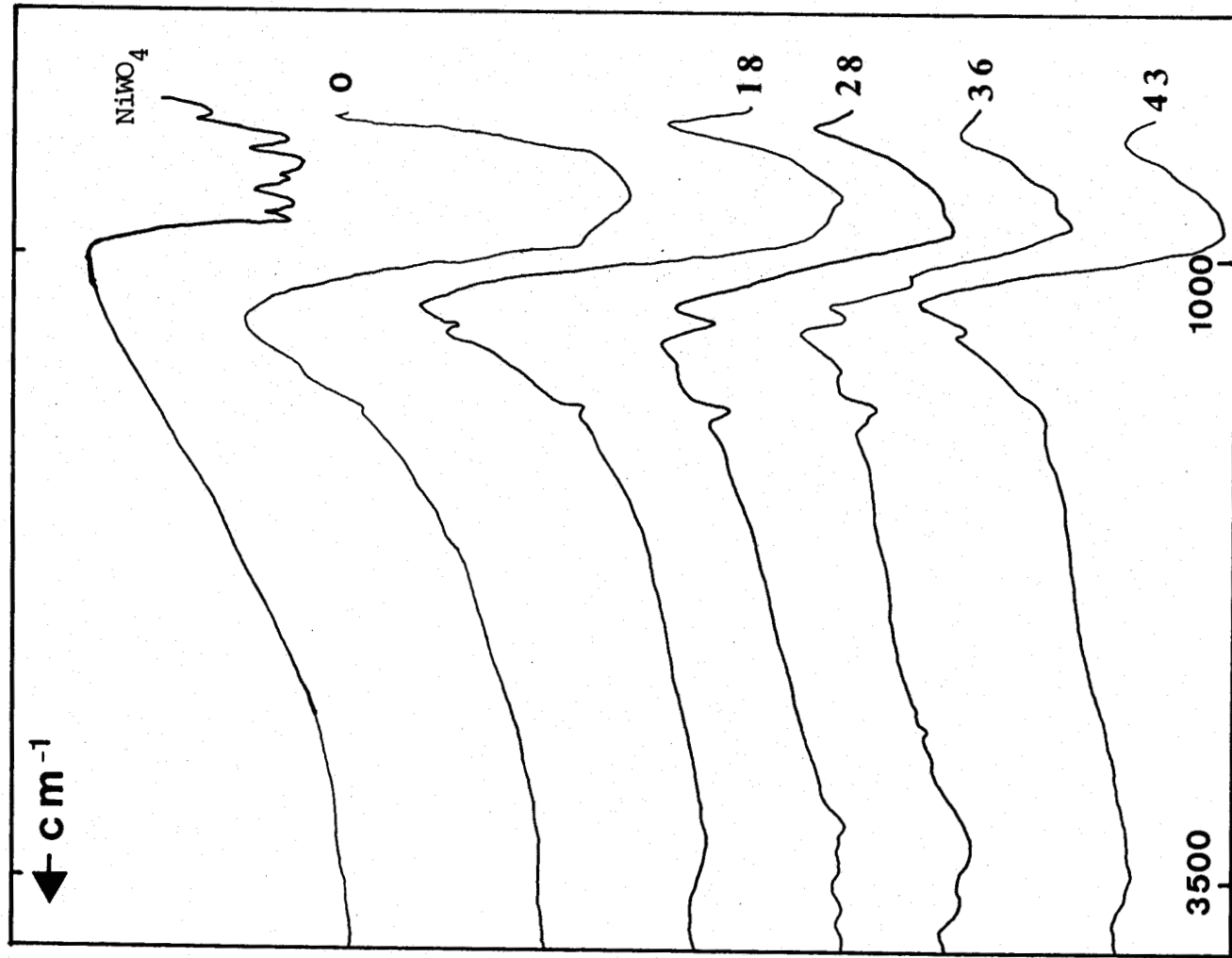
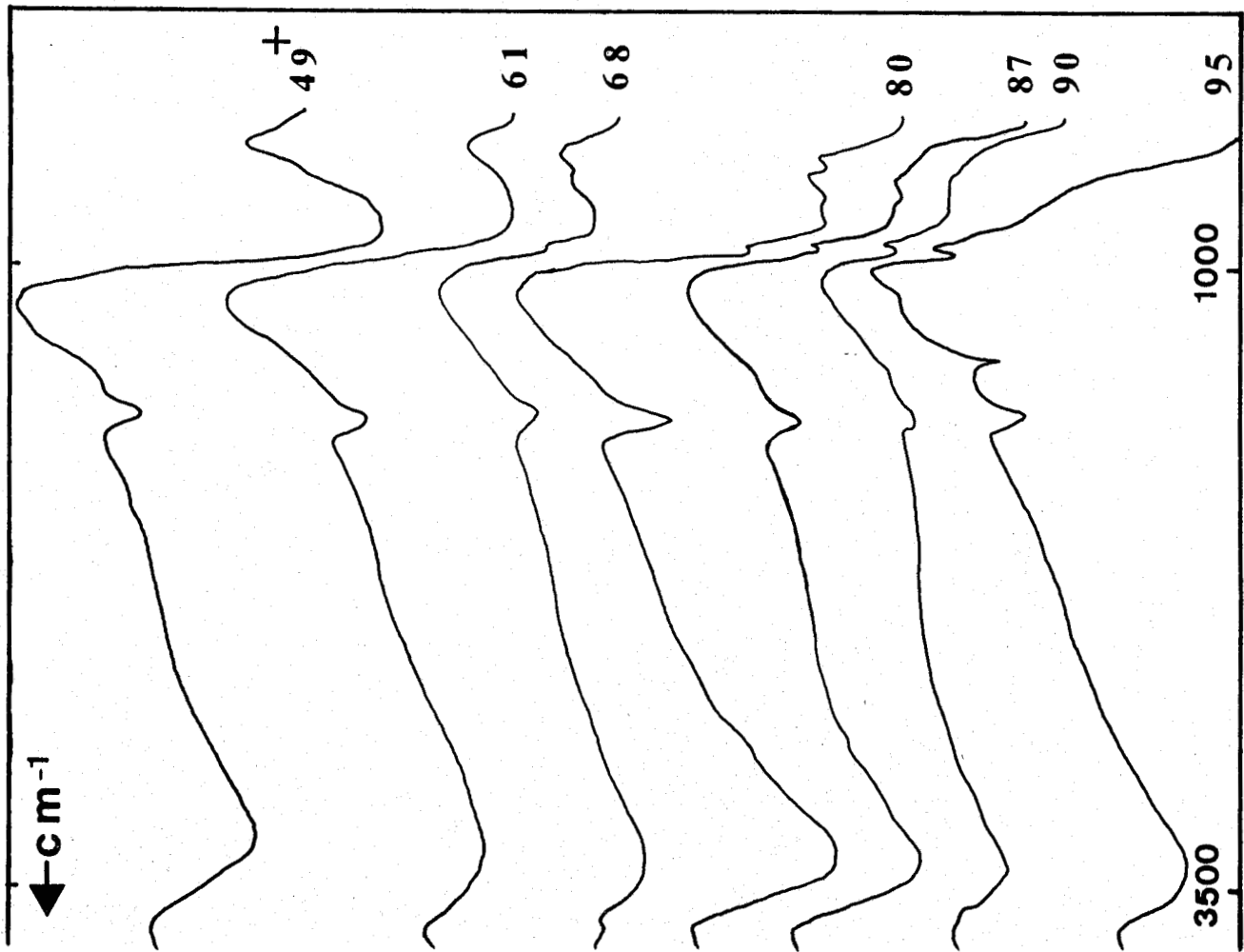


Figure II-2 Spectres I.R. des oxydes Ni-W. (+) : rapport $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}$ STO.

Composés	Raies observées en Raman (en cm^{-1})			Références
NiO NiO	508			(6)
NiWO ₄	220 (f)*	696 (f)	891 (TF)	ce travail
Na ₂ WO ₄	325 (F)	825 (F)	943 (TF)	(7)
Na ₂ W ₂ O ₇	200 (f)	250 (f)	835 (F), 886 (F), 957(TF)	(7)
Na ₁₀ H ₂ W ₁₂ O ₄₂ .27H ₂ O	200 (F)	350 (F)	830 (F), 950 (TF), 970(TF)	(4)
Na ₁₂ W ₁₂ O ₄₂ .18H ₂ O	201 (TF)	356 (F)	841 (F), 890 (F), 963(TF)	(5)
Na ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ .21H ₂ O	200 (F), 225 (F)		877 (f), 950 (F), 970(TF)	(4)
K ₄ W ₁₀ O ₃₂ .4H ₂ O	200 (TF), 225(TF), 400(F)		830 (f), 950 (F), 1000(TF)	(4)
WO ₃	276 (F)	715 (TF), 812 (TF)		(7)
	267 (F)	718 (TF), 812 (TF)		ce travail

* Intensités relatives ; TF : très forte, F : forte, f : faible.

Tableau II.2. Raies principales en spectrométrie Raman de quelques oxydes de nickel et de tungstène.

4 - RÉSULTATS ESCA.

4.1 Bibliographie.

A notre connaissance, les oxydes mixtes Ni - W n'ont pas été étudiés par ESCA. Seul le composé défini NiWO_4 est cité par HERCULES dans une publication relative au catalyseur $\text{NiW}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (11). Par contre les éléments nickel et tungstène à l'état métallique ou oxyde ont fait l'objet de plusieurs travaux dont nous utilisons les résultats dans les tableaux II.3, II.4 et II.5.

4.2 Résultats.

4.2.1 Le tungstène.

Dans la figure II.3 sont reportés les spectres du tungstène au niveau $\text{W}4f_{5/2, 7/2}$. Dans l'échantillon NiW - 95, le niveau $\text{W}4f_{7/2}$ est pointé à 35,2 eV. Il est situé à $35,7 \pm 0,2$ eV dans les autres oxydes et aucune évolution notable n'est décelée dans l'allure des spectres lorsque le rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)$ augmente. Ceci s'explique par la grande proximité des énergies de liaison du tungstène VI engagé dans les phases oxydes WO_3 , NiWO_4 et polytungstate (cf. tableau II.3).

4.2.2 Nickel et oxygène.

L'échantillon Ni - 100 séché présente aux niveaux $\text{Ni}2p_{3/2}$ et $\text{O}1s$, les spectres caractéristiques de l'hydroxyde de nickel (fig. II.4 et II.5). Après calcination à 235°C ou 400°C , un pic apparaît à 854,3 eV au niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$ que l'on peut attribuer à l'espèce NiO . Le spectre de l'oxygène est également modifié par la calcination et la nouvelle raie située à 529,7 eV est due aux ions " O^{2-} " dans NiO (22). Cet éclatement des spectres aux niveaux $\text{Ni}2p_{3/2}$ et $\text{O}1s$ après calcination s'explique par la présence simultanée de Ni^{2+} et d'ions Ni^{3+} de surface (provenant de l'oxyde Ni_2O_3) ou d'ions Ni^{2+} issus de la phase $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (16) (21).

Lorsque les échantillons s'enrichissent en tungstène, deux phénomènes sont observables au niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$. D'une part le maximum apparent des spectres se déplace vers les fortes énergies de liaison (Ni - 100 : 854, 3 eV, NiW - 61 : 856,2 eV) et d'autre part la largeur à mi-hauteur diminue sensiblement de 4,2 à 3 eV. Ces évolutions ont pour origine le glissement de la raie de NiO et sa disparition progressive au profit d'un pic situé vers 856 eV.

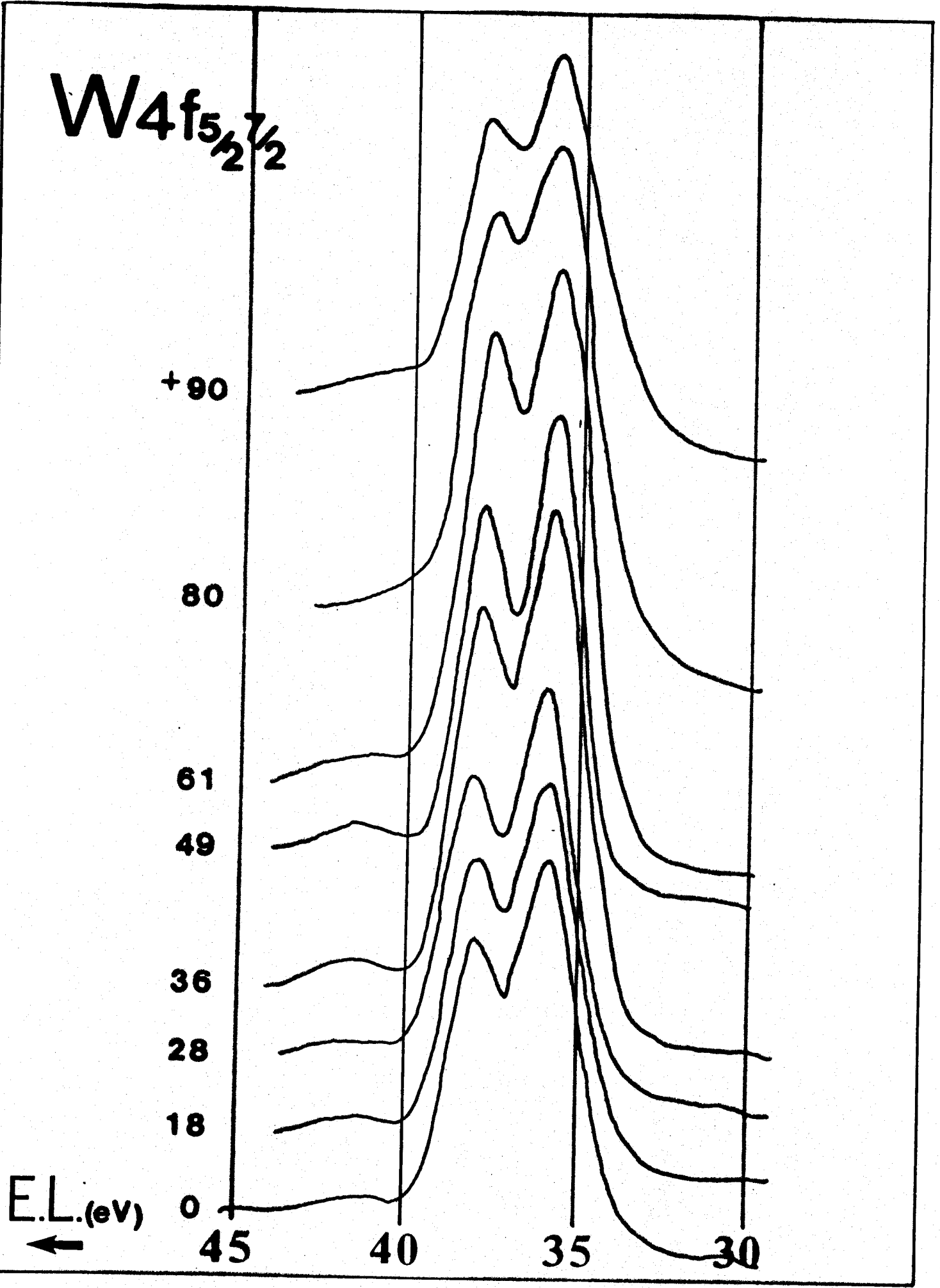


Figure II.3. Spectres SPX des Ni-W oxydes au niveau $W4f_{5/2,7/2}$

(+) : Rapport $\left[\frac{Ni}{Ni+W} \right]_{STO}$

Composés	Energie de liaison $W4f_{7/2}$	Références
W^0	30,7	(11)
	31,8	(12)
WO_2	32,7	(11)
	33,5	(13)
	34	(14)
$Rb_6[H_2W_{12}O_{40}]$	36	(14)
WO_3	35	(11)
	35,7	(15)
	36	(12)
	35,8	nos résultats
$NiWO_4$	35,2	(11)
	35,5	nos résultats
$Al_2(WO_4)_3$	35,4	(11)

Tableau II.3 - Energie de liaison au niveau $W4f_{7/2}$ de quelques composés du tungstène

composés	E. de liaison O_{1s}	Réf.
H_2O	533,7	(4)
"OH" dans $Ni(OH)_2$	531,5	(4),(22)
"O=" dans NiO	529,7	(22)
	529,9	(4)
	529,1	(16)

Tableau II.5 - Energie de liaison au niveau O_{1s} de quelques composés de l'oxygène .

Ni2p_{3/2}

Ni 80°

Ni 235°

Ni 400°

+ 95

90

87

80

68

61

49

43

36

28

18

E.L.(eV)
←

865

860

855

Figure II.4 - Spectres SPX des Ni-W oxydes au niveau Ni2p_{3/2}. (+) : rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{STO}}$.

Composés	Energie de liaison Ni2p _{3/2} (e.V)	Références
Ni°	852,9 853,1 853,2 853	(16) (11) (17) ce travail
NiO	854,0 + 855,7 854,3 + 855,7 854,5 + 855,8 854,9 + 856,8 854,3 + 856	(18) (17) (16) (11) ce travail
Ni(OH) ₂	855,6 855,8 856,3 856,1	(19) (20) (18) ce travail
Ni ₂ O ₃	855,7 855,8	(21) (16)
NiWO ₄	857,5 856,2	(11) ce travail
NiAl ₂ O ₄	856,2 857,2	(20) (17)

Tableau II.4. Energie de liaison au niveau Ni2p_{3/2} de quelques composés du nickel.

O1s

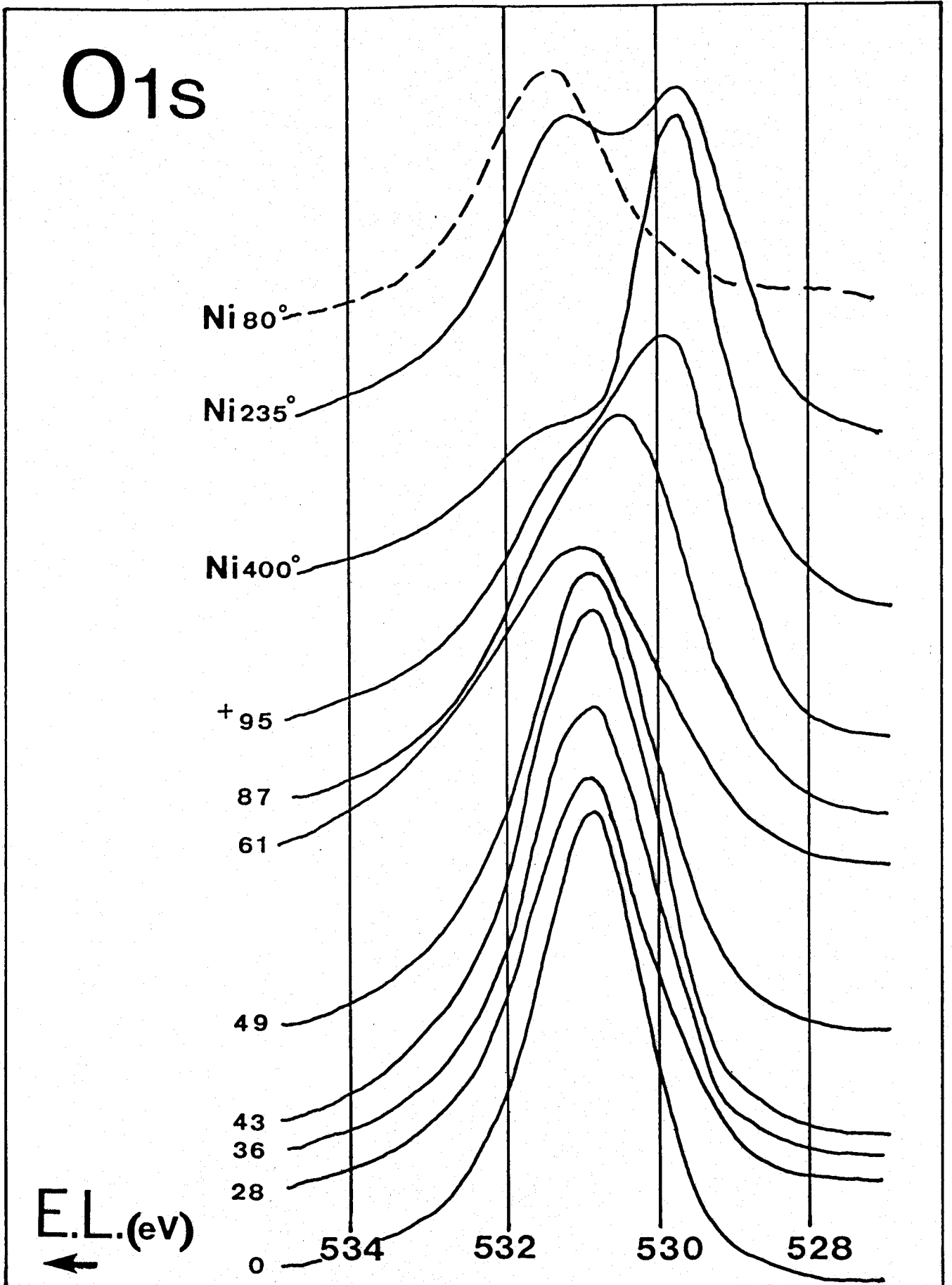


Figure II.5. Spectres SPX des Ni-W oxydes au niveau O1s.

(+): Rapport $\left[\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}} \right]_{\text{STO}}$

BANDE DE VALENCE

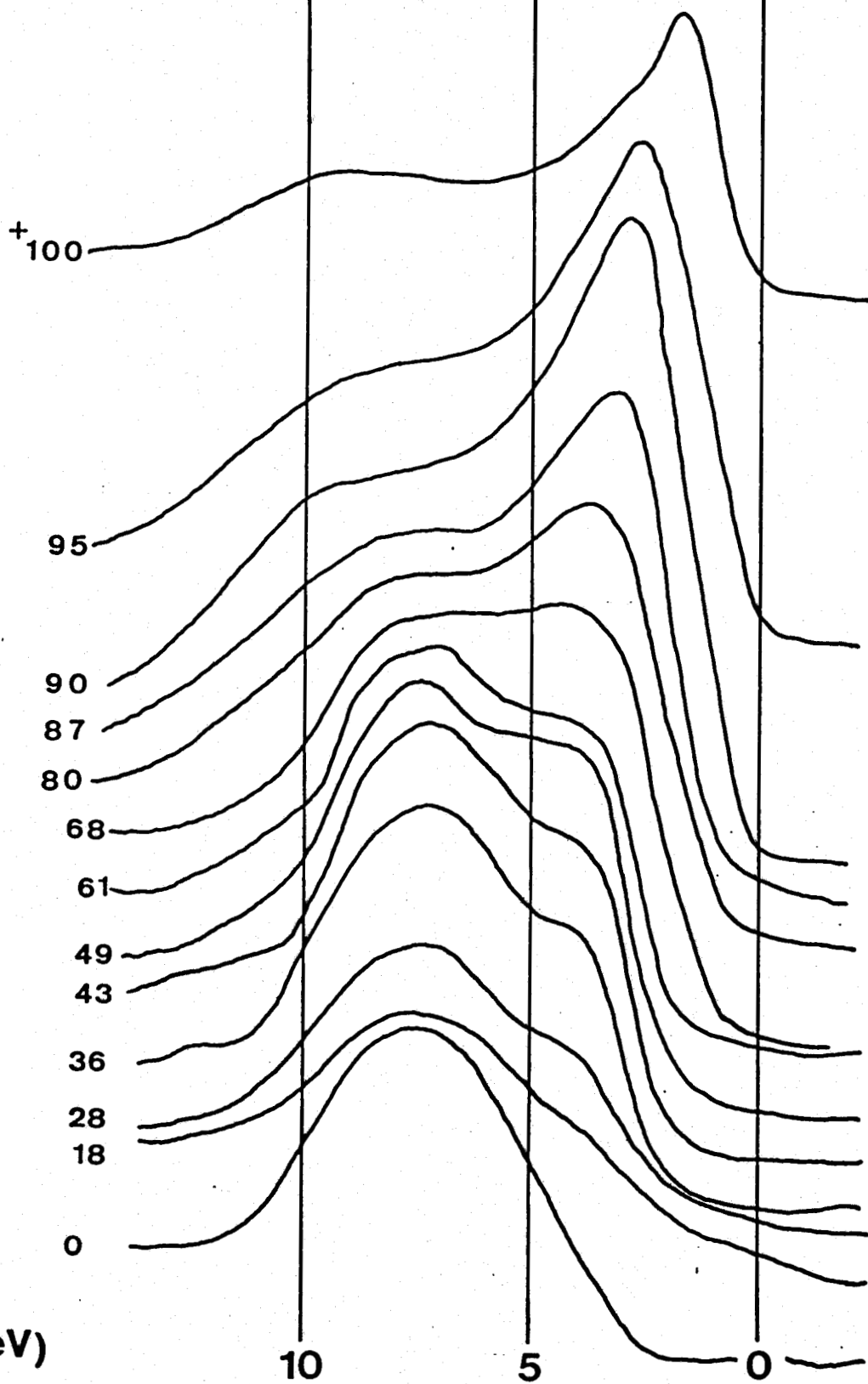


Figure II.6. Spectres SPX des Ni-W oxydes au niveau de la bande de valence.

(+): Rapport $\left[\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}} \right]_{\text{STO}}$

L'énergie de liaison de cette nouvelle composante et les résultats Raman précédents permettent de l'attribuer à l'oxyde massique NiWO_4 .

Dans les échantillons riches en tungstène NiW - 49 à NiW - 18, le maximum de la raie $\text{Ni}2p_{3/2}$ se déplace de 856,3 eV à 856,6 eV alors que la largeur à mi-hauteur est stabilisée à 2,9 eV. Le nickel est en forte interaction avec le tungstène sous une forme que l'on ne peut expliciter mais qui n'est pas NiWO_4 .

De la même manière que le niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$, le spectre de l'oxygène $\text{O}1s$ est déplacé vers les fortes énergies de liaison lorsque la teneur en tungstène des échantillons augmente. Le maximum se stabilise à 530,9 eV à partir de l'oxyde NiW - 49 et ce jusqu'à l'oxyde de tungstène pur.

4.2.3 Bande de valence.

Lorsque du tungstène est incorporé à NiO , le maximum du niveau de la bande de valence se déplace vers les grandes énergies de liaison (cf. fig II.6). Dans les oxydes plus riches en tungstène NiW - 49 à NiW - 18, le massif attribuable à WO_3 devient prépondérant, la raie précédente subsistant sous la forme d'un épaulement à 4 eV.

Ce glissement de la raie de NiO est à mettre en parallèle avec celui observé précédemment au niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$. Ils ont certainement la même origine qui pourrait être un transfert de charge du nickel vers le tungstène.

4.2.4 Aspect quantitatif.

Comme il a été montré dans le chapitre I, l'ESCA est une méthode d'analyse semiquantitative permettant de mettre en évidence des différences entre les concentrations superficielles et massiques des éléments. Dans la figure II.7 est tracée la courbe $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{W}}\right)_{\text{SURF}}$ en fonction de $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{W}}\right)_{\text{STO}}$.

Les échantillons NiW - 18 à NiW - 49 présentent un excès d'environ 12 % de tungstène en surface alors que dans les autres oxydes, la stoechiométrie de surface respecte la composition massique des échantillons. Les oxydes non calcinés NiW - 36 et NiW - 87 ainsi que l'échantillon NiW - 87 préparés à 500° C se placent correctement sur la droite théorique.

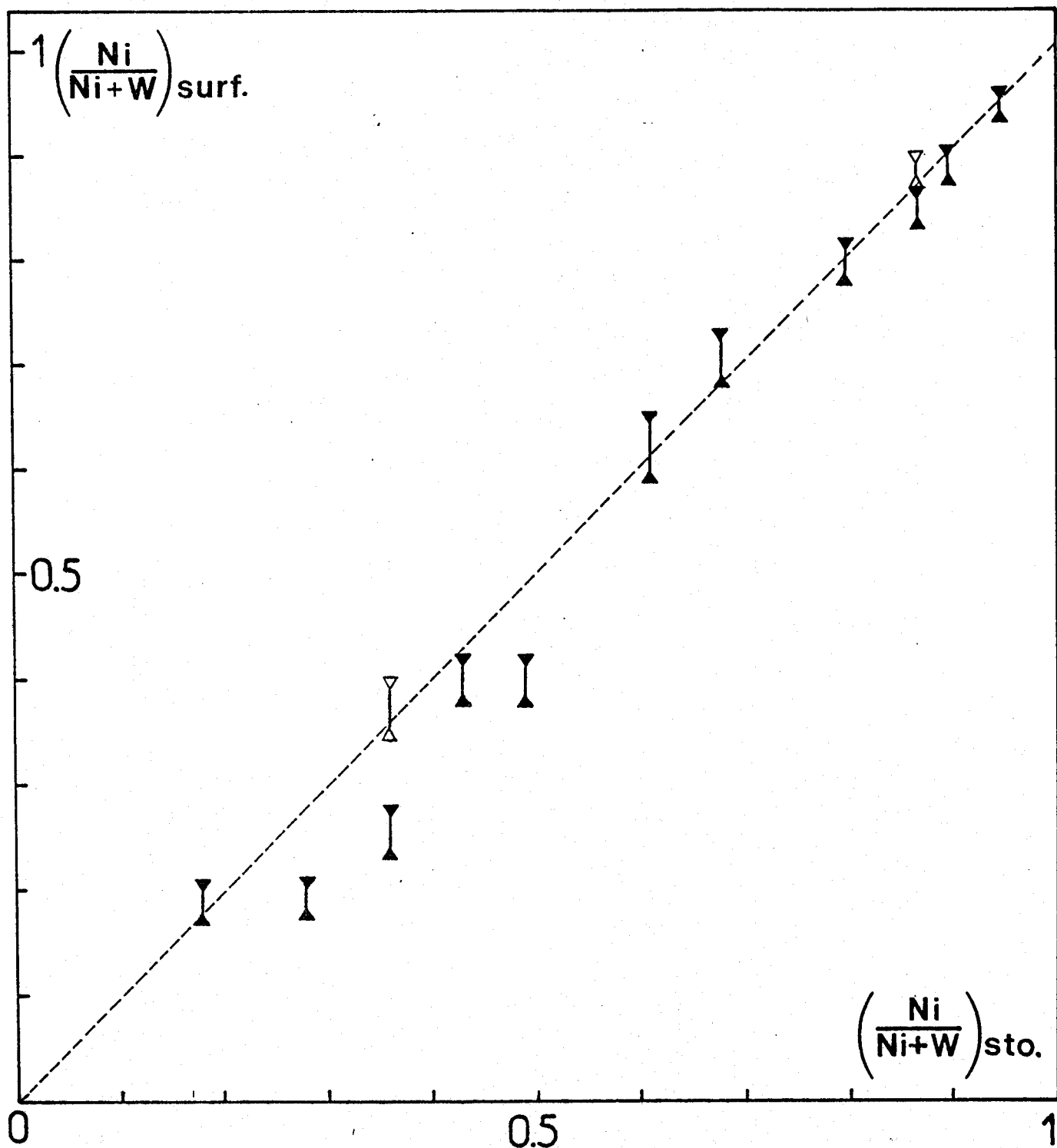


Figure II.7 - Rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}} \right)_{\text{SURF}}$ calculé à partir des réponses photoélectroniques du nickel $\text{Ni}2p_{3/2}$ et du tungstène $\text{W}4f_{5/2, 7/2}$, en fonction du rapport atomique $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}} \right)_{\text{STO}}$.

5 - DOSAGE DE L'ACIDITÉ.

5.1 Introduction.

La mesure de l'acidité des catalyseurs utilisés dans l'industrie pétrolière a fait l'objet de nombreux travaux portant essentiellement sur l'étude d'oxydes, $Al_2O_3\gamma$, $CoMe/Al_2O_3$, etc (voir articles généraux (23), (24), (25)). Parmi les différentes techniques utilisées, il en est deux qui sont très couramment employées car facile à mettre en oeuvre. La première permet de déterminer la force des sites acides du solide par titration à l'aide d'indicateurs colorés et elle a été essentiellement développée par BENESI. Elle n'est malheureusement pas applicable à des solides de couleur foncée comme le sont plus de la moitié de nos échantillons.

Nous avons donc utilisé la seconde technique, qui consiste à mesurer l'adsorption d'une base en phase gaz (ammoniac, n-butylamine, pyridine) à la surface du solide. Selon la force du site acide sur lequel la molécule est chimisorbée, la liaison base-site est plus ou moins stable thermiquement. Le solide est évacué à différentes températures et les quantités de gaz desorbées sont mesurées par une méthode gravimétrique ou volumétrique. Cette technique permet en théorie de déterminer la concentration des sites acides à la surface du solide et dans une certaine mesure de différencier leur force. Elle présente néanmoins certains désavantages. Il peut s'avérer difficile de distinguer la physisorption de la chimisorption (25) et les méthodes gravimétriques ne permettent pas de faire la différence entre les sites de Lewis et les sites de Brönsted.

5.2 Résultats et discussion.

Les quantités d'ammoniac adsorbé irréversiblement aux trois températures de desorption choisies sont exprimées dans la figure II.8 en nombre de molécules de NH_3 par unité de surface. En considérant les limites de la technique citées dans le paragraphe précédent, nous nous bornerons dans l'interprétation des résultats, à une comparaison relative de l'acidité des oxydes.

NiO pur adsorbe l'ammoniac à $20^\circ C$; ceci est en apparence contradiction avec les résultats de TEICHNER (26). Deux explications sont plausibles : l'évacuation à $300^\circ C$ n'est pas suffisante pour éliminer l'eau adsorbée par l'oxyde de nickel, qui jouerait alors le rôle de source de protons ou inver-

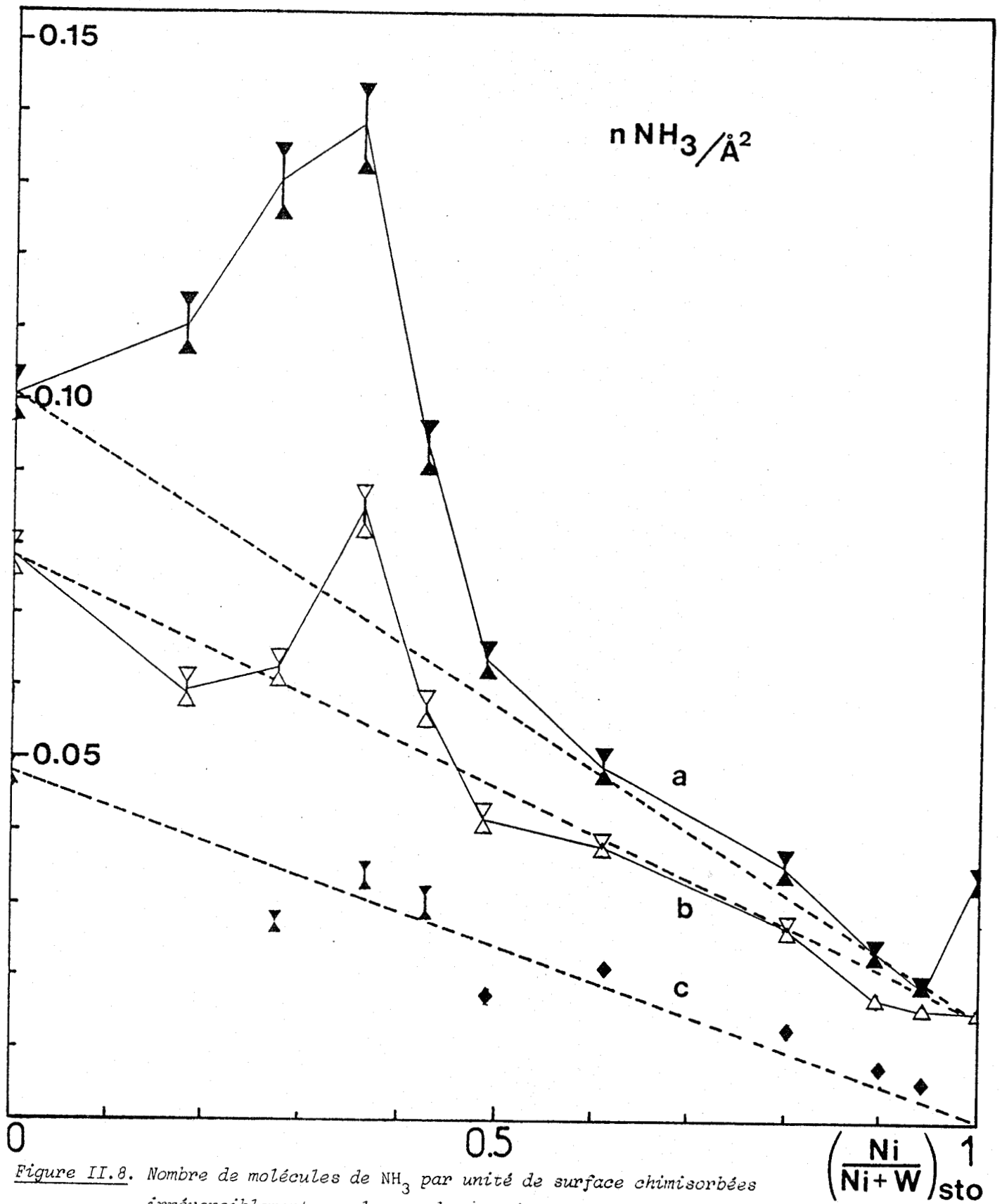


Figure II.8. Nombre de molécules de NH_3 par unité de surface chimisorbées irréversiblement sur les oxydes massiques à : (a) : 20° C, (b) : 100° C et (c) : 200° C.

sement NiO dégazé à 300° C adsorberait les traces de H₂O contenues par l'ammoniac.

Dans les échantillons riches en nickel, NiW - 95 à NiW - 49, l'acidité croît régulièrement avec la concentration en tungstène. Il est possible de tracer une droite passant par le point correspondant à WO₃ et sur laquelle s'alignent correctement l'ensemble des points NiW - 95 à NiW - 49 pour les trois températures de desorption. L'acidité de cette gamme d'oxydes est donc directement proportionnelle à leur concentration en tungstène.

La courbe (a) de la figure II.8 présente un net maximum pour les oxydes NiW - 36 et NiW - 28 et l'adsorption de NH₃ irréversible à 20° C est environ deux fois supérieure à celle que l'on pourrait attendre si l'acidité de ces échantillons était uniquement proportionnelle à leur teneur en tungstène. Si la température d'évacuation est amenée à 200° C, le maximum disparaît et l'ensemble des points expérimentaux se place sur une droite passant par l'origine et l'oxyde de tungstène pur.

Donc les échantillons NiW - 43 à NiW - 18 développent deux types d'acidité. La première est commune à tous les oxydes et le nombre de sites qui lui sont associés croît régulièrement avec la concentration de tungstène sans que la présence de nickel ne modifie leur force ou leur quantité. Ceci confirme par ailleurs la bonne répartition de surface du tungstène qui avait été observée par SPX dans les oxydes riches en nickel.

La seconde acidité est plus faible que la précédente car l'ammoniac adsorbé sur ses sites est entièrement réversible à 200° C. D'après les résultats Raman et ESCA précédents, les oxydes riches en tungstène sont composés de polytungstate et de WO₃ peu cristallisé, le nickel étant en interaction avec ces deux phases. Ils présentent d'autre part un excès moyen de 12 % de tungstène en surface. On peut alors envisager que dans les échantillons dont la teneur en nickel est comprise entre 28 % et 36 %, ce dernier forme avec le tungstène de surface une phase définie qui présenterait un caractère acide s'ajoutant aux sites associés au tungstène seul. Ceci reste à l'état d'hypothèse car nous ne disposons pas d'information structurale permettant de prouver l'existence d'une telle phase.

6 - CONCLUSION.

Les caractéristiques physico-chimiques des oxydes calcinés à 400° C sont résumées dans la figure II.9.

L'examen de ce schéma montre qu'il existe deux domaines de concentration (100 à 50 % de tungstène), (50 % à 100 % de nickel) dans chacun desquels les oxydes possèdent des propriétés semblables.

Domaine de 100 à 50 % de tungstène.

Dans ces oxydes, le nickel est en interaction avec le polytungstate et l'oxyde de tungstène WO_3 peu cristallisé. Ces échantillons ont une faible aire spécifique de l'ordre de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et ils présentent un faible excès de tungstène en surface. Si la détermination exacte de la nature du polytungstate en interaction avec Ni est difficile à préciser à ce niveau, on peut imaginer, d'après les hypothèses formulées dans le paragraphe 1 de ce chapitre, que le paratungstate $B \text{ Ni}_x \text{ X}_y [\text{H}_2 \text{W}_{12} \text{O}_{42}] \cdot z \text{ H}_2\text{O}$ en soit le précurseur. Ce composé pourrait être à l'origine de l'acidité faible développée par les échantillons riches en tungstène qui s'ajoute à celle commune à tous les oxydes.

Domaine de 50 % à 100 % de nickel.

Des phases définies du nickel et du tungstène coexistent dans cette gamme d'échantillons. Ils sont en moyenne très divisés (jusqu'à $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et la répartition de surface respecte la composition globale de ces oxydes. Leur acidité est directement proportionnelle à leur teneur en tungstène. Deux points particuliers sont à souligner :

- l'oxyde de nickel accepte jusqu'à 20 % environ de tungstène dans sa structure. On est en présence d'un NiO "dopé" et extrêmement divisé.
- Pour des concentrations plus élevées en tungstène (20 à 40 %), ce dernier forme des phases distinctes interagissant avec le nickel. L'oxyde mixte NiWO_4 n'existe que dans ce domaine de rapport, il semble qu'un excès de nickel le stabilise dans les échantillons calcinés à 400° C.

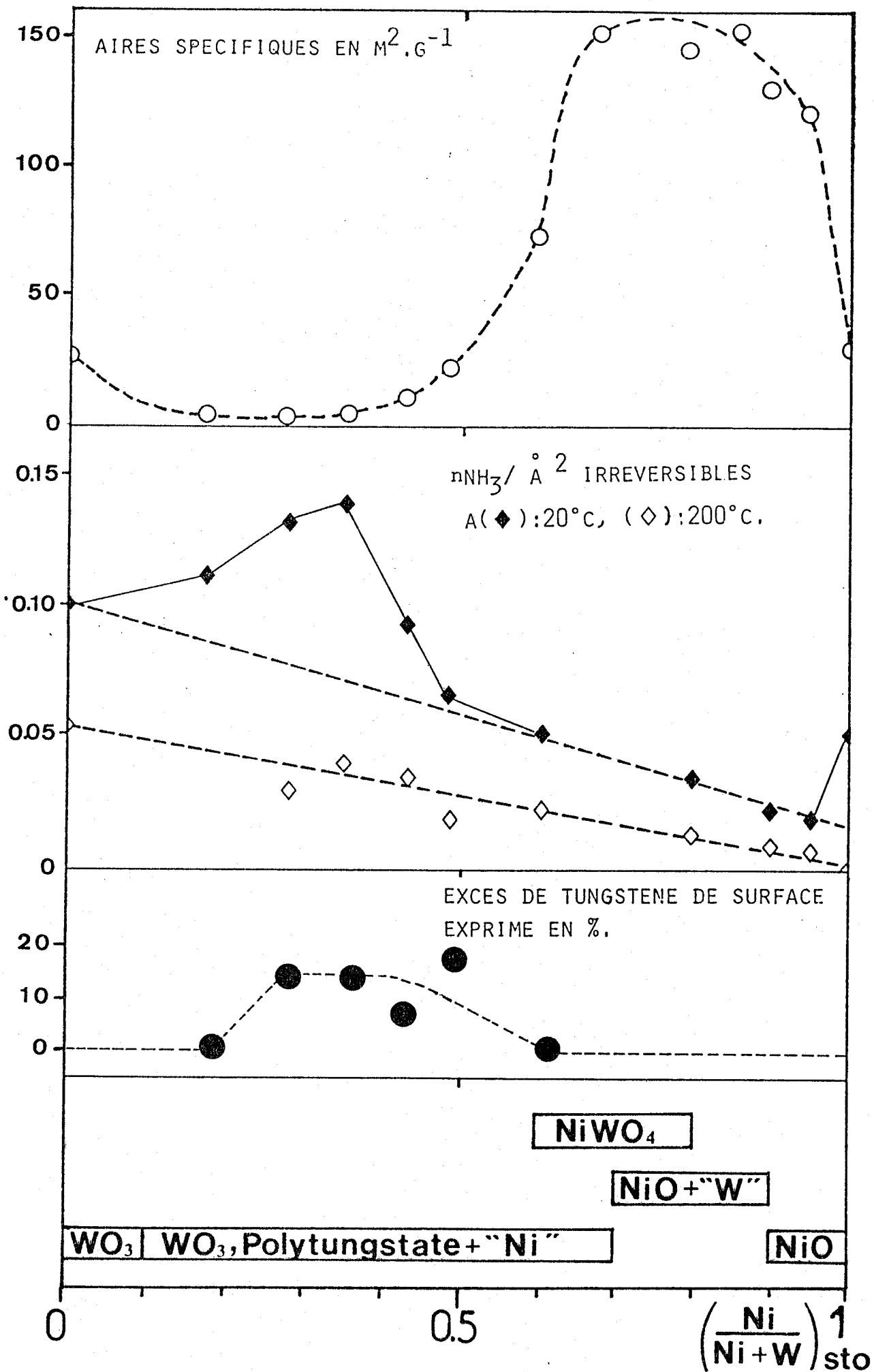


Figure II.9- Caractéristiques physicochimiques des oxydes massiques nickel-tungstène calcinés.

On peut à ce niveau établir un parallèle avec des oxydes nickel-molybdène préparés de manière identique (6). Le molybdène peut s'insérer dans NiO en provoquant des effets identiques à ceux du tungstène : glissement de la raie Raman de l'oxyde de nickel vers les hautes fréquences, déplacement de la bande de valence et éclatement de la structure de NiO. Il a également été observé par ces auteurs qu'un excès de nickel stabilise l'oxyde α - NiMO₄.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.T. EVANS, Jr. et E. PRINCE.
J. Am. Chem. Soc. 105, 4838 (1983).
- (2) K.H. TYTKO et O. GLEMSER. *in*
"Advances in inorg. chem. and radiochem". 239, 19 (1976) Academic Press.
- (3) D.L. KEPERT. *in*
"Comprehensive inorganic chemistry", 4, 607 (1975) A.F. TROTMAN-DICKENSON
Ed., Pergamon Press, New York.
- (6) J.GRIMBLOT, E. PAYEN et J.P. BONNELLE.
Proc. of the Fourth. Int. Conf. on Molybdenum U.S.A., H.F. BARRY et
P.C.H. MITCHELL Ed., p 261, (1982).
- (7) F. KNEE et R.A. CONDRADE.
J. Phys. Chem. solids, 40, 1145 (1979).
- (4) V. CORDIS, K.H. TYTKO et O. GLEMSER.
Z. Naturforschung, B 30, 834 (1975).
- (5) W.P. GRIFFITH et P.J.B. LESNIAK.
J. Chem. Soc. (1), 1066 (1969).
- (8) E. PAYEN.
Thèse d'Etat, Lille (1983).
- (9) F.P. KOBER.
J. Electrochem. Soc. 112, 1064 (1965).
- (10) F.P. KOBER.
Ibid, 114, 215 (1967).
- (11) K.T. NG et D.M. HERCULES.
J. Phys. Chem. 47, 2208 (1976).

- (12) P. BILOEN et G.T. POTT.
J. Catal. 30, 169 (1973).
- (13) B.A. DE ANGELIS et M. SCHIAVELLO.
J. Sol. State Chem. 21, 67 (1977).
- (14) L.P. KAZANSKY et J.P. LAUNAY.
Chem. Phys. Let 51, 242 (1977).
- (15) E. SALJE, A.F. CARLEY et M.W. ROBERTS.
J. Sol. State Chem. 29, 237 (1979).
- (16) K.S. KIM et N. WINOGRAD.
Surf. Sci. 43, 625 (1974).
- (17) P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLLOT et J.P. BONNELLE.
J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981).
- (18) J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER et T.M. DUC.
J. Phys. Chem. 82, 1515 (1978).
- (19) N.S. McINTYRE et M.G. COOK.
Anal. Chem. 47, 2208 (1975).
- (20) P. LORENZ, J. FINSTER, G. WENDT, J.V. SALYN, E.K. ZUMADILOV et V.I. NEFEDOV.
J. Electron. Spectrosc., 16, 267 (1979).
- (21) T.L. BARR.
J. Phys. Chem. 82, 1801 (1978).
- (22) L. MORONEY, R.C. SMART et M.W. ROBERTS.
J. Chem. Soc. F.I., 79, 1769 (1983).
- (23) M.S. GOLDSTEIN. *in*
"Experimental Methods in Catalytic Research", p. 361 (R.B. ANDERSON Ed.)
Academic Press, New York, 1968.
- (24) H.A. BENESI. *in*
"Advances in Catalysis", 27, 97, Academic Press, New York, 1978.

(25) K. TANABE.

"Solid Acids and Bases", Academic Press, New York, 1970.

(26) A. SAYARI, A. GHORBEL, G.M. PAJONK et S.J. TEICHNER.

Bull. Soc., Chim. I, 7 (1981).

CHAPITRE III

LES SULFURES MASSIQUES

NICKEL-TUNGSTÈNE

Deux séries de sulfures mixtes nickel-tungstène seront étudiées dans ce chapitre.

La première série a été obtenue par sulfuration des oxydes massiques étudiés dans le chapitre précédent. La nomenclature utilisée dans les oxydes a été conservée, la lettre "S" signifiant qu'ils ont été sulfurés. La seconde série a été préparée par coprécipitation du nickel et du tungstène sous forme sulfure. Le sigle "SIS" placé entre "NiW" et la teneur en nickel des échantillons, permet de différencier ces sulfures des précédents.

1 - SÉRIE NiW - S.

1.1 Préparation.

Les oxydes nickel-tungstène sont sulfurés par un mélange H_2-H_2S (90-10) à $400^\circ C$ pendant quatre heures à pression atmosphérique. Certains de ces échantillons ont été sulfurés à $500^\circ C$ dans les mêmes conditions opératoires. Après sulfuration, les échantillons sont transférés du réacteur dans une ampoule hermétique, l'opération s'effectuant dans une boîte à gants purgée par N_2 sec.

1.2 Analyse par diffraction de rayons X.

Certains de ces sulfures ont été étudiés par diffraction de rayons X. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Echantillons	Phases détectées par rayons X
Ni-S-100	$Ni_3S_2 + NiS$
NiW-S-90	$Ni_3S_2 + NiS + WS_2$
NiW-S-36	$Ni_3S_2 + NiS + WS_2 + WO_x$
NiW-S-18	$Ni_3S_2 + NiS + WS_2 + WO_x$
W-S-0	$WS_2 + WO_x$

Les échantillons sulfurés sont nettement mieux cristallisés que leurs homologues oxydes. La mauvaise résolution des raies attribuables à la phase oxyde de tungstène subsistant dans ces échantillons sulfurés ne permet pas de déterminer la nature exacte de ces espèces ; il semble qu'il s'agisse d'un mélange de WO_3 et de $W_{18}O_{49}$. Donc à $400^\circ C$, le nickel est entièrement sulfuré par le mélange H_2 , H_2S (90-10), alors que dans les échantillons riches en tungstène, ce dernier ne l'est pas complètement.

1.3 Résultats ESCA.

1.3.1 Bibliographie.

Dans le tableau III.1 sont resumés les valeurs des énergies de liaisons des sulfures du nickel et de tungstène données par la littérature.

Composés	Energie de liaison		Références
	Ni2p _{3/2}	W4f _{7/2}	
Ni ₃ S ₂	854,1		(1)
NiS	854,9		(1)
NiS _a	853,4		(2)
	853,2		(3)
	854,3		(2)
WS ₂		31,4	(1)
		33,5*	ce travail

* WS₂ commercial.

Tableau III.1.

L'examen de ce tableau amène deux remarques :

- Les énergies de liaison des sulfures de nickel varient de manière non négligeable suivant les auteurs ; il sera donc difficile d'attribuer précisément une raie située entre 853,2 et 854,9 eV à l'une ou l'autre de ces espèces.

- La seule référence concernant le sulfure de tungstène est celle de HERCULES (1) et elle est inférieure de 2,1 eV à la valeur que nous reportons pour un échantillon commercial. Cette différence s'explique en partie par le choix de l'élément de référence. Nous prenons le carbone C1S à 285 eV alors que HERCULES utilise l'or au niveau $Au4f_{7/2}$ à 83,8 eV comme référence, auquel correspond un carbone de contamination à 284 eV.

1.3.2 - Le tungstène.

L'oxyde W - O sulfuré à 400° C présente un doublet bien résolu à 35,7 et 33,5 eV au niveau $W4f_{5/2, 7/2}$, attribuable au sulfure de tungstène par analogie avec WS_2 (Fig. III.1). La présence de nickel ne modifie pas la résolution du doublet mais déplace le maximum des raies vers les faibles énergies de liaison : $W4f_{7/2}$ dans NiW-S-90 à 33,1 eV. Le taux de sulfuration du tungstène à la surface des échantillons préparés à 400° C, W-S-0 à NiW-S-43, est supérieur ou égal à 90 %. Dans les sulfures NiW-S-61 à NiW-S-90 il est égal à 100 %. A 500° C le tungstène est entièrement sulfuré dans les échantillons NiW-S-28 à NiW-S-61.

1.3.3 Le nickel et le soufre.

Remarque préliminaire.

Le glissement du niveau $W4f_{7/2}$ observé dans les sulfures mixtes lorsque la teneur en nickel augmente, n'est pas accompagné d'une modification du doublet, donc la nature des espèces du tungstène à la surface ne change pas. Il est probable que ce déplacement ait pour origine un effet de charge variant avec la composition des échantillons et dont le carbone choisi comme référence ne rend pas entièrement compte. Dans ce cas, les glissements qui seront observés aux niveaux du nickel $Ni2p_{3/2}$ et du soufre $S2p$ ne pourront pas être interprétés sans équivoque. Afin de s'affranchir de cet effet de charge, nous avons calculé, en considérant que la valeur absolue de l'énergie de liaison du

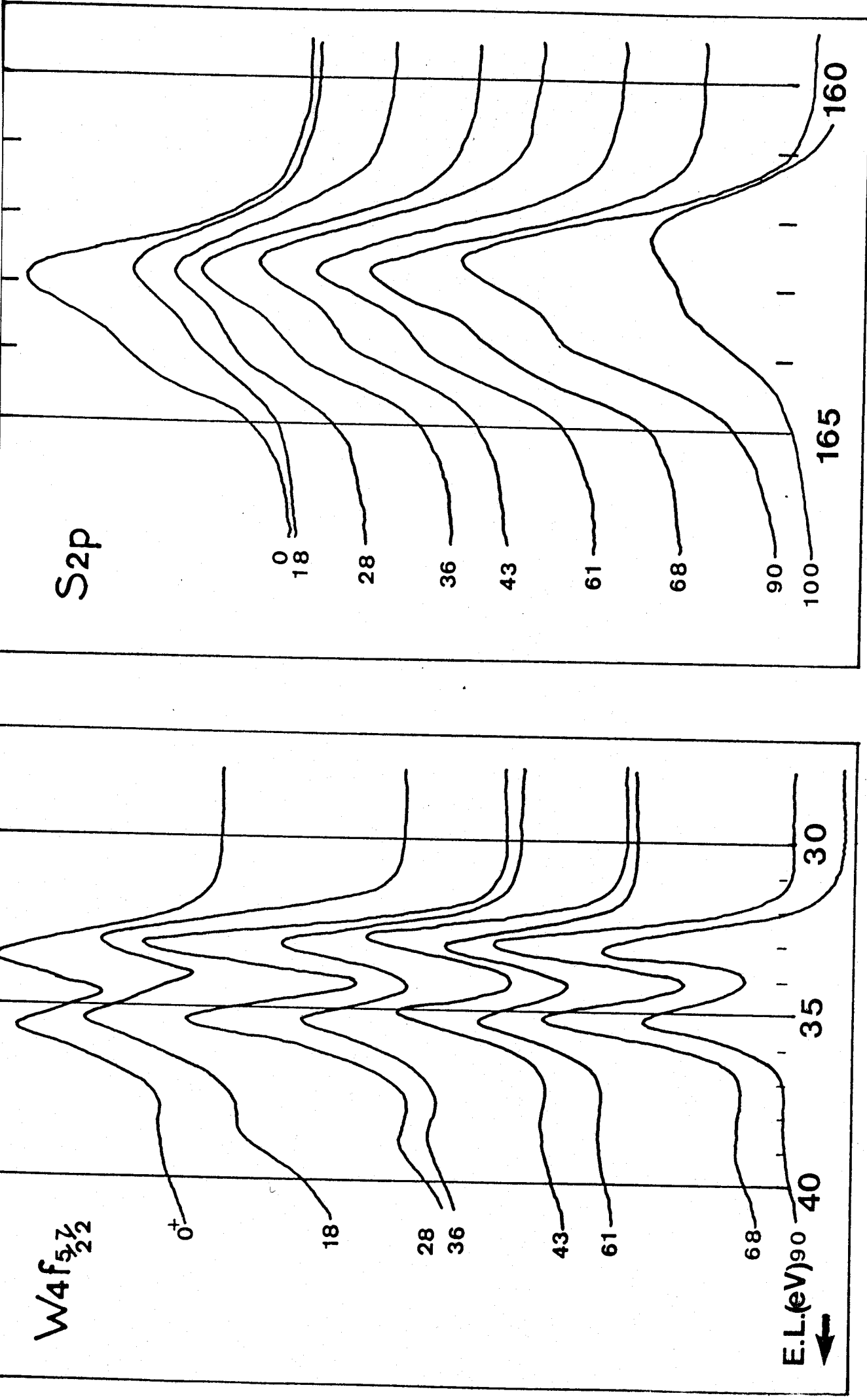


Figure III.1. Spectres SPX des sulfures NiW-S aux niveaux $W4f_{5/2}$, $7/2$ et $S2p$.
 (+): rapport $\left[\frac{Ni}{Ni+W} \right]_{STO}$.

tungstène dans les échantillons NiW-S ne variait pas, les différences entre les énergies de liaison $Ni2p_{3/2}$ et $W4f_{7/2}$ ainsi que $S2p$ et $W4f_{7/2}$ (cf. tableau III.2). Si ces valeurs n'évoluent pas avec la composition des sulfures, les variations observées par rapport au pic du carbone C1S pris comme référence pourront être interprétées comme conséquence de l'effet de charge.

Echantillon	E.L. $W4f_{7/2}$	E.L. $Ni2p_{3/2}$ - E.L. $W4f_{7/2}$	E.L. $S2p$ - E.L. $W4f_{7/2}$
WS_2^*	33,5		129,5
W-S-0	33,5		129,6
NiW-S-18	33,2	821,3	129,7
NiW-S-28	33,2	821,1	129,6
NiW-S-36	33,3	820,9	129,6
NiW-S-61	33,2	820,9	129,6
NiW-S-68	33,1	820,7	129,7
NiW-S-90	33,1	820,7	129,6
NiW-S-28 (500)	33,3	821,2	129,5
NiW-S-36 (500)	33,1	821,4	129,6
NiW-S-49 (500)	33,5	821,2	129,4
NiW-S-61 (500)	33,2	821,3	129,5

* WS_2 commercial.

Tableau III.2.

a) Nickel.

Le sulfure Ni-S-100 est caractérisé au niveau $Ni2p_{3/2}$ par une raie fine (1,9 eV de largeur à demi-hauteur) située à 853,7 eV (Fig. III.2). Les espèces oxyde et métal ne sont pas détectées à la surface de cet échantillon.

Lorsque les sulfures s'enrichissent en tungstène, le spectre du nickel est modifié :

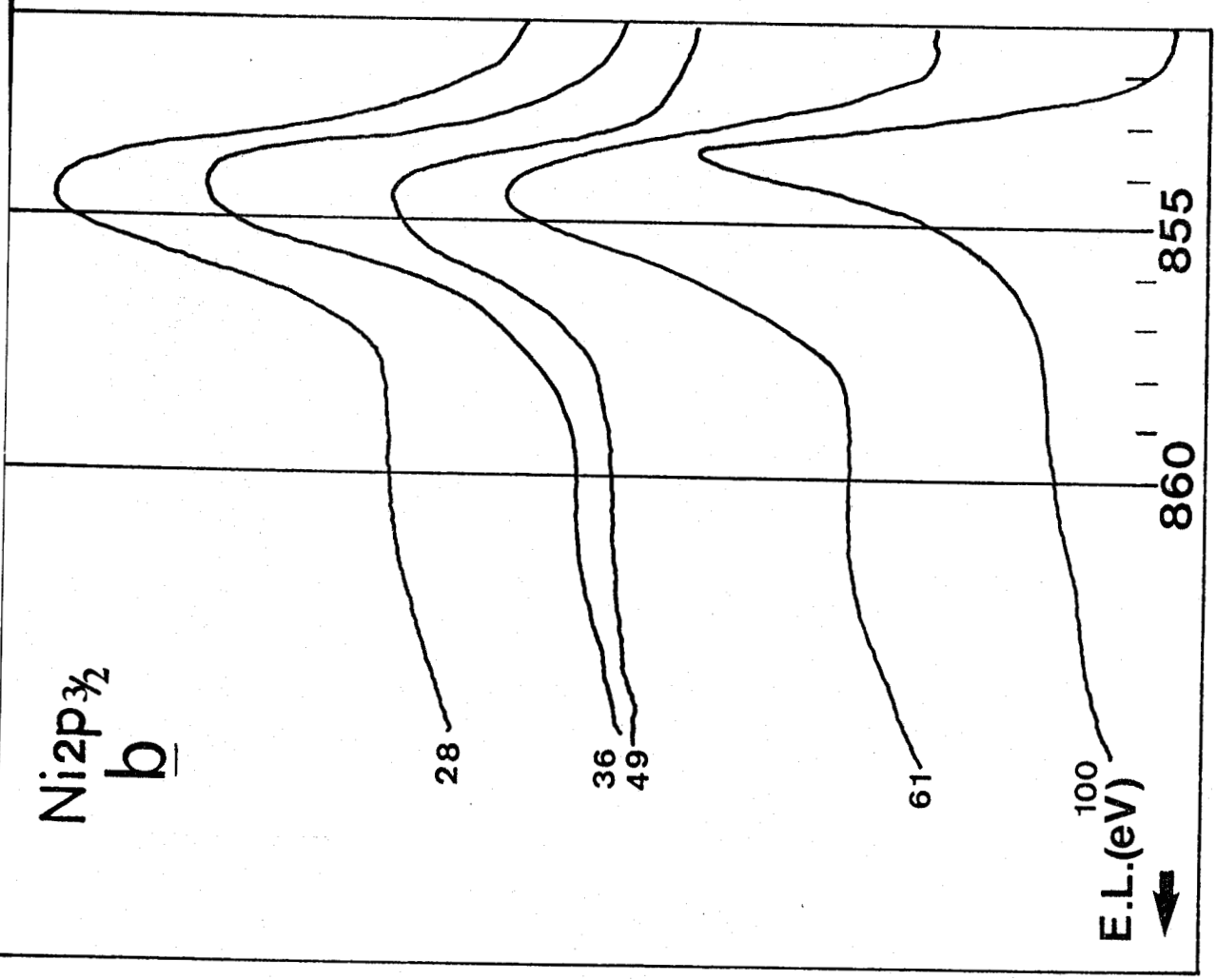
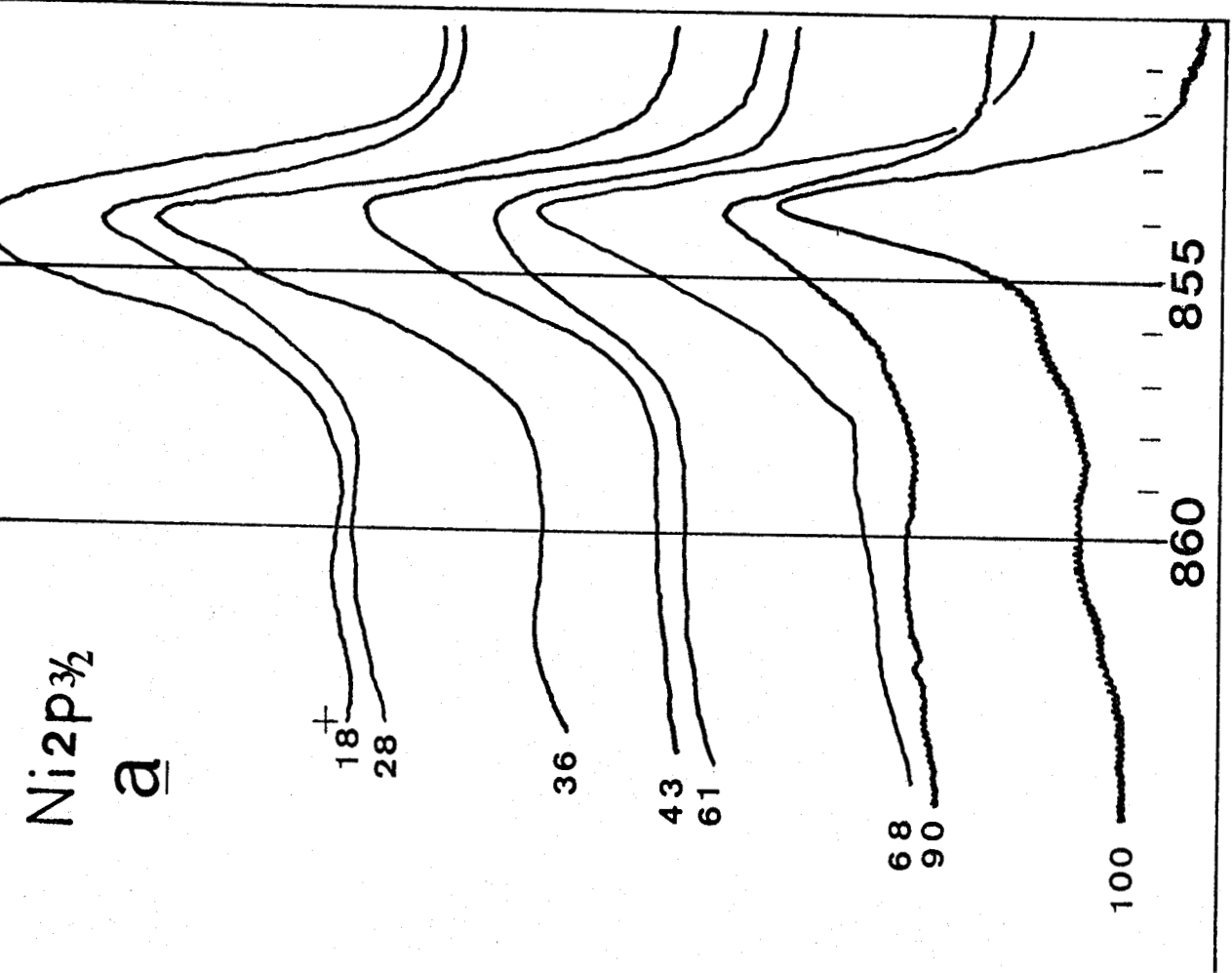


Figure III.2 - Spectres SPX des sulfures NiW-S au niveau Ni₂P_{3/2} ; (a) préparés à 400° C et (b) préparés à 500° C
 (+) : rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{STO}}$.

- Le maximum apparent se déplace progressivement de 853,7 eV à 854,5 eV dans le sulfure NiW-S-18, soit une différence de + 0,8 eV. L'examen du tableau III.2 montre que ce glissement n'est pas dû à un effet de charge puisque la différence $|E.L Ni2p_{3/2} - E.LW4f_{7/2}|$ augmente progressivement pour passer de 820,7 eV dans NiW-S-90 à 821,3 eV dans NiW-S-18, soit une différence de + 0,6 eV.

- La largeur à mi-hauteur passe de 1,9 eV dans le sulfure de nickel pur à $3 \pm 0,2$ eV dans tous les autres échantillons.

Ces résultats indiquent qu'une nouvelle espèce sulfurée du nickel apparaît en présence de tungstène. Son énergie de liaison se situe entre 854,5 et 855 eV.

La sulfuration à 500° C ne modifie pas le spectre du nickel Ni-S-100 dont l'énergie de liaison et la largeur à mi-hauteur restent constantes (Fig. III.2). Par contre, dans les sulfures mixtes, le maximum au niveau $Ni2p_{3/2}$ est déplacé à 854,5 eV quelle que soit leur composition. Ce phénomène est également observé dans le tableau III.2; les valeurs de $|E.L Ni2p_{3/2} - E.LW4f_{7/2}|$ sont toutes égales à $821,3 \pm 0,1$ eV.

Donc la sulfuration à 500° C a pour effet d'augmenter la concentration en surface de la phase sulfurée du nickel liée à la présence de tungstène au détriment du, ou des sulfures de nickel détectés dans l'échantillon Ni-S-100.

b) Le soufre.

Le soufre associé au nickel dans le sulfure Ni-S-100 présente un maximum à 162,3 eV au niveau S2p (Fig. III.1). L'incorporation de 10 % de tungstène dans le sulfure de nickel (NiW-S-90) a pour effet de déplacer ce maximum à 162,7 eV. Dans tous les autres sulfures mixtes préparés à 400° C ou 500° C, la raie du soufre est située à $162,8 \pm 0,1$ eV et dans WS-0 elle est pointée à 163,1 eV. Les différences $|S2p - W4f_{7/2}|$ sont égales à $129,65 \pm 0,5$ dans les échantillons sulfurés à 400° C et à $129,5 \pm 0,1$ dans les sulfures préparés à 500° C. La largeur à mi-hauteur de la raie S2p est égale à $2,2 \pm 0,1$ eV dans tous les sulfures mixtes.

Il n'y a donc pas d'évolution des espèces du soufre présentes à la surface des échantillons en fonction de leur composition. Elles sont différentes de celles associées au nickel dans Ni-S-100 et plutôt semblables au soufre dans WS_2 .

1.3.4 Aspect quantitatif.

a) Stoechiométrie de surface nickel-tungstène.

La courbe reliant la stoechiométrie de surface des sulfures mixtes à leur composition massique est tracée dans la figure III.3. Elle peut être schématiquement décomposée en trois parties :

- dans les échantillons dont la teneur en nickel varie de 0 à 35 % la répartition superficielle du tungstène et du nickel est équivalente à la composition massique des sulfures.

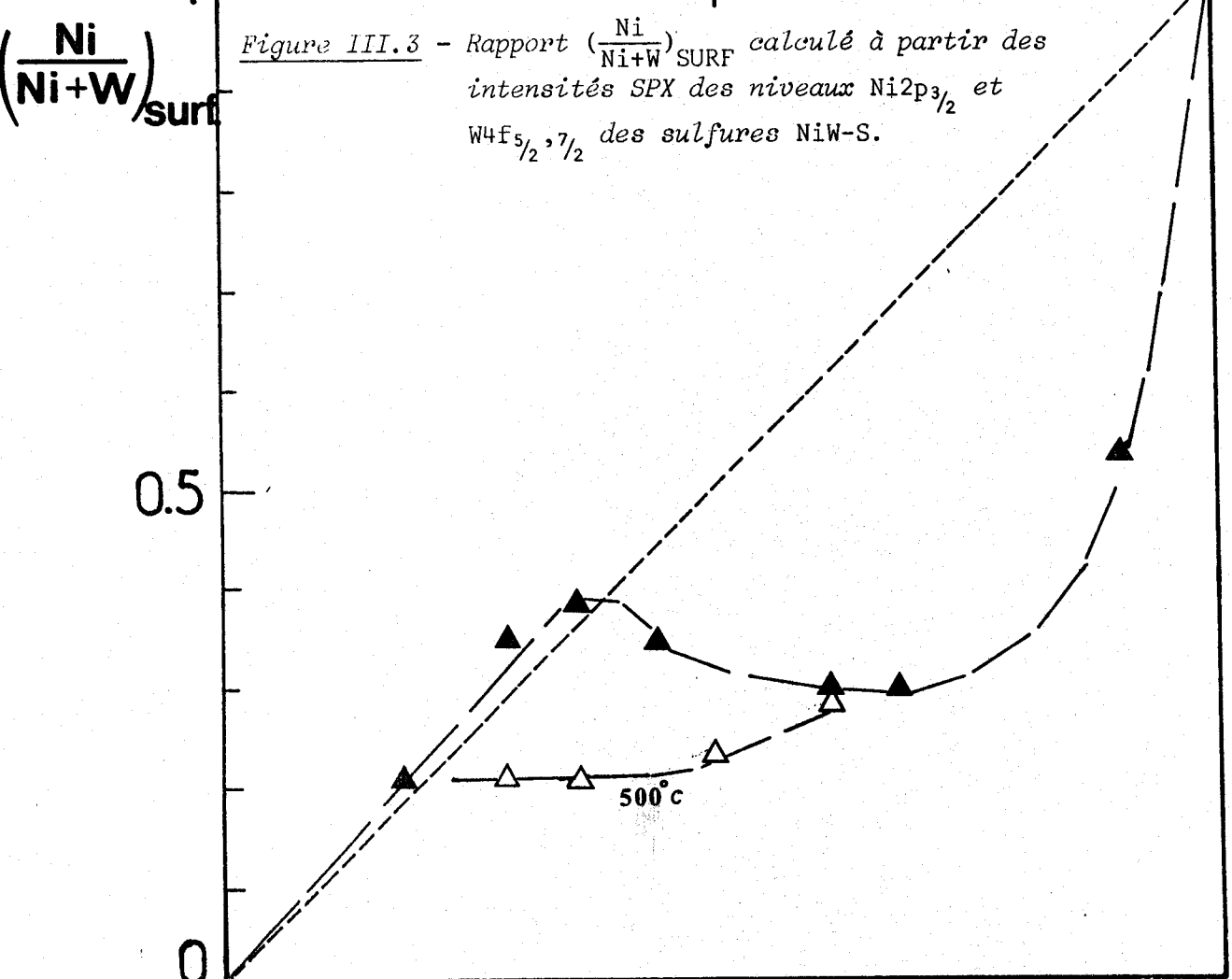
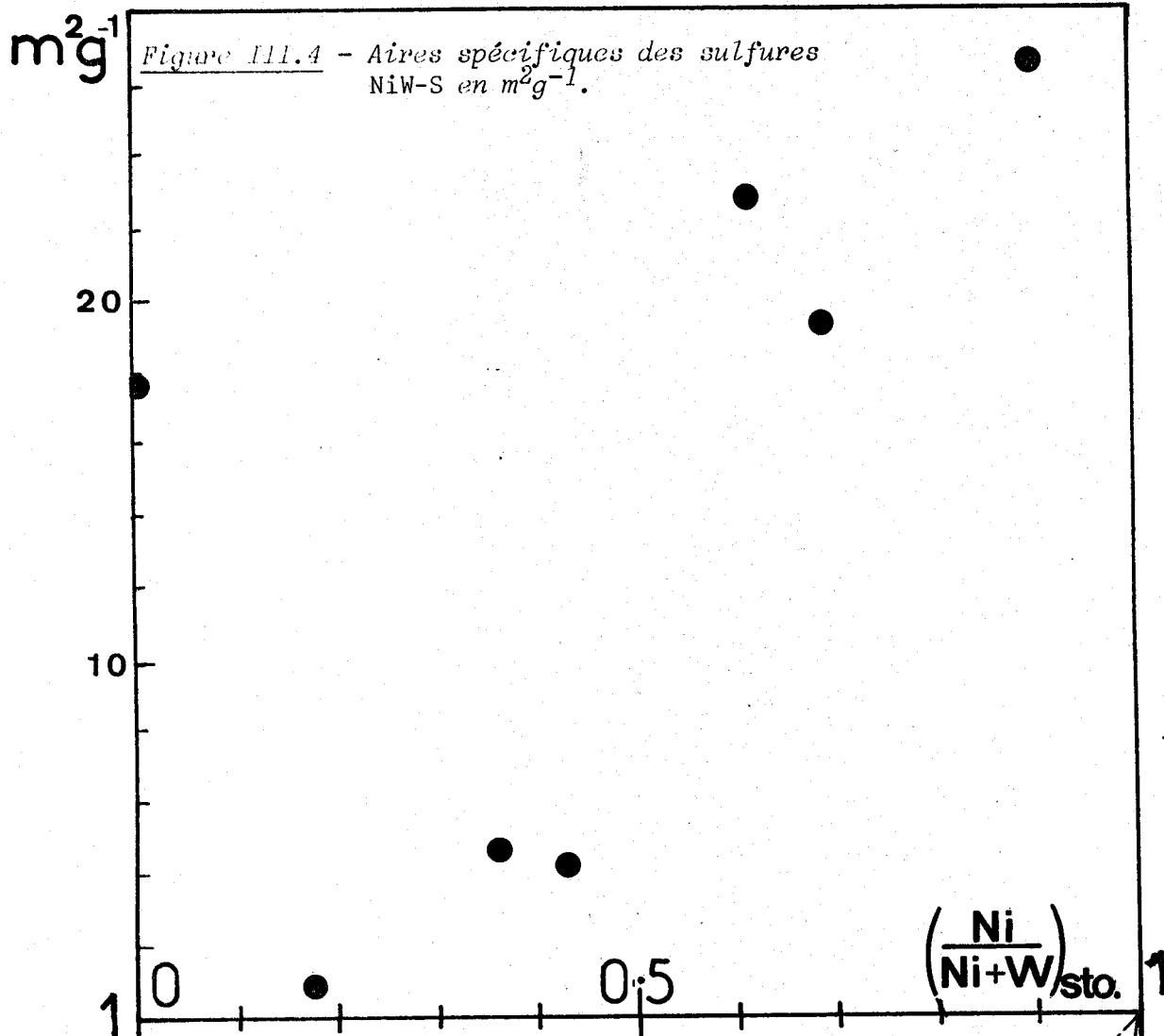
- lorsque le pourcentage en nickel des échantillons excède 35 %, on observe une brusque rupture de la pente qui devient nulle dans les sulfures NiW-S-43 à NiW-S-68. Ces échantillons présentent en surface une stoechiométrie constante d'environ un atome de nickel pour deux atomes de tungstène.

- dans les sulfures riches en nickel, le rapport $\frac{Ni}{Ni+W}$ de surface croit à nouveau, mais il reste toujours inférieur au rapport $\frac{Ni}{Ni+W}$ stoechiométrique. Il y a donc toujours un excès de tungstène à la surface des sulfures mixtes à teneur élevée en nickel.

La sulfuration à 500° C des échantillons NiW-S-28 et NiW-S-36 modifie la répartition nickel/tungstène de surface alors que la préparation à 400° C ne l'affectait pas. Les sulfures NiW-S-28 à NiW-S-49 présentent en surface une stoechiométrie moyenne de un atome de nickel pour quatre atomes de tungstène. Donc le phénomène de ségrégation de surface est sensible à la température de sulfuration.

b) Stoechiométrie de surface métal-soufre.

Il est possible de calculer les rapports théoriques $\left(\frac{S_{2p}}{W_{4f_{5/2, 7/2}}} \right)_{SPX}$ de WS_2 et $\left(\frac{S_{2p}}{Ni_{2p_{3/2}}} \right)_{SPX}$ de NiS en utilisant la formule (IV) développée dans le chapitre expérimental.



Pour WS_2 nous avons $\left(\frac{S2p}{W4f_{5/2, 7/2}} \right)_{SPX} = 0,14 \times \left(\frac{S}{W} \right)_{STO} = 0,28.$

Comparons cette valeur aux données expérimentales.

Echantillon	WS_2 ^{cial}	W-S-O
$\left(\frac{S2p}{W4f_{5/2, 7/2}} \right)_{SPX}$	0,27	0,24
stoechiométrie soufre/tungstène	1,95	1,70

L'échantillon WS_2 commercial présente en surface un rapport soufre/tungstène très proche de sa composition massique, ce qui prouve la validité du calcul théorique. L'oxyde de tungstène sulfuré W-S-O est lui légèrement déficitaire en soufre de surface ($\sim 15\%$).

Dans NiS le rapport théorique $\left(\frac{S2p}{Ni2p_{3/2}} \right)_{SPX}$ est égal à $0,37 \pm 0,03.$

Nous en déduisons une stoechiométrie de surface soufre-nickel dans l'échantillon Ni-S-100 sulfuré à 400° et 500° C :

Echantillon	Ni-S-100 (400° C)	Ni-S-100 (500° C)
$\left(\frac{S2p}{Ni2p_{3/2}} \right)_{SPX}$	0,50	0,87
stoechiométrie soufre/nickel	$1,35 \pm 0,1$	$2,35 \pm 0,2$

L'échantillon Ni-S-100 préparé à 400° C a une stoechiométrie moyenne de surface soufre-nickel égale à 1,35. Or par rayons X nous avons détecté dans ce sulfure les phases NiS et Ni_3S_2 dont la stoechiométrie soufre-nickel

est inférieure à l'unité. Ceci signifie qu'il existe à la surface de cet échantillon un excès de soufre attribuable, soit à une phase de type NiS_2 qui de part sa faible concentration ne serait pas détectée par rayons X, soit à la présence de H_2S adsorbé. Cet excès est nettement plus important dans le sulfure préparé à $500^\circ C$. Cet échantillon ayant été sulfuré par H_2S pur, il est probable qu'il subsiste à sa surface une grande quantité de H_2S adsorbé. Mais reste-t-il adsorbé lors des mesures XPS ?

Nous pouvons appliquer ces calculs aux sulfures mixtes NiW-S en considérant que la stoechiométrie soufre-tungstène est toujours égale à 2. Cette hypothèse est justifiée car les spectres au niveau $W4f_{5/2, 7/2}$ n'évoluent pas en fonction de la teneur en nickel des sulfures massiques, alors que ceux du nickel sont modifiés par le tungstène. Donc si les espèces du nickel évoluent en fonction de la composition des sulfures mixtes, il est intéressant de calculer la stoechiométrie soufre/nickel de surface pour y déceler d'éventuelles variations. Ce calcul est développé ci-après.

Soient :

I_S , l'aire du soufre au niveau $S2p$

I_W , l'aire du tungstène sulfuré au niveau $W4f_{5/2, 7/2}$

et

I_{Ni} , l'aire du nickel au niveau $Ni2p_{3/2}$.

La composante de la raie du soufre associé au tungstène est alors :

$$I_S^W = 0,28 \times I_W$$

La composante de la raie du soufre associé au nickel se calcule aisément :

$$I_S^{Ni} = I_S - I_S^W$$

Le rapport des aires du soufre associé au nickel et du nickel au niveau $Ni2p_{3/2}$ est $\frac{I_S^{Ni}}{I_{Ni}}$.

La comparaison de ces rapports avec la valeur $\left(\frac{S2p}{Ni2p_{3/2}} \right)_{SPX}$ dans NiS calculée précédemment permet d'évaluer une stoechiométrie moyenne soufre/nickel à la surface des sulfures mixtes. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

Echantillon	NiW-S-90	S-60	S-61	S-43	S-36	S-28	S-10	S-61 (500)	S-49 (500)	S-36 (500)	S-28 (500)
STOECHEIOMETRIE SOUFRE/NICKEL	2±0,2	1,6±0,2	2,1±0,2	1,7±0,2	1,3±0,1	2,1±0,2	1,6±0,2	1,8±0,2	2,7±0,3	1,8±0,2	1,7±0,2

Dans les sulfures préparés à 400° C, la stoechiométrie soufre-nickel moyenne de surface est égale à $1,8 \pm 0,2$. Cette valeur est supérieure à celle obtenue dans le composé Ni-S-100. Le nickel de surface dans les échantillons sulfurés à 500° C est associé en moyenne à deux atomes de soufre.

Donc en présence de tungstène, la stoechimétrie moyenne soufre/nickel augmente, sans qu'il y ait de relation directe évidente entre cette variation et la teneur en tungstène.

1.4 Aires spécifiques.

La sulfuration des oxydes provoque un effondrement de la structure des échantillons riches en nickel. Les aires spécifiques de ces sulfures sont de six à sept fois inférieures à celles des oxydes correspondants. Dans les sulfures riches en tungstène, l'effet est nettement moins marqué car les aires spécifiques des précurseurs oxydes étaient déjà très faibles (cf. figure III.4).

2 - SÉRIE NiW-SIS.

2.1 Préparation.

Ces sulfures mixtes ont été préparés par coprécipitation des solutions de nickel et de tungstène par le sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Une solution de paratungstate d'ammonium (0,1 M ou 0,05 M) est acidifiée par l'acide sulfurique dilué 1/20 jusqu'à $\text{pH} \leq 2$. La solution de nitrate de nickel lui est ajoutée et le mélange est porté à 60° C sous agitation constante ; l'ajout rapide de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ provoque la précipitation d'un solide noir.

Après 15 heures d'agitation à 60° C, le précipité et la solution sont versés dans un cristallisateur pour être évaporés à 80° C, toujours sous agitation. Le solide obtenu est sulfuré à 400° C par le mélange H₂/H₂S (90-10) pendant quatre heures. Le transfert de l'échantillon dans une ampoule hermétique est effectué comme précédemment dans une boîte à gants purgée par N₂ sec.

L'étude par ESCA de l'échantillon précipité puis sulfuré à 400° C permet de suivre les différentes étapes de la préparation.

Dans la figure III.5 sont présentés les spectres ESCA du sulfure NiW-SIS-33 coprécipité et sulfuré à 400° C et 530° C.

Le soufre présent dans le sulfure coprécipité est caractérisé par deux pics bien distincts. Le premier, situé à 169,3 eV est attribuable aux sulfates "SO₄⁼" résiduels de l'acide sulfurique utilisé dans la préparation. Le second pic, dont le maximum est pointé à 163,5 eV, est caractéristique des espèces sulfures associés au nickel et au tungstène. Après sulfuration à 400° C, la raie du sulfate disparaît complètement et seul subsiste le pic des sulfures à 163 eV. Le tungstène dans l'échantillon coprécipité est dans l'état d'oxydation +6 mais il ne s'agit pas d'un oxyde pur tel WO₃ ou un polytungstate car le pic de l'oxygène pointée à 532,1 eV n'est pas attribuable à ces espèces oxydes. Il est probable que le tungstène précipite sous la forme d'une oxysulfure. La sulfuration à 400° C le transforme entièrement en WS₂ en surface.

Le nickel par contre précipite sous forme d'une sulfure caractérisé par une raie à 854 eV et un épaulement à 855 eV. Le traitement par H₂/H₂S à 400° C a pour effet d'augmenter l'intensité du pic situé à 855 eV. A 530° C la raie à 854 eV diminue au profit de celle pointée à 855 eV et le rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)$ de surface passe de 0,32 à 0,19.

Ces phénomènes sont analogues à ceux observés dans les oxydes sulfurés : en présence de WS₂, une composante du nickel apparaît au niveau Ni2p_{3/2} vers 855 eV. La sulfuration à 500° C augmente sa concentration en surface et provoque une diminution notable du rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)$ de surface.

2.2 Analyse par diffraction de rayons X.

Certains de ces sulfures ont été analysés par diffraction des rayons X, les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

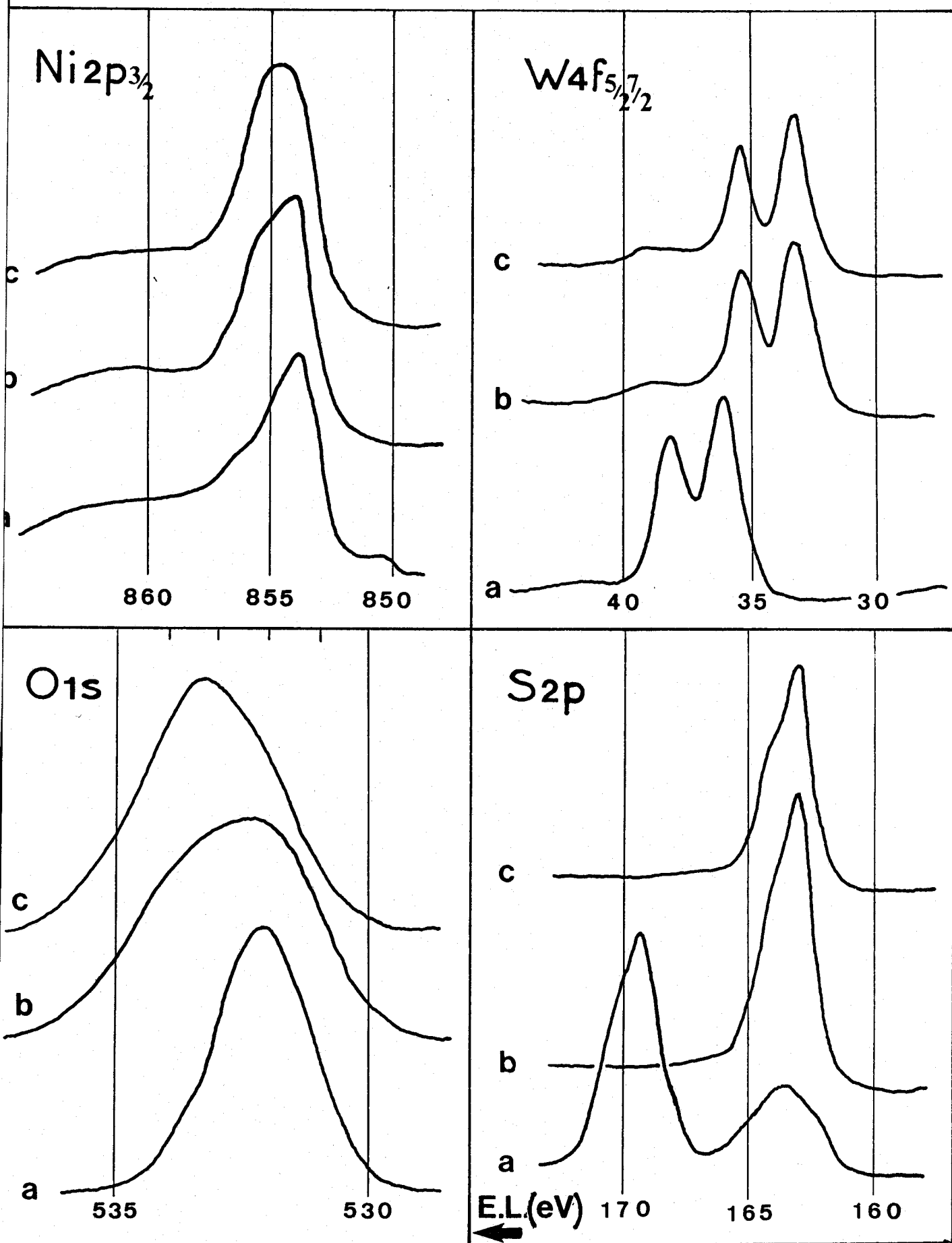


Figure 111.5 - Spectres SPX de l'échantillon NiW-SIS-33 aux niveaux Ni2p_{3/2}, W4f_{5/2,7/2}, O1s et S2p ; a : séché. b : sulfuré à 400° C et c : sulfuré à 550° C.

Echantillons	Phases détectées par R.X.
Ni-SIS	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{NiS}$
NiW-SIS-90	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{NiS}$
NiW-SIS-50	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{NiS} + \text{WS}_2 + \text{WO}_x$
NiW-SIS-33	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{NiS} + \text{WS}_2 + \text{WO}_x$
NiW-SIS-17	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{NiS} + \text{WS}_2 + \text{WO}_x$
NiW-SIS-33 (530° C)	$\text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{NiS} + \text{WS}_2$

Les phases sulfurées du nickel et du tungstène détectées par R.X. dans les échantillons NiW SIS sont identiques à celle qui composent les oxydes sulfurés. Comme dans ces derniers, la mauvaise résolution des raies attribuables à une phase oxyde du tungstène n'a pas permis de déterminer sa nature exacte. Leurs intensités décroissent par rapport à celles de WS_2 quand la teneur en nickel des échantillons augmente. Elles disparaissent après sulfuration à 530° C.

2.3 Résultats ESCA.

2.3.1 Le tungstène.

Les spectres des échantillons NiW SIS au niveau $\text{W}4f_{5/2, 7/2}$ sont présentés dans la figure III.6. Dans tous les sulfures, le doublet est bien résolu et l'énergie de liaison au niveau $\text{W}4f_{7/2}$ pointée à 33,2 eV est caractéristique du sulfure de tungstène WS_2 . Le taux de sulfuration en surface est de 100 % dans tous les échantillons.

Il n'y a pas, comme dans les oxydes sulfurés, de déplacement de la raie $\text{W}4f_{7/2}$ en fonction de la teneur en nickel. L'effet de charge est identique dans tous les sulfures et le calcul des différences $|E_{\text{Ni}2p_{3/2}} - E_{\text{W}4f_{7/2}}|$ n'est donc pas nécessaire.

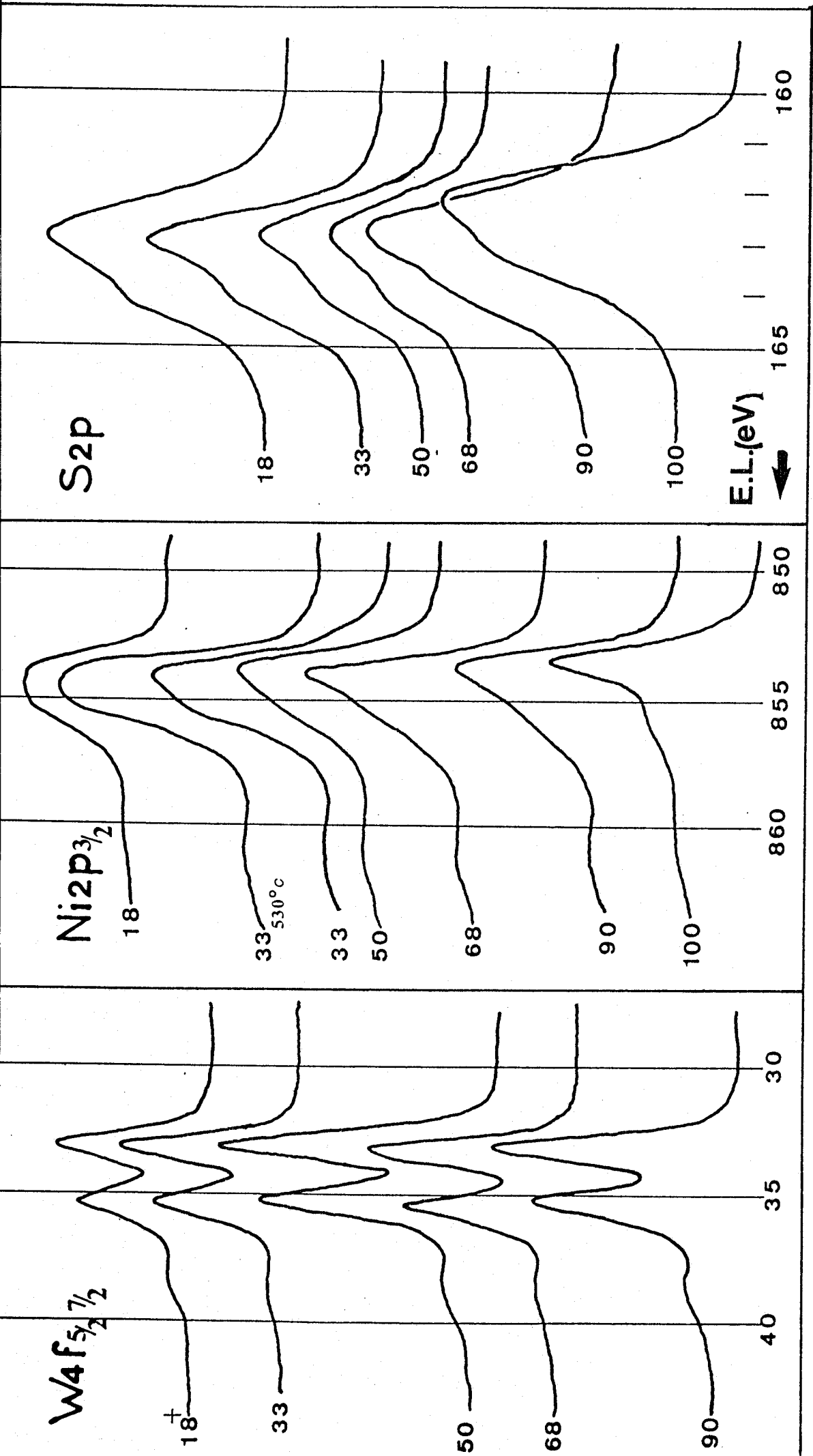


Figure III.6. Spectres SPX des sulfures NiW-SIS aux niveaux W4f_{5/2}^{7/2}, Ni2p_{3/2} et S2p.
 (+): rapport $\left[\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}} \right]$ STO.

2.3.2 Le nickel et le soufre.

Le sulfure Ni-SIS est caractérisé par un pic étroit à 853,5 eV (cf. Fig.III.6) semblable à celui observé dans l'échantillon Ni-S-100. Dans les sulfures mixtes, un épaulement à 855 eV apparaît et son intensité augmente avec la teneur en tungstène. On retrouve donc dans les sulfures préparés par coprécipitation, les deux phases du nickel de surface mises en évidence dans les oxydes sulfurés.

Le soufre associé au nickel dans l'échantillon Ni-SIS présente au niveau S2p, un maximum à 162,2 eV. En présence de 10 % de tungstène (NiW-SIS-90), le maximum est déplacé à 162,7 eV et il évolue progressivement jusqu'à 163 eV lorsque les sulfures s'enrichissent en tungstène. En conclusion, le soufre présent à la surface des sulfures NiW-SIS est différent de celui associé au nickel seul et plutôt semblable au soufre dans le sulfure de tungstène. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus pour les oxydes sulfurés.

2.3.3 Aspect quantitatif.

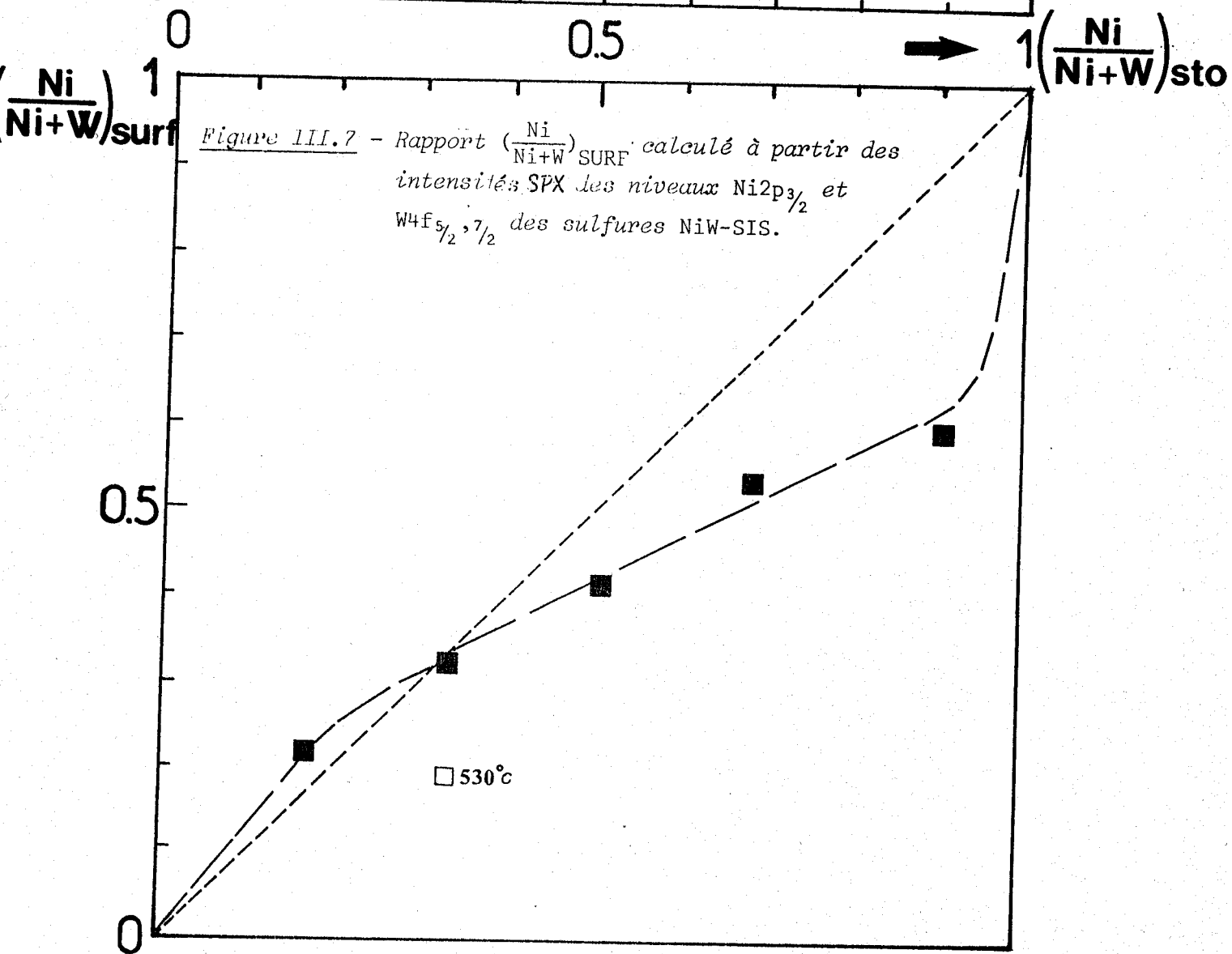
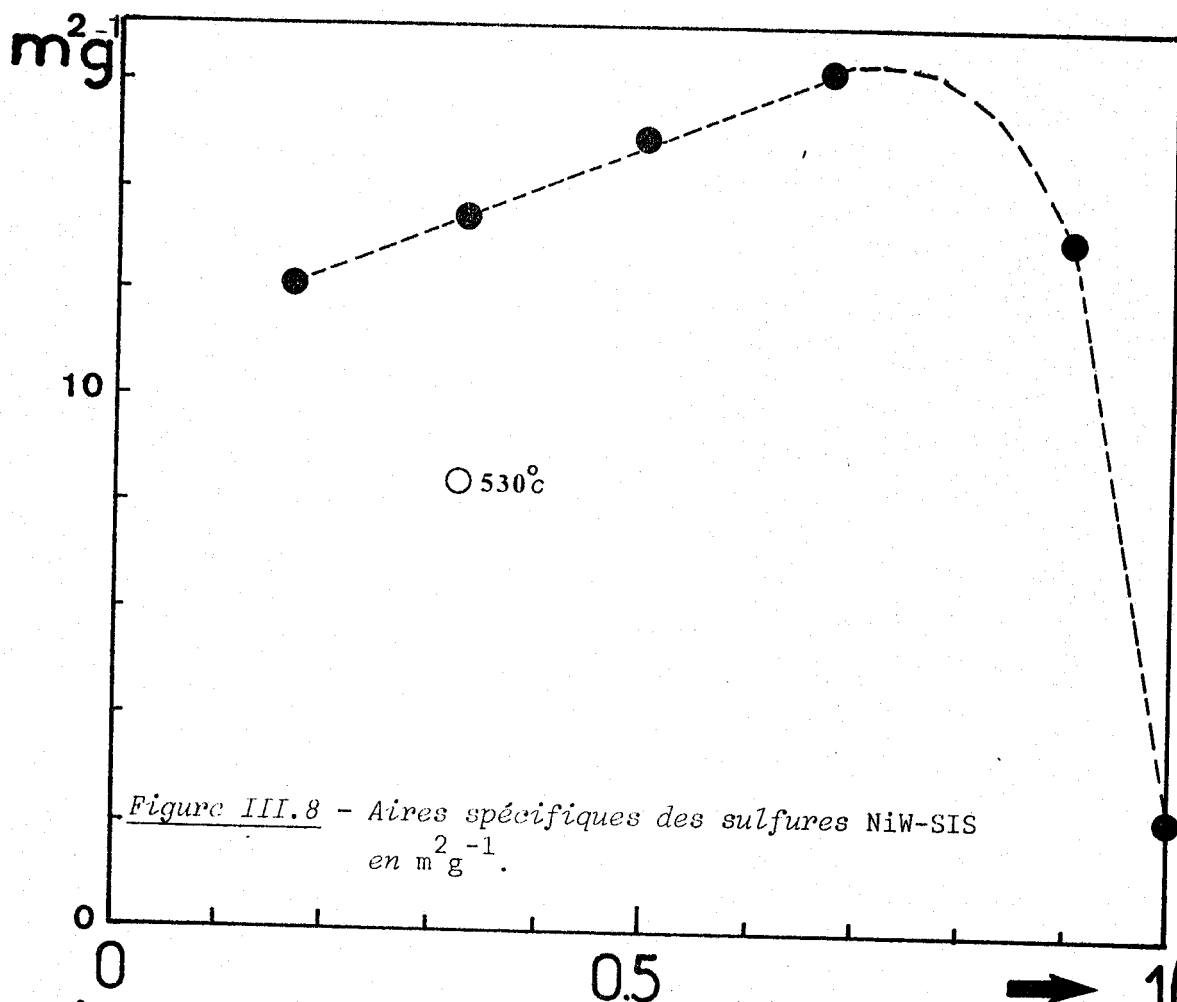
a) Stoechiométrie de surface nickel-tungstène.

La courbe $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{SURF}} = f\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{STO}}$ est tracée dans la figure III.7.

Dans les échantillons dont la composition en nickel est inférieure à 35 % les valeurs des rapports $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{SURF}}$ et $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{STO}}$ sont sensiblement égales. Lorsque la teneur en nickel des sulfures dépasse 35 % on observe une rupture de la pente qui passe de 1 à 0,5, traduisant un excès de tungstène en surface. A partir de l'échantillon NiW-SIS-10, la droite précédente s'incurve pour rejoindre la droite théorique.

b) Stoechiométrie de surface métal-soufre.

Nous avons vu précédemment que les spectres du tungstène sulfuré n'évoluaient pas avec la composition des échantillons NiW-SIS. On peut donc admettre, comme dans le cas des oxydes sulfurés, que la stoechiométrie soufre-tungstène est égale à deux dans tous les échantillons. Il est alors possible, en reprenant le calcul développé dans le paragraphe (III.1.3.4), d'évaluer la stoechiométrie soufre-nickel de surface des sulfures NiW-SIS. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :



Echantillon	Ni-SIS	NiW-SIS-90	NiW-SIS-68	NiW-SIS-50	NiWSIS-33	NiWSIS-17	NiWSIS-33 (530° C)
STOECHIOMETRIE SOUFRE/NICKEL	1,5 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2	2,7 ± 0,3

Le sulfure Ni-SIS présente un excès de soufre en surface, si l'on considère que par RX, les seules phases détectées étaient NiS et Ni₃S₂. L'origine de ce soufre excédentaire peut être soit une phase superficielle de type NiS₂, soit de l'hydrogène sulfuré adsorbé à la surface de l'échantillon. Dans les échantillons NiW-SIS-90 à NiW-SIS-50, il n'y a pas d'évolution notable du rapport $(\frac{S}{Ni})_{STO}$ par rapport au sulfure Ni-SIS. Par contre dans les sulfures dont la teneur en tungstène est supérieure à 50 %, le nickel est associé en moyenne à 1,9 ± 0,2 atomes de soufre. Cette valeur est semblable à celle obtenue dans les oxydes sulfurés.

2.4 Aires spécifiques.

L'échantillon NiSIS est très peu divisé puisque son aire spécifique est de 2 m² g⁻¹. (Fig. III.8). L'ajout de 10 % de tungstène modifie la structure du sulfure car l'aire de l'échantillon NiW-SIS-90 est de 14 m² g⁻¹. Cet effet est analogue, dans une moindre mesure, à celui observé dans les oxydes mixtes nickel-tungstène coprécipités étudiés au chapitre II. Les aires spécifiques des autres sulfures évoluent faiblement pour passer de 16 m² g⁻¹ dans NiW-SIS-68 à 12 m² g⁻¹ dans NiW-SIS-17. Donc, les sulfures coprécipités dont la teneur en tungstène est supérieure à 50 % sont plus divisés que les oxydes sulfurés de composition identique.

3 - DISCUSSION.

3.1 Le tungstène.

L'oxyde de tungstène massique n'est pas entièrement sulfuré à 400° C par le mélange H₂/H₂S (90-10). Ce résultat est comparable à celui obtenu par MASSOTH (4) qui montre qu'après sulfuration de WO₃ à 510° C pendant

16 heures par H_2/H_2S (90-10), il subsiste de 45 % à 20 % d'une phase oxyde du tungstène déficiente en oxygène.

Nous n'avons pu déterminer par RX la nature de la phase oxyde du tungstène présente dans les sulfures mixtes mais nous avons constaté que sa concentration diminuait par rapport à celle de WS_2 quand la teneur en nickel des échantillons augmentait et qu'elle était d'autre part, totalement absente de la surface des sulfures coprécipités. Ces résultats peuvent s'interpréter d'après les travaux de COLSON et Coll. (5). Ces auteurs ont décrit le mécanisme de la sulfuration de l'oxyde de tungstène par H_2S : la couche de sulfure s'édifie à la surface de l'oxyde au niveau de l'interface solide-gaz et la cinétique de la réaction est limitée par la diffusion des ions oxydes à travers la couche de sulfure. Ceci explique pourquoi le taux de sulfuration est plus élevé à la surface des sulfures NiW-S (taux de sulfuration supérieur ou égal à 90 %) et NiW-SIS (sulfuration complète) qu'à l'intérieur du solide. Le tungstène est entièrement sulfuré dans le sulfure NiW-S-90 car il est bien dispersé dans la phase nickel oxyde du précurseur oxyde NiW-90 correspondant et donc, la sulfuration n'est pas dans ce cas limitée par l'épaisseur des phases oxydes.

Donc le tungstène est présent dans les sulfures mixtes sous forme de WS_2 et WO_x . Il est sulfuré à plus de 90 % en surface et l'on n'observe pas en présence de nickel de modification de sa structure par SPX et diffraction de RX.

3.2 Le nickel.

L'oxyde NiO et le coprécipité Ni-SIS sont entièrement sulfurés à 400° C par le mélange H_2/H_2S (90-10). Ces deux échantillons sont constitués d'un mélange des phases NiS et Ni_3S_2 auxquelles correspond en surface un sulfure de nickel ou un mélange de sulfures de nickel que nous appellerons NiS_x et dans lequel la valeur de x est égale à $1,4 \pm 0,1$.

La présence de tungstène ne modifie pas la nature des phases sulfurées du nickel détectées par RX, mais par ESCA, on observe l'apparition d'une seconde espèce sulfurée du nickel de surface dont la concentration augmente avec la teneur en tungstène des échantillons. Nous appellerons cette phase " NiS_y " pour la différencier de la précédente. Dans les sulfures mixtes la stoechiométrie moyenne soufre-nickel est comprise entre 1,8 et 1,9. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que la valeur de y dans le sulfure NiS_y est supérieure ou égale à deux.

La sulfuration à 500° C provoque une augmentation de l'intensité du pic ESCA de l'espèce NiS_y au détriment de celui de la phase NiS_x , ainsi qu'une diminution de la concentration totale du nickel de surface, sans pour autant modifier le spectre de l'échantillon Ni-S-100. Donc si une partie du nickel engagé dans la phase NiS_x peut évoluer vers l'espèce NiS_y lorsque les conditions de sulfuration sont plus sévères, la présence du tungstène est nécessaire à cette transformation. Ceci tend à prouver que le nickel NiS_y interagit avec le sulfure de tungstène.

Il est intéressant de rappeler à ce niveau, les résultats de la littérature concernant les sulfures massiques Ni-W et pour lesquels un modèle d'interaction entre le nickel et le tungstène est proposé. VOORHOEVE et STUIVER (6) ont étudiés des sulfures mixtes préparés par chauffage de mélange des éléments à 800° C et les seules phases qu'ils détectent par RX sont les sulfures Ni_3S_2 et WS_2 . D'après ces auteurs, le nickel ayant un rôle promoteur s'insère entre les plans du sulfure de tungstène pour former avec ce dernier une solution solide. Selon FARRAGHER et Coll (7) le nickel promoteur est situé dans un environnement octaédrique et il est essentiellement localisé sur les bords des couches de WS_2 . Le reste du nickel est engagé dans une phase Ni_3S_2 indépendante du sulfure de tungstène.

Nos résultats sont en bon accord avec ces travaux et l'on peut résumer le comportement du nickel dans les sulfures mixtes Ni-W de la façon suivante :

- une partie du nickel est sous forme de sulfures $NiS + Ni_3S_2$ indépendants du tungstène et auxquels correspond en surface l'espèce NiS_x .

- Le reste du nickel interagit avec le sulfure de tungstène ; il s'agit de l'espèce NiS_y qui présente des propriétés communes avec le "nickel d'intercalation ou de décoration" proposé par les auteurs précédents. Elle est localisée à la surface des sulfures mixtes et elle interagit avec le tungstène sulfuré sans toutefois former avec ce dernier de phase cristallisée détectable par diffraction des rayons X.

3.3 Répartition de surface du nickel et du tungstène.

Les courbes $\left(\frac{Ni}{Ni+W}\right)_{SURF} = f\left(\frac{Ni}{Ni+W}\right)_{STO}$ des deux séries de sulfures "S" et "SIS" présentent de grandes analogies que nous résumons brièvement :

- Dans les échantillons dont la teneur en nickel est comprise entre 0 et 35 %, la répartition de surface est équivalente à la composition massique des sulfures.

- Au-delà du point correspondant à une teneur de 35 % en nickel, la pente de la courbe devient nulle dans le cas des oxydes sulfurés et elle est égale à 0,5 dans les sulfures copécipités. Il y a donc dans ces échantillons un excès de tungstène en surface.

- Lorsque la teneur en tungstène des sulfures est inférieure à 30 % pour la série NiW-S et 10 % pour la série NiWSIS, la pente augmente et la courbe rejoint la droite théorique.

- La sulfuration à 500° C provoque un effet identique mais il intervient dès que la teneur en nickel des échantillons est égale à 20 % et la ségrégation de surface dans les sulfures NiW-S-29, NiW-SIS-33, NiW-S-36 et NiW-S-49 est très importante : ces échantillons présentant en surface une stoechiométrie de un atome de nickel pour quatre atomes de tungstène.

Dans les sulfures massiques nickel-molybdène, il a été observée par SPX un phénomène de ségrégation de surface présentant des caractéristiques analogues au précédent : rupture de la pente, qui passe de 1 à 0,27, lorsque la teneur en promoteur des échantillons est supérieure à 25 % puis, quand cette dernière atteint 75 %, la pente augmente à nouveau et la courbe rejoint la droite théorique.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux de PRATT (8) qui observe par microscopie électronique dans des oxydes Ni-Mo sulfurés riches en nickel, une "peau mince" de MoS_2 recouvrant de gros cristallites de sulfure de nickel. Cette information structurale explique pourquoi, dans cette gamme d'échantillons, le signal SPX du molybdène (ou du tungstène) est plus intense que celui du nickel ; le sulfure de nickel se comporte comme le support d'une phase WS_2 ou MoS_2 très bien dispersée.

Ces observations mettent en évidence la similitude des comportements du nickel de surface lorsqu'il est associé au tungstène ou au molybdène dans des sulfures massiques.

3.4 Proposition d'un modèle.

L'ensemble de ces résultats et les données de la littérature nous permettent de proposer un modèle qui rende compte des interactions nickel/tungstène dans les sulfures massiques "S" et "SIS".

Le sulfure de tungstène accepte en surface jusqu'à 35 % environ de promoteur dans sa structure lorsque les échantillons sont préparés à 400° C. Une partie du nickel interagit avec le tungstène en "décorant" les pavés de WS_2 vraisemblablement selon un modèle proche de celui décrit par FARRAGHER (7) ou par TOPSOE (8), (9) dans le cas des systèmes CoMo-S et NiMo-S ; il s'agit de l'espèce NiS_y et elle ne forme pas avec le tungstène de phase cristallisée détectable par R.X.

La seconde espèce sulfurée du nickel NiS_x associée aux phases massiques NiS et Ni_3S_2 est indépendante du sulfure de tungstène. Il n'est pas possible de calculer avec précision les concentrations relatives des espèces NiS_x et NiS_y . Toutefois le rapport $\left[\frac{NiS_y}{NiS_x} \right]$ augmente quand la température de sulfuration est portée à 500° C et d'autre part il diminue quand la teneur en nickel augmente. Dès que la somme des concentrations des phases NiS_x et NiS_y représente plus de 35 % de celle du tungstène, le phénomène de ségrégation apparaît.

Il s'explique ainsi : le nickel "excédentaire", qui ne peut donc s'insérer ou décorer le structure du sulfure de tungstène, migre dans le réseau pour former des "noyaux" de NiS et Ni_3S_2 alors qu'en surface la phase " $WS_2 + NiS_y$ " est remarquablement stable. Ceci est particulièrement vrai dans les oxydes sulfurés NiW-S-28 à NiW-S-68 qui présentent une stoechiométrie moyenne de surface de un atome de nickel pour deux atomes de tungstène.

Au fur et à mesure que les sulfures s'enrichissent en nickel, la phase " $WS_2 + NiS_y$ " est supportée par les cristallites de NiS et Ni_3S_2 dont la taille est sûrement importante car l'excès de tungstène de surface reste considérable dans les sulfures riches en nickel (NiW-S-90 par exemple). Il est très probable que la phase mixte tungstène-nickel de décoration, comme le suggèrent les résultats de PRATT (10) dans le cas des NiMo sulfurés, forme une peau qui recouvre les cristallites de sulfures de nickel.

Une représentation graphique de ce modèle est proposée dans le schéma suivant.

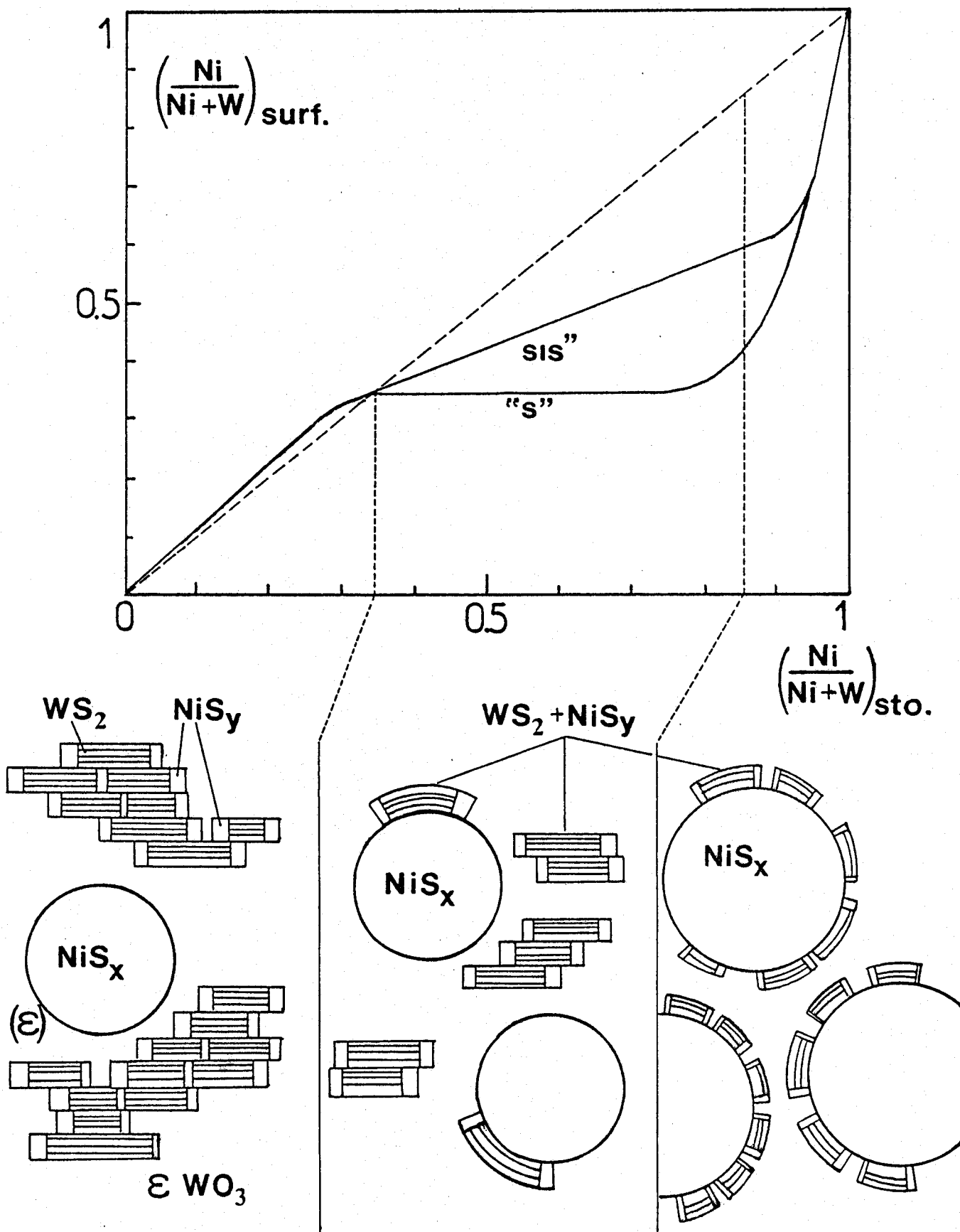


Figure III.9 - Résultats (SPX) et modèle de la répartition du nickel et du tungstène dans les sulfures mixtes Ni-W.

4 - CONCLUSION.

Les résultats acquis dans ce chapitre montrent que les caractéristiques structurales des sulfures massiques "NiW-S" et "NiWSIS" sont semblables.

Les résultats principaux sont les suivants :

- les phases massiques du nickel et du tungstène dans les sulfures préparés à 400° C sont NiS, Ni₃S₂, WS₂ et l'oxyde WO_n dont la concentration diminue quand la teneur au nickel augmente.

- En surface, le taux de sulfuration du tungstène est supérieur ou égal à 10 %. Les espèces sulfurés du nickel de surface sont d'une part NiS_x qui est associée aux phases massiques Ni₃S₂ et NiS et qui est indépendante du tungstène et d'autre part le sulfure NiS_y qui interagit avec WS₂ en s'intercalant ou en décorant le bord des plans de ce dernier.

- Le sulfure de tungstène accepte jusqu'à 35 % (sulfures -400° C) ou 20 % (sulfures -500° C) de nickel dans sa structure en surface. Lorsque la teneur en promoteur augmente, le nickel "excédentaire" migre dans le solide et forme des cristallites de NiS et Ni₃S₂. Dans les sulfures riches en nickel, le sulfure de tungstène associée à l'espèce NiS_y est bien dispersé à la surface de ces cristallites.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K.T. NG et D.M. HERCULES,
J. of Phys. Chem. 80, 2094 (1976).
- (2) P. DUFRESNE,
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille (1981).
- (3) T. DICKINSON, A.F. POVEY et P.M.A. SHERWOOD,
J. Chem. Soc. F. I. 73, 327 (1977).
- (4) F.E. MASSOTH et D.L. BIDLACK,
J. Catal 16, 303 (1970).
- (5) J.C. GAUTHERIN, F. LE BOETE et J.C. COLSON,
J. de Chim. Phys. 71, 771 (1974).
- (6) R.J.H. VOORHOEVE et J.C.M. STUIVER,
J. Catal. 23, 236 (1971)
- (7) A.L. FARRAGHER et P. COSSEE,
in "*Proceedings of the 5 th International Congress on Catalysis*",
(J.W. HIGHTOWER, Ed.), p. 1301, Amsterdam (1973).
- (8) H. TOPSOE,
in "*Proceedings of NATO ASI on Surface Properties and Catalysis by
Non-Metals*", Lille, France.
(J.P. BONNELLE, B. DELMON et E. DEROUANE Eds.), p. 329, Riedel Dordrecht
(1982). (Plus les publications antérieures de l'auteur citées
dans cet article).
- (9) N.Y. TOPSOE et H. TOPSOE,
J. Catal. 84, 386 (1983).
- (10) J.V. SANDERS et K.C. PRATT,
J. Catal. 67, 331 (1981).

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PHASES OXYDE, RÉDUIT ET SULFURE

D'UN CATALYSEUR $\text{NiW-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

La majorité des catalyseurs utilisés dans l'hydrotraitement sont déposés sur alumine ou alumine-silice. Après avoir étudié dans les deux chapitres précédents, les interactions nickel-tungstène dans les oxydes et sulfures massiques, nous décrirons dans ce dernier chapitre quelques propriétés d'un catalyseur NiW - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,82 % NiO et 25,7 % WO_3 en poids) noté par la suite HR354, à l'état oxyde, réduit ou sulfuré.

1 - ETUDE DU PRECURSEUR OXYDE.

1.1 - Résultats ESCA.

Les spectres SPX du catalyseur NiW/ Al_2O_3 HR 354 aux niveaux $\text{Ni}2p_{3/2}$ et $\text{W}4f_{5/2,7/2}$ sont présentés dans la figure IV.1.

Le maximum du niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$ est pointé à 857 eV, valeur comprise entre celle du nickel dans NiAl_2O_4 (857,2 eV) et du nickel engagé dans les oxydes mixtes NiW - 36 et NiW - 28 (856, 6 eV) étudiés au second chapitre.

Le rapport $\left(\frac{\text{Ni}2p_{1/2}}{\text{Al}2p}\right)_{\text{SPX}}$ est égal à 0,125. On peut le comparer aux résultats obtenus par DUFRESNE (1) pour une série d'échantillons $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (alumine identique à celle du HR 354) à teneur variable en nickel et qui lui avaient permis de tracer une courbe reliant les valeurs de $\left(\frac{\text{Ni}2p_{1/2}}{\text{Al}2p}\right)_{\text{SPX}}$ aux rapports stoechiométriques $\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}$. Notre point se place en dessous de cette droite et il apparaît donc que le nickel ne se répartit pas de la même manière à la surface de l'alumine selon qu'il y est déposé seul ou avec le tungstène.

Le doublet du tungstène au niveau $\text{W}4f_{5/2,7/2}$ est peu résolu, ceci peut être dû à une interaction entre le tungstène et l'alumine (2) ou à l'existence d'un effet de charge. Le calcul du rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{SURF}}$ à partir des aires des niveaux $\text{Ni}2p_{3/2}$ et $\text{W}4f_{5/2,7/2}$ donne une valeur comprise entre 0,23 et 0,27. La comparaison de ces données avec celles obtenues dans les oxydes massiques NiW-36 et NiW-28 suggère qu'il existe également dans le catalyseur HR 354, un léger excès de tungstène vis à vis du nickel à la surface de l'alumine. Cette ségrégation de surface peut avoir la même origine que dans les oxydes massiques mais peut s'expliquer également par une migration partielle du nickel dans la structure de l'alumine.

Figure IV.2. Spectre Raman du HR 354 .

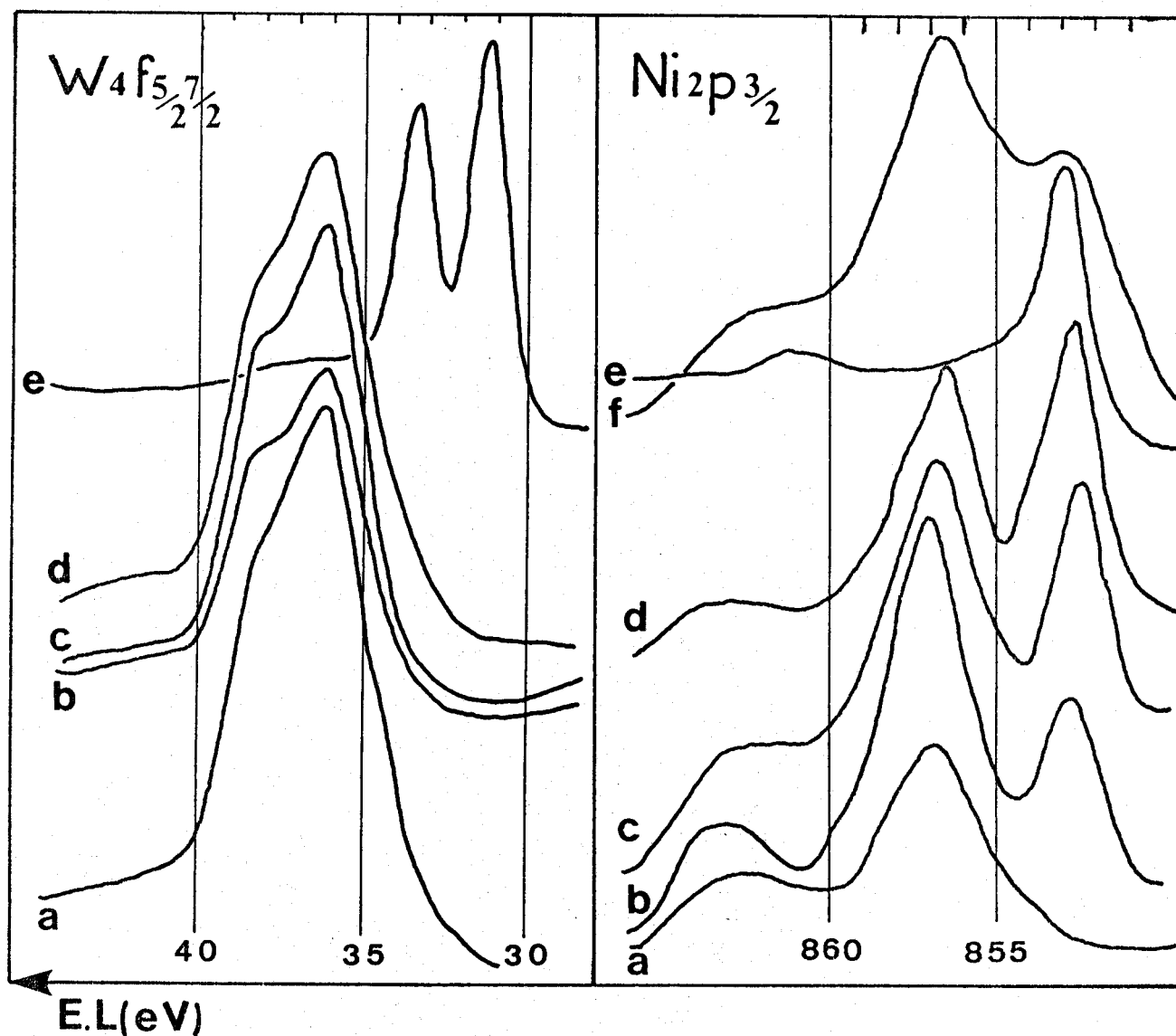
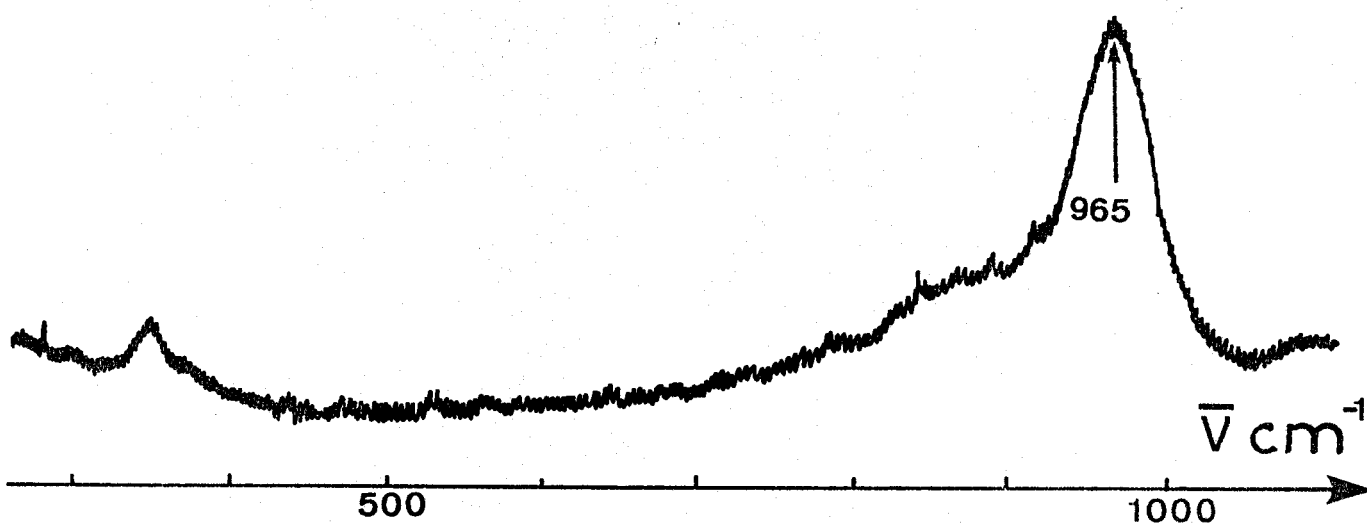


Figure IV.1. Spectres SPX aux niveaux W4F et Ni 2p_{3/2}.

a:HR 354 oxyde, b:HR 354 H₂/450°C/1h30, c:HR 354 H₂/450°C/2h30,

d:HR 354 H₂/450°C/6h, e:NiWO₄ H₂/450°C/6h, f:NiO/Al₂O₃ H₂/500°C/6h.

1.2 Résultats Raman.

Le spectre Raman du HR 354 est présenté dans la figure IV.2. Il est caractérisé par une raie large et intense à 965 cm^{-1} et un épaulement vers 875 cm^{-1} . Les phases massiques WO_3 et $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ne sont pas détectées, ce qui prouve la répartition homogène du tungstène à la surface de l'alumine.

Diverses études par Raman ont montré que les catalyseurs $\text{WO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiW}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ oxyde étaient caractérisés par une raie intense entre 960 et 990 cm^{-1} mais les avis divergent sur son origine. DE BEER (3) considère qu'elle est caractéristique d'un polytungstate par comparaison avec les spectres de polytungstates massiques, alors que IANNIBELLO (4) et HERCULES (5) l'attribuent à des espèces WO_4^- tétroédriques déformées. Or l'étude par Payen (6) d'un échantillon $\text{WO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ à faible teneur en tungstène (5 % en poids de WO_3), a permis d'observer un spectre Raman comportant une raie principale à 950 cm^{-1} et qui serait elle, effectivement attribuable au système WO_4^- déformé (6). On peut alors supposer que la raie pointée à 965 cm^{-1} est bien caractéristique d'un polytungstate résultant de la polymérisation d'entités WO_4^- présentes aux faibles teneurs par analogie avec le modèle proposé par E. PAYEN (6) pour expliquer le recouvrement de l'alumine γ par le molybdène.

Le maximum de la raie de ce (ou ces) polytungstates est proche des valeurs observées dans les oxydes massiques NiW - 36 et NiW - 28 mais, dans le catalyseur supporté, cette raie est moins sensible à la calcination par effet laser. Ceci confirme l'idée émise d'après les résultats ESCA, d'une interaction forte entre le tungstène et l'alumine.

L'épaulement situé vers 875 cm^{-1} peut s'expliquer par la présence d'une espèce interagissant avec le nickel similaire à NiWO_4 . Toutefois DEBEER et Coll. observent également dans des catalyseurs $\text{WO}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ un épaulement vers 890 cm^{-1} qu'ils attribuent soit à un mode de vibration antisymétrique de la liaison W-O des tungstates octaédriques, soit à un composé du tungstène différent du polytungstate (3). La présence de NiWO_4 à la surface du HR 354 reste donc à ce stade hypothétique.

2 - ETUDE DE LA REDUCTION

2.1 Résultats ESCA.

Le tungstène n'est que très peu sensible aux traitements réducteurs ;

la quantité de tungstène métal détectée n'excède jamais 5 % (cf. fig IV.1) mais on observe une diminution non négligeable du rapport $(\frac{W^{4f_{5/2,7/2}}}{Al_{2p}})_{SPX}$ (cf. tableau IV.1). Donc si la réduction n'affecte pas la nature des espèces supportées du tungstène, par contre elle modifie leur répartition à la surface de l'alumine.

Après réduction, apparaît au niveau $Ni_{2p_{3/2}}$, une raie à 853 eV, que l'on attribue au nickel métallique. L'intensité relative de cette raie par rapport à celle de l'oxyde augmente avec l'efficacité du traitement réducteur mais parallèlement le rapport $(\frac{Ni_{2p_{3/2}}}{Al_{2p}})_{SPX}$ diminue fortement (cf. tableau IV.1).

On peut admettre que l'intensité du signal de l'aluminium du support est indépendante du traitement, c'est donc l'intensité de la raie du nickel qui décroît. Ceci indique soit une migration du nickel dans le réseau de l'alumine soit la formation de cristallites de nickel métallique dont le spectromètre ne détecterait que la surface. Le catalyseur HR 354 ayant été calciné à 500° C lors de sa préparation, les phénomènes de diffusion ionique dans le réseau de Al_2O_3 doivent être très faibles à des températures inférieures à 500° C. Il apparaît donc que c'est la modification de la répartition du nickel, quand il est métallique, qui est à l'origine de ce phénomène.

On ne peut évaluer, en première analyse, la proportion de nickel métal qui n'est pas détectée par SPX, mais on peut calculer la quantité de nickel Ni^{2+} non réduit du catalyseur en admettant qu'il reste réparti en monocouche sur le support.

- Soit $(\frac{Ni^{2+}}{Al})_{SPX}^{OX}$, le rapport SPX des intensités du nickel Ni^{2+} au niveau $Ni_{2p_{3/2}}$ et de l'alumine au niveau Al_{2p} dans le précurseur oxyde.

- Soit $(\frac{Ni^{2+}}{Al})_{SPX}^{RED}$, le rapport précédemment défini, après un traitement réducteur.

La fraction de nickel Ni^{2+} restant à la surface du catalyseur réduit est alors :

$$\frac{(\frac{Ni^{2+}}{Al})_{SPX}^{RED}}{(\frac{Ni^{2+}}{Al})_{SPX}^{OX}}$$

La quantité globale de nickel ne variant pas, nous avons le pourcentage de nickel réduit qui s'écrit :

$$\tau(\text{SPX}) = 1 - \frac{\left(\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}^{\text{RED}}}{\left(\frac{\text{Ni}^{2+}}{\text{Al}}\right)_{\text{SPX}}^{\text{OX}}} \quad [\text{I}]$$

Les valeurs de $\tau(\text{SPX})$ sont reportés dans le tableau suivant.

Traitements	$\left(\frac{\text{Ni}2p_{3/2}}{\text{Al}2p}\right)_{\text{SPX}}$	$\left(\frac{\text{W}4f_{5/2, 7/2}}{\text{Al}2p}\right)_{\text{SPX}}$	$\tau(\text{SPX})$
Précurseur oxyde HR354	0,22	1,90	-
H2/350°C/3h	0,091	1,88	0,61
H2/350°C/6h	0,087	1,82	0,65
H2/450°C/1h30'	0,074	1,73	0,71
H2/450°C/2h30'	0,076	1,76	0,73
H2/450°C/3h30'	0,076	1,61	0,79
H2/450°C/6h	0,069	1,72	0,84
H2/450°C/10h	0,058	1,63	0,86
H2/500°C/2h30'	0,056	1,60	0,86
H2/500°C/3h30'	0,047	1,55	0,87
H2/500°C/6h	0,043	1,39	0,90
NiO/Al ₂ O ₃ H2/450°C/6h	0,075	-	0,62
NiO/Al ₂ O ₃ H2/500°C/6h	0,044	-	0,75

Tableau IV.1.

2.2 Résultats de thermogravimétrie.

Afin de confirmer les résultats obtenus par SPX et particulièrement le calcul du taux de réduction du nickel "SPX", nous avons suivi la réduction du catalyseur HR 354 par gravimétrie. Les caractéristiques des traitements réducteurs résumés dans le tableau IV.1 ont été conservées. Les résultats précédents ont montré que le tungstène supporté par l'alumine γ n'était pas réductible à 500° C, les calculs déduits des données gravimétriques ont donc été effectués en considérant que seul le nickel était réduit.

Les résultats obtenus par gravimétrie sont comparés aux valeurs de τ (SPX) dans la figure IV.3a, et il s'avère que dans les mêmes conditions de réductions les valeurs de τ (gravi) et τ (SPX) sont comparables. Donc l'hypothèse formulée dans le paragraphe précédent, à savoir qu'une partie du nickel métallique échappait à la détection du spectromètre, est parfaitement justifiée.

Les résultats sont résumés dans la figure IV.3b. La réaction est pratiquement complète après deux heures de réduction. Après quatre heures sous hydrogène à 350° C, 40 % du nickel est réduit ; à 500° C, le taux de réduction atteint 80 %.

2.3 Comparaison avec NiWO_4 et $\text{NiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de réduction à la surface du catalyseur $\text{NiW}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, nous avons étudié par ESCA, la réductibilité de l'oxyde NiWO_4 et d'un échantillon $\text{NiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ dont la teneur en nickel et les caractéristiques du support sont identiques à celles du HR 354.

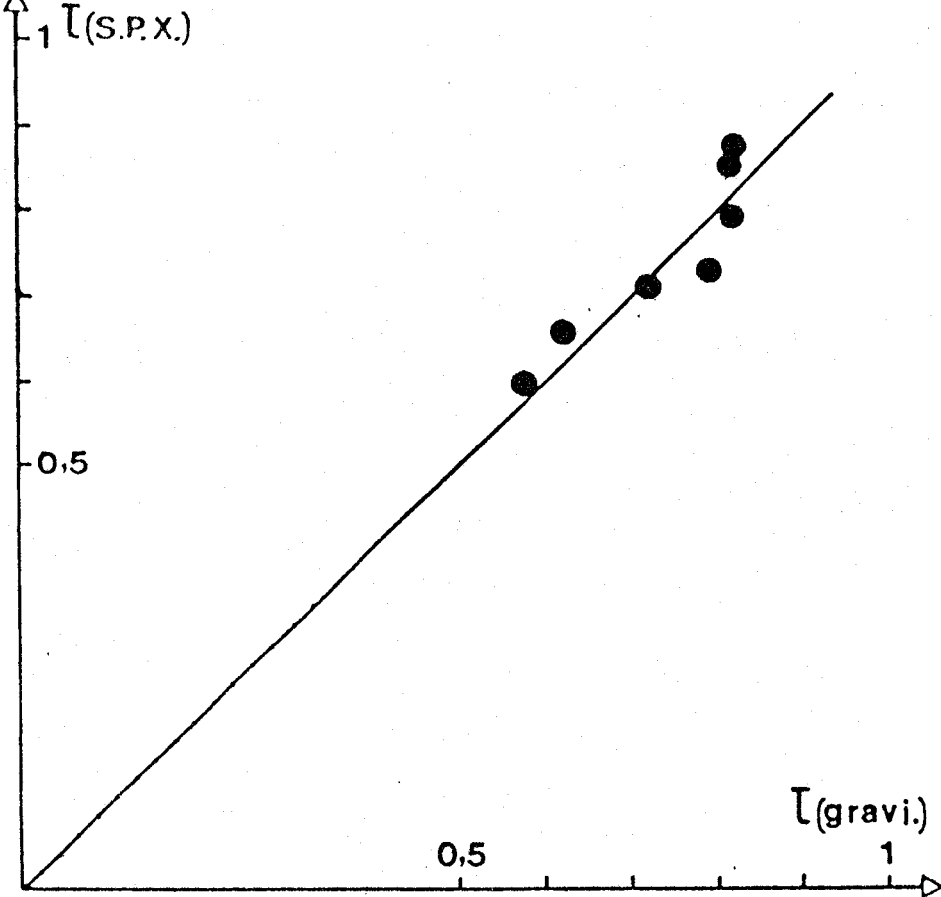
a) NiWO_4 .

Deux différences essentielles apparaissent avec le catalyseur supporté :

- le nickel est entièrement réduit à 450° C (cf. fig. IV.1).
- le tungstène est réduit en W^0 ; la réaction est complète à 450° C.

b) $\text{NiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,6 % NiO).

Les traitements réducteurs modifient le spectre du niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$



figureIV.3.a Comparaison entre les taux de reduction du nickel dans le HR 354 mesurés par gravimetrie et par SPX.

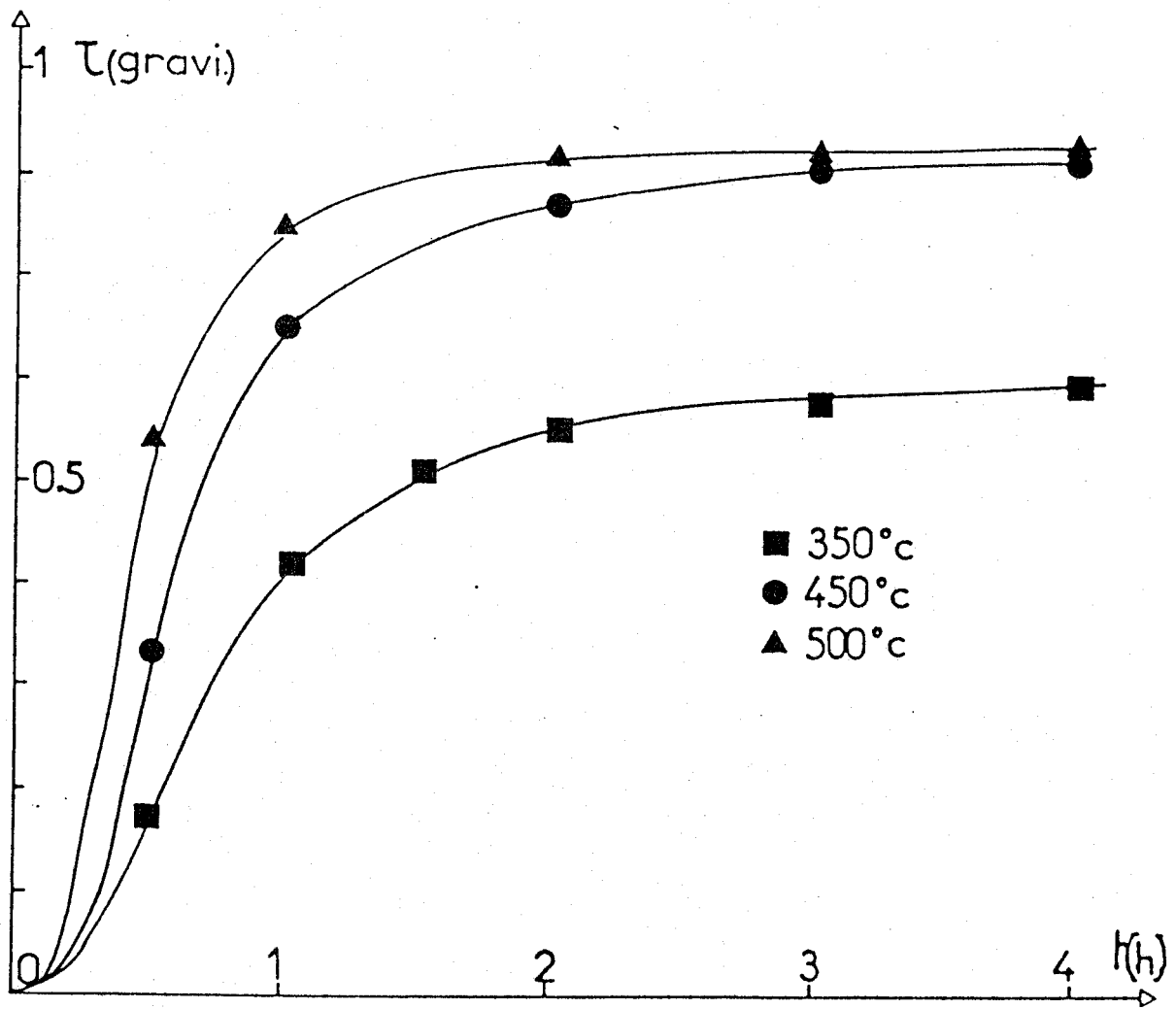


Figure IV.3.b Taux de reduction du nickel dans le HR 354 en fonction du temps et de la temperature.

par l'apparition de la raie du nickel métal à 853 eV (fig. IV.1).

Le rapport $\left(\frac{\text{Ni}2p_{3/2}}{\text{Al}2p}\right)$ décroît après réduction, on est donc en présence de phénomènes comparables à ceux observés dans le catalyseur HR 354. Nous avons utilisé la formule I pour calculer le taux de réduction du nickel et les résultats sont reportés dans le tableau IV.1.

Dans des conditions réactionnelles identiques, le nickel dans $\text{NiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ est moins réduit (- 20 %) que lorsqu'il est déposé avec le tungstène sur l'alumine γ dans le HR 354.

2.4 Calcul des tailles de cristallites de nickel métallique.

Nous avons vu que, pour expliquer la décroissance du rapport $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Al}}\right)_{\text{XPS}}$, nous avons émis l'hypothèse de la formation de cristallites tridimensionnelles de Ni^0 à la surface du support. Des particules de nickel métal ont déjà été observées par microscopie électronique (7) et VEDRINE (8), lors de l'étude de la réduction de NiO déposé sur divers supports (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO), a proposé un modèle mathématique pour calculer leurs tailles en utilisant des rapports d'intensités E.S.C.A. L'hypothèse de base du calcul était de considérer que le rayon des cristallites de Ni^0 (supposées sphériques) était grand devant le libre parcours moyen des électrons dans le nickel.

Plus récemment FUNG (9) a développé un calcul permettant d'évaluer la taille de particules supportées à partir des valeurs d'intensités SPX et dans lequel il ne fait pas d'hypothèse sur les valeurs respectives du paramètre des cristallites et le libre parcours moyen λ . Nous avons utilisé son modèle pour calculer la taille des particules de Ni^0 à la surface de l'alumine dans les catalyseurs $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et HR 354.

Nous rappelons brièvement les différentes étapes de son calcul.

D'après les équations du paragraphe 1.3.1 du chapitre I, l'intensité d'un signal SPX provenant de la distance z dans un élément de volume dV est pour l'espèce c :

$$dI_c = \phi \sigma_{n,\ell} \cdot N \cdot T \exp\left(\frac{-z}{\lambda_c}\right) dz \quad (\text{II})$$

Soit n particules sphériques de rayon a, se trouvant à la surface d'un support d'aire A. En assimilant le volume v à une sphère parfaite et en intégrant l'expression (II), nous obtenons :

$$I_c = n \lambda_c \sigma_{n\ell} \cdot N.T.\Phi \pi a^2 \left\{ 1 - \frac{\lambda_c^2}{2a^2} [1 - \exp(-2a/\lambda_c)] + \frac{\lambda_c}{a} \exp(-2a/\lambda_c) \right\} \quad (III)$$

L'intensité du signal du support d'épaisseur z infinie devant λ_s et d'aire A est :

$$I_s = \phi A \sigma_{n'\ell'} N'T'$$

Le rapport des deux intensités est :

$$R_d = \frac{I_c}{I_s} = \frac{n \pi a^2 \lambda_c \sigma_{n\ell} \cdot N.T}{A \lambda_s \sigma_{n'\ell'} \cdot N'.T'} \left\{ 1 - \frac{\lambda_c^2}{2a^2} [1 - \exp(-2a/\lambda_c)] + \frac{\lambda_c}{a} \exp(-2a/\lambda_c) \right\} \quad (IV)$$

D'autre part, il existe entre a et n la relation suivante :

$$n A n_s = \frac{k A W}{D^{4/3} n a^3 S} \quad (V)$$

avec

- k : constante de distribution des particules sur le support
- n_s : nombre de particules par unité de surface
- W : masse de l'espèce supportée par gramme de catalyseur
- D : densité de la phase supportée
- S : aire spécifique du support

Des expressions (IV) et (V) on obtient :

$$R_d = k \frac{W}{DSd} \frac{\lambda_c \cdot \sigma_{n\ell} \cdot N.T}{\lambda_s \sigma_{n'\ell'} \cdot N'.T'} \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{2\lambda_c^2}{d^2} [1 - \exp(-\frac{d}{\lambda_c})] + \frac{2\lambda_c}{d} \exp(-\frac{d}{\lambda_c}) \right\}$$

où $d = 2a$.

On pose :

$$Rd = \frac{kW}{DSd} \psi_S(d, \lambda_c)$$

Pour des particules hémisphériques (HS) on montre que :

$$\psi_{HS} = 3\left\{1 - 8 \frac{\lambda_c^2}{d^2} \left\{1 - \exp\left(-\frac{d}{2\lambda_c}\right)\right\} + \frac{4\lambda_c}{d} \exp\left(-\frac{d}{\lambda_c}\right)\right\}$$

Pour s'affranchir du calcul de la constante k , qui dépend beaucoup des conditions de préparation du catalyseur, on utilise le rapport suivant :

$$N = \frac{Rd}{Rd_o} = \frac{k}{k_o} \frac{d_o}{d} \frac{\psi(d, \lambda_c)}{\psi(d_o, \lambda_c)}$$

Rd_o est le rapport $\frac{I_{CO}}{I_S}$ quand la phase supportée est répartie en monocouche d'épaisseur d_o à la surface du support. On peut identifier k à k_o car il s'agit du même catalyseur. Il s'agit maintenant de relier cette formule aux données expérimentales dont nous disposons.

Le nickel métallique cristallise dans le système cubique à faces centrées de paramètre $x = 3,90 \text{ \AA}$. Il y a 4 atomes par maille et le volume occupé par un atome de nickel est $V = \frac{(3,90)^3}{4} = 14,83 \text{ \AA}^3$. L'épaisseur de la monocouche est $d_o = (14,83)^{1/3} = 2,46 \text{ \AA}$.

Nous avons :

$$Rd = \left(\frac{Ni^o}{Al}\right)_{SPX}^{OBS}$$

rapport expérimental entre l'aire du signal dû à Ni^o et l'aire de l'alumine au niveau 2p.

$$Rd_o = \left(\frac{Ni^o}{Al}\right)_{SPX}^{REEL}$$

rapport théorique si le nickel métallique était réparti en monocouche à la surface de l'alumine.

Donc :

$$N = \frac{Rd}{Rd_o} = \frac{\left(\frac{Ni^o}{Al}\right)_{SPX}^{OBS}}{\left(\frac{Ni^o}{Al}\right)_{SPX}^{REEL}}$$

Multiplions le numérateur et le dénominateur par $\left(\frac{Al}{NiT}\right)$.

Nous avons :

$$N = \frac{\left(\frac{Ni^o}{NiT}\right)_{SPX}^{OBS}}{\left(\frac{Ni^o}{NiT}\right)_{SPX}^{REEL}}$$

et

$$\left(\frac{Ni^o}{NiT}\right)_{SPX}^{REEL} = \tau(SPX).$$

La valeur du dénominateur est obtenue à partir de l'équation (I) et le numérateur est une valeur expérimentale. Nous pouvons alors calculer les valeurs de N.

Nous avons tracé la courbe $N = f(d)$ (figure IV.4) en choisissant différentes valeurs de d entre 10 et 150 Å. Cette courbe nous servira d'abaque pour déterminer les tailles de cristallites supposées sphériques (S) ou hémisphériques (HS).

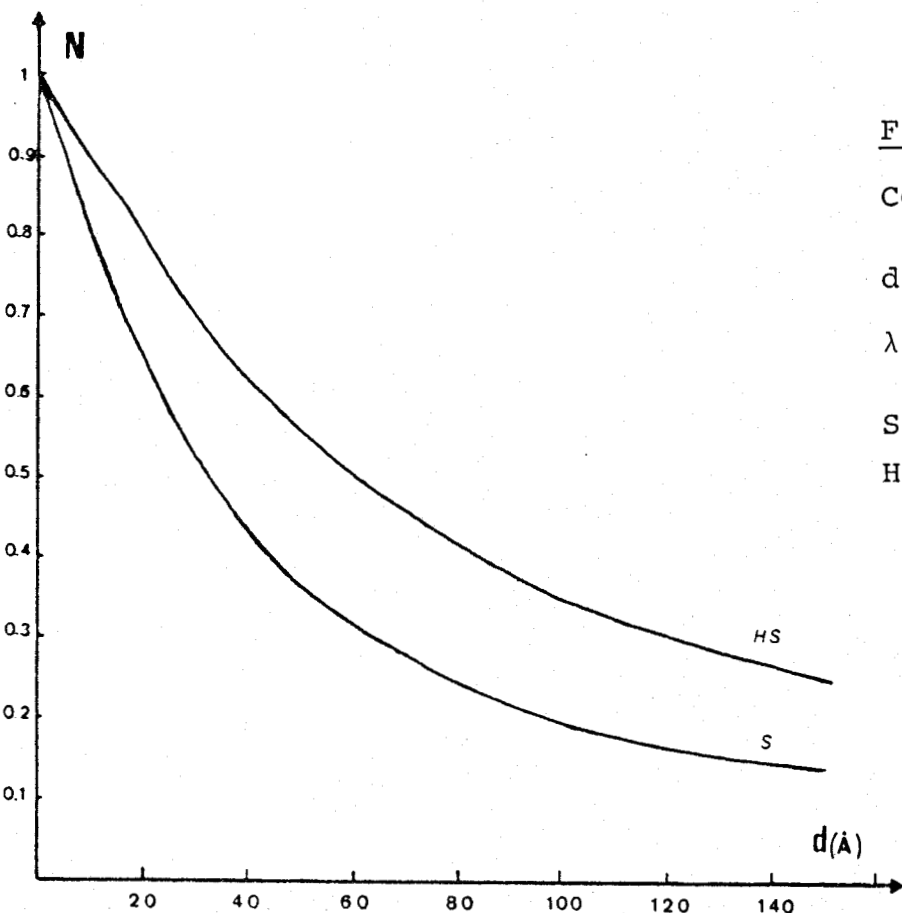


Figure IV.4.

$$\text{Courbes } N = \frac{d_o \psi(\lambda_c, d)}{d \psi(\lambda_c, d_o)}$$

$$d_o = 2,46 \text{ \AA}$$

$$\lambda_c = 13 \text{ \AA}$$

S: cristallites spheriques

HS: cristallites

hemi-spheriques.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Echantillon	NiW.γAl ₂ O ₃ HR 354							NiO-γAl ₂ O ₃	
	350° C 6h	450° C 1h30	450° C 3h30	450° C 6h	500° C 2h30	500° C 3h30	500° C 6h	420° C 6h	500° C 6h
Diamètre de cristallites, sphériques (Å)	55	55	30	25	23	30	24	50	45
Hémisphériques (Å)	130	104	55	46	43	55	44	93	85

Le diamètre moyen des cristallites de nickel métallique dans NiO/γAl₂O₃ et le HR354 est de l'ordre de 40 Å, cette valeur est proche de celle observée par microscopie électronique (37 Å).

2.5 Discussion et conclusion.

Ces résultats montrent que le tungstène est bien dispersé à la surface de l'alumine et qu'il n'y a pas de cristallites de WO₃ massique sur le support. Il est très peu réductible et ceci s'explique par la forte interaction entre le tungstène et l'alumine bien que la formation de Al₂(WO₄)₃ préconisée par certains auteurs (2) soit à exclure. La présence de NiWO₄ envisagée dans l'étude Raman est improbable car le tungstène est aisément réductible dans cet oxyde mixte. Le tungstène est sous la forme d'un polytungstate, en forte interaction avec l'alumine, et dont le maximum de la raie Raman est semblable à celui observé dans les oxydes massiques NiW dont les teneurs en nickel sont proches de celle du catalyseur supporté.

Ceci est en accord avec les résultats de DE BEER (3) mais non avec ceux de IANNIBELLO (4) qui observe des entités WO₄⁼ tétraédriques à la surface de l'alumine et de HERCULES (5) qui, à ces tungstates tétraédriques, ajoute une "phase polymérisée de WO₃ octaédriques". Or nous avons vu précédemment que l'attribution faite par ces auteurs de la raie Raman à 970 cm⁻¹ comme étant celle du monotungstate ne nous semblait pas appropriée. D'autre part, HERCULES

invoque la présence d'une phase polymérisée de WO_3 car il observe en Raman, un massif vers 800 cm^{-1} dans des échantillons à teneur en tungstène comprise entre 15 % et 24 % en poids de WO_3 et dont les aires spécifiques sont semblables à celle du HR 354. Nous n'observons pas de tel massif dans ce dernier (25,7 % en poids de WO_3) et donc en conclusion l'hypothèse formulée en début de ce paragraphe, de la présence d'un polytungstate en forte interaction avec l'alumine à la surface du HR 354, reste la plus vraisemblable.

A ce stade, il est intéressant de rappeler les résultats précédemment obtenus (1) sur les systèmes $Mo/\gamma Al_2O_3$ et $NiMo/\gamma Al_2O_3$ et dans lesquels on pense généralement que le molybdène a une réactivité identique à celle du tungstène supporté. En fait, on constate que le molybdène Mo^{VI} est facilement réductible en Mo^{IV} des 350°C - 400°C , contrairement à ce qui est observé avec le tungstène sur alumine γ .

En ce qui concerne le nickel déposé sur le catalyseur HR 354, on peut schématiquement invoquer plusieurs hypothèses sur sa répartition :

- α) formation d'une spinelle partiellement inverse $Ni-Al_2O_3$ par diffusion des ions Ni^{2+} dans le réseau de l'alumine.
- β) Si cette réaction reste limitée à la dernière couche de l'alumine, elle conduit simplement à l'occupation par Ni^{2+} des sites octaédriques [O] et (ou) tétraédriques [T] vacants de Al_2O_3 .
- γ) formation de composés massiques tel NiO ou $Ni(OH)_2$.
- δ) formation d'un composé superficiel en interaction plus ou moins forte avec le tungstène.

L'hypothèse (γ) est à éliminer car les énergies de liaison $Ni2p_{3/2}$ ne correspondent pas à celles observées pour NiO ou $Ni(OH)_2$. Le léger défaut de nickel en surface du HR354 a probablement pour origine une diffusion d'une partie des atomes Ni^{2+} dans l'alumine (hypothèse α). Ce qui est indéniable, c'est que le tungstène de part sa présence sur l'alumine γ modifie la répartition du nickel car il est plus réductible, à conditions comparables au nickel du système $NiO-\gamma Al_2O_3$.

Si le nickel interagit avec le tungstène (hypothèse δ) comme dans les oxydes massiques riches en tungstène (cf. chapitre II), on ne peut le mettre en évidence par SPX car l'énergie de liaison du nickel $Ni 2p_{3/2}$ dans le HR 354 est comprise entre celles de ces oxydes mixtes et celle de $NiAl_2O_4$. Toutefois si l'hypothèse δ peut expliquer la répartition du nickel à la surface du HR 354, les comportements radicalement différents du tungstène et du nickel vis à vis de la réduction suggère que l'interaction Ni-W est nettement plus faible que celle existant entre le polytungstate et l'alumine γ .

Le modèle " β " paraît être le plus apte à décrire la répartition du nickel à la surface de l'alumine γ sans que l'hypothèse précédente ne soit à exclure totalement.

Nous avons vu que le nickel du catalyseur HR 354 était plus réductible que dans le système $NiO/\gamma Al_2O_3$. Ceci doit être considéré avec les résultats de HERCULES. Dans le cas de $NiO/\gamma Al_2O_3$, cet auteur montre que le nickel en site [O] est aisément réductible alors que Ni^{2+} en site [T] est difficile à réduire (10). Il observe également une plus grande réductibilité du nickel quand il est déposé avec le tungstène sur l'alumine γ que lorsqu'il est seul sur Al_2O_3 . Il en déduit que le nickel dans les catalyseurs NiW- γAl_2O_3 est exclusivement localisé en site octaédrique (5). Nos résultats concordent avec ces observations et l'on peut résumer la situation à la surface de l'alumine support de la manière suivante : le polytungstate est bien dispersé sur l'alumine et si certains atomes de tungstène occupent des sites tétraédriques du support ils empêchent les ions Ni^{2+} de les occuper. Ceux ci sont alors essentiellement localisés en sites octaédriques facilement réductibles. S'il existe une interaction entre le polytungstate et les ions Ni^{2+} , elle ne conduit pas à la formation d'un composé défini de type $NiWO_4$.

3 - ETUDE DE LA SULFURATION.

Le catalyseur HR 354 a été sulfuré par trois méthodes différentes dont les caractéristiques sont résumés dans le tableau suivant :

SULFURATION A *	H ₂ /H ₂ S(97 - 3) - 350° C - 2h
SULFURATION B	H ₂ /H ₂ S(90 - 10) - 350° C - 3h
SULFURATION C	H ₂ /H ₂ S(90 - 10) - 500° C - 6h

* Sulfuration réalisée à l'I.F.P.

3.1 - Résultats.

Les spectres ESCA de l'échantillon sulfuré par les méthodes A, B et C sont présentés dans la figure IV.5. Dans la figure IV.6 sont reportées des variations des rapports d'intensités SPX en fonction des conditions de sulfuration.

Nous avons observé dans le chapitre III que les sulfures mixtes étaient soumis à un effet de charge dont le carbone, pris comme référence, ne rendait pas entièrement compte. Les échantillons supportés présentent des propriétés isolantes différentes de celles des sulfures massiques et donc, afin de pouvoir comparer sans ambiguïté ces deux séries de sulfures, nous avons calculé les valeurs $|E1S2p - ELW4f_{7/2}|$ et $|E1Ni2p_{3/2} - E1W4f_{7/2}|$ dans le catalyseur HR 354 sulfuré. Elles sont résumées dans le tableau IV.2 complété par quelques valeurs obtenues dans les sulfures massiques.

ECHANTILLON	Ni2p _{3/2} - W4f _{7/2}	S _{2p} - W4f _{7/2}
WS ₂ commercial	—	129,6
NiW-S-28	821,1	129,6
NiW-S-90	820,7	129,6
NiW-S-36 (500° C)	821,4	129,6
HR 354 sulf. A	821,7	129,9
HR 354 sulf. B	821,3	129,3
HR 354 sulf. C	821,4	129,3

Tableau IV.2

Nous pouvons aborder maintenant la description du HR 354 après les sulfurations A, B et C.

3.1.1 - Tungstène et soufre.

Les spectres du tungstène montre l'apparition progressive d'un doublet dont le maximum au niveau $W4f_{7/2}$ est pointé à 32,3 eV après sulfuration A et à $32,6 \pm 0,1$ eV après les sulfurations B et C. Les valeurs des différences $|S2p - W4f_{7/2}|$ reportées dans le tableau IV.2 sont proches de celles observées dans WS_2 commercial et dans les sulfures mixtes, donc le doublet situé à 32,6 et 34,8 eV est attribuable au sulfure de tungstène.

La sulfuration s'accompagne d'une diminution sensible du rapport $(\frac{W4f_{5/2, 7/2}}{S2p})_{SPX}$ qui peut s'expliquer par la formation de cristallites de WS_2 , hypothèse qui a déjà été formulée dans la littérature (11). Dans ce cas si la taille moyenne de ces "pavés" de WS_2 est supérieure au libre parcours moyen des électrons du niveau $W4f_{5/2, 7/2}$, une partie du sulfure de tungstène échappe à la détection ESCA. On peut alors, en effectuant un calcul similaire à celui développé dans le paragraphe 2 de ce chapitre, évaluer le taux réel de sulfuration du tungstène à la surface du catalyseur HR 354. Ces valeurs sont reportées entre crochets dans la figure IV.6 et l'on constate qu'après sulfuration à 350° C par le mélange H_2, H_2S (90-10) près de 90 % du tungstène est sulfuré. Des conditions plus sévères de sulfuration (H_2, H_2S ; 500° C) ne modifie que très peu le spectre du tungstène et sa répartition à la surface de l'échantillon déjà sulfuré à 350° C.

Cela signifie que la taille moyenne des pavés de WS_2 ne varie pas si la température de sulfuration est portée de 350° C à 500° C.

Le soufre au niveau S2p présente un maximum à $162,3 \pm 0,1$ eV. Il correspond au signal d'ions " S^- " associés au nickel et au tungstène (12). On observe dans le spectre de l'échantillon sulfuré A, un épaulement à 164 eV qui indiquerait la présence de polysulfures à la surface du catalyseur (12).

3.1.2 - Nickel.

Le nickel présent dans l'échantillon sulfuré par la méthode A est caractérisé au niveau $Ni2p_{3/2}$ par deux raies. La première, située à 856,6 eV, est due à la phase oxyde du nickel subsistant après sulfuration. La seconde, pointée à 854 eV, est attribuable à un sulfure de nickel. Après sulfuration à 350° C par H_2, H_2S (90-10), l'intensité du pic du sulfure augmente au dépend de celui de l'oxyde.

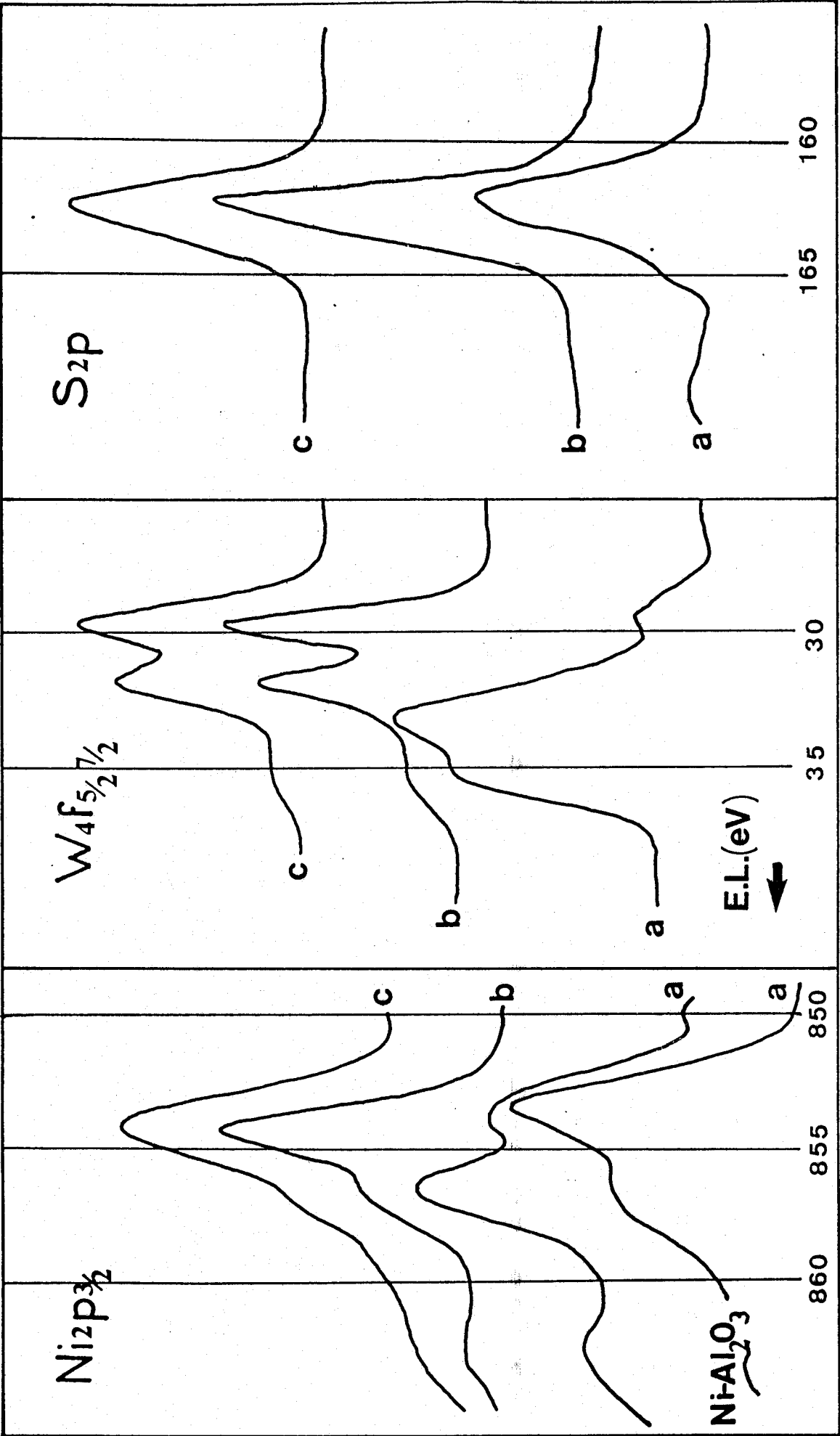


Figure IV.5 - Spectres du NiW/Al₂O₃ HR 354 après sulfurations A, B, C aux niveaux Ni₂p_{3/2}, W₄f_{5/2,7/2} et S₂p.

La raie attribuable au nickel sulfuré est alors bien définie (largeur à mi-hauteur de 2,5 eV) et son maximum se situe à 854,4 eV.

Le rapport $\left(\frac{\text{Ni}2p_{3/2}}{\text{Al}2p}\right)_{\text{SPX}}$ varie très peu après les sulfurations A et B.

La légère augmentation de $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{SURF}}$ s'explique par la diminution de l'intensité du pic du tungstène induite par la formation des cristallites de WS_2 . Donc les sulfurations A et B n'ont pas détruit la répartition homogène du nickel à la surface du catalyseur.

Après sulfuration à 500° C, le pic du nickel s'élargit (largeur à mi-hauteur de 3,5 eV) et le maximum est déplacé à 854,1 eV. Ces phénomènes s'accompagnent d'une chute brutale des rapports $\left(\frac{\text{Ni}2p_{3/2}}{\text{Al}2p}\right)_{\text{SPX}}$ et $\left(\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}}\right)_{\text{SURF}}$ (facteur 2 par rapport à l'oxyde). Donc la sulfuration C a détruit la bonne répartition du nickel à la surface de l'alumine γ .

Un effet identique est observé dans l'échantillon $\text{NiO} / \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfuré à 500° C : le rapport $\left(\frac{\text{Ni}2p_{3/2}}{\text{Al}2p}\right)_{\text{SPX}}$ décroît d'un facteur 2 vis à vis de celui de l'oxyde. Toutefois, le maximum de la raie du nickel sulfuré dans cet échantillon est situé à 853 eV, donc différent de celui observé dans le HR 354.

3.2 - Discussion et conclusion.

La sulfuration détruit la bonne répartition du polytungstate à la surface de l'alumine pour former des cristallites de WS_2 . Les taux de sulfuration du tungstène dans le catalyseur HR 354 après les traitements B et C sont semblables à ceux obtenus à la surface des oxydes sulfurés massifs étudiés dans le chapitre III. Il est probable que la taille des pavés de WS_2 soit peu sensible à la température de sulfuration tout au moins entre 350 et 500° C car la répartition de surface du tungstène est la même après les traitements B et C.

En utilisant le calcul décrit dans le chapitre précédent (III.1.2.4) nous pouvons évaluer la stoechiométrie soufre-nickel à la surface du HR 354. Or il s'avère qu'elle est égale à $4,87 \pm 0,1$ après les sulfurations A, B et C. Il y a donc un excès de soufre à la surface du catalyseur HR 354 qui peut provenir de polysulfures ou de H_2S chimisorbé. La présence d'oxysulfure de tungstène, envisagée par HERCULES (12), est susceptible également d'expliquer cet excès de soufre car dans ce cas, les oxysulfures W^{6+} ne sont pas comptabilisés dans le calcul de la stoechiométrie soufre-nickel, et les atomes de soufre

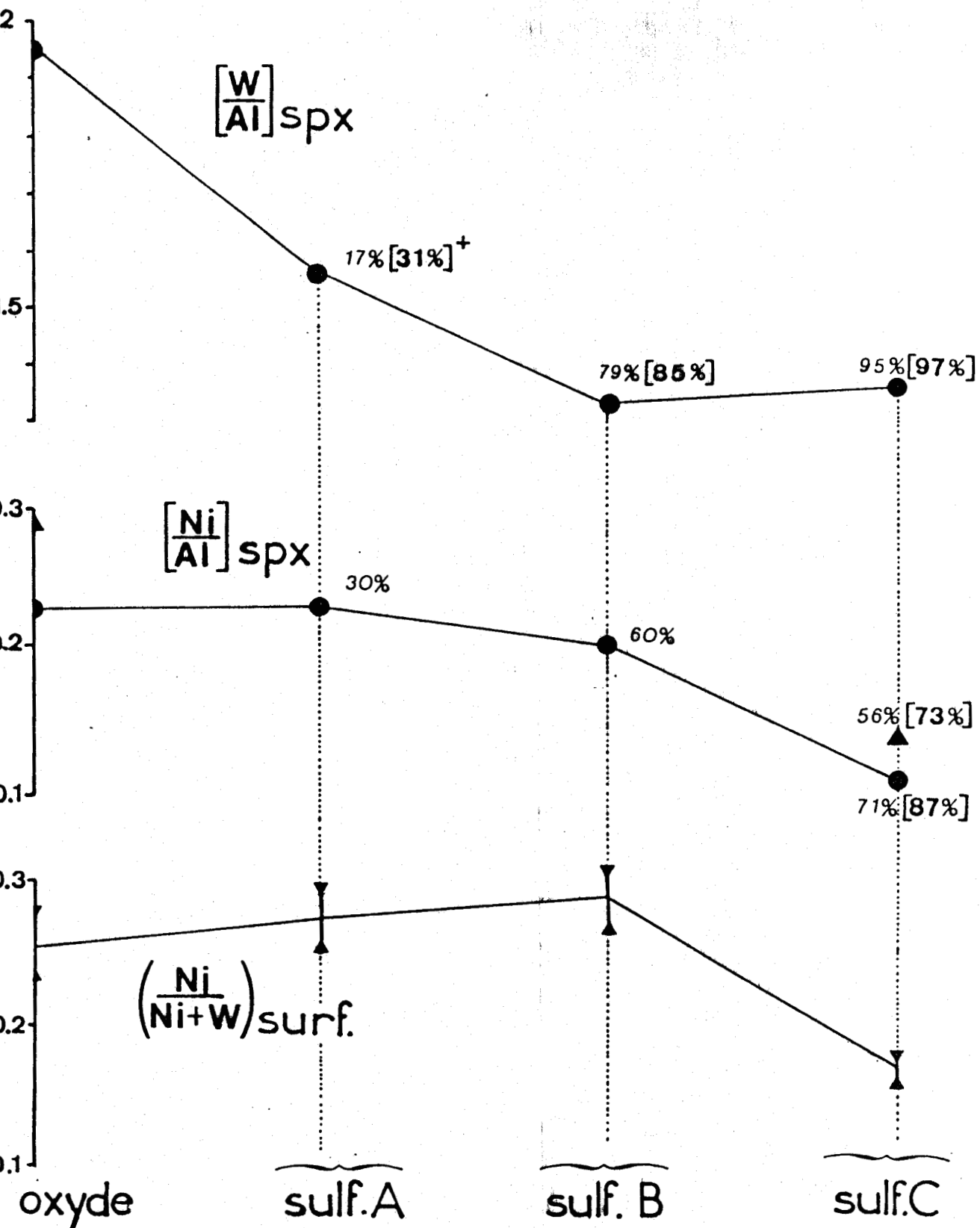


Figure IV.6. Variations des rapports $\frac{W}{Al}$ SPX, $\frac{Ni}{Al}$ SPX et $\frac{Ni}{Ni+W}$ SURF. suivant les sulfurations A, B & C. du HR 354. (\blacktriangle): NiO-Al₂O₃.

(+): en italique :taux de sulfuration mesuré par decomposition des raies SPX, entre crochets:taux de sulfuration calculé (voir texte).

qui leur sont associés apparaissent alors comme excédentaires .

On montre par le calcul que, si moins d'un atome de tungstène W^{6+} sur deux est associé à un atome de soufre dans le HR 354 sulfuré suivant la méthode A, la stœchiométrie soufre-nickel devient égale à deux. Ceci n'est plus vrai après les sulfurations B et C et donc, l'hypothèse formulée par HERCULES ne peut seule expliquer l'excès de soufre présent à la surface du HR 354.

Le nickel sulfuré présent dans le catalyseur H5 354 traité par les méthodes A et B est différent de celui détecté dans $NiO/\gamma Al_2O_3$. L'écart entre les énergies de liaisons de ces deux espèces est d'environ 1 électron-volt. Cette valeur est identique à l'écart observé entre les espèces $NiSy$ et $NiSx$ présentes dans les sulfures massiques (cf. Fig III. 2 du chapitre III).

Il se retrouve dans le tableau IV.2 entre les valeurs $|Ni2p_{3/2} - W4f_{7/2}|$ d'un sulfure massique riche en nickel $NiW-S-90$ (dans lequel la phase $NiSx$ est prépondérante en surface) et celles mesurés dans le catalyseur supporté sulfuré à $350^\circ C$. Il apparaît donc que la phase sulfurée du nickel présente dans le $NiW/\gamma Al_2O_3$ HR 354 après sulfuration à $350^\circ C$ est semblable à l'espèce $NiSy$. Le nickel est alors bien réparti à la surface de l'échantillon et il interagit avec WS_2 probablement en décorant les pavés du sulfure de tungstène.

La sulfuration à $500^\circ C$ provoque un élargissement de la raie du nickel, un déplacement de son maximum de $0,3 eV$ vers les faibles énergies de liaison et une diminution très nette du rapport $(\frac{Ni2p_{3/2}}{Al2p})_{SPX}$. Ce glissement est également observé dans le tableau IV.2.

Ces résultats impliquent l'apparition d'une nouvelle espèce sulfuré du nickel dont le maximum au niveau $Ni2p_{3/2}$ se situe vers $853,5 eV$. Cette valeur est analogue à l'énergie de liaison du nickel seul massique ou supporté après sulfuration.

On peut alors émettre l'hypothèse qu'une partie du nickel qui était en interaction avec le tungstène dans le catalyseur sulfuré à $350^\circ C$, migre dans le réseau de l'alumine et (ou) forme des cristallites d'une phase $NiS_{a,b}$ indépendante de WS_2 .

En conclusion nous pouvons résumer les comportements du nickel et du tungstène dans le catalyseur HR 354 vis à vis de la sulfuration de la

manière suivante. Le tungstène est sulfuré en WS_2 qui forme des cristallites dont la taille moyenne n'est pas affectée par la température de sulfuration dans le domaine 350 - 500° C. La phase sulfuré du nickel qui apparaît après sulfuration à 350° C est bien dispersée à la surface des amas du sulfure de tungstène avec lequel elle est en interaction. Si la température de sulfuration est portée à 500° C, une partie du nickel se désolidarise de WS_2 et forme des cristallites d'un sulfure indépendant du tungstène que l'on retrouve lorsque le nickel oxyde massif ou supporté est sulfuré.

4 - CONCLUSION.

Les principales conclusions de ce chapitre sont les suivantes :

- Le tungstène est bien dispersé à la surface du catalyseur HR 354 sous la forme d'un polytungstate très peu réductible, en interaction avec l'alumine. La sulfuration détruit la monocouche de tungstène en provoquant la formation de petites cristallites de WS_2 .

- Le nickel est également bien dispersé à la surface de l'alumine γ dont il occupe principalement les sites octaédriques. Il se réduit aisément en nickel métallique qui forme des cristallites de diamètre moyen de 40 Å. La sulfuration à 350° C n'affecte pas sa répartition de surface et il est alors bien dispersé à la surface du sulfure de tungstène avec lequel il interagit fortement. Après sulfuration à 500° C, une partie de ce nickel forme une phase indépendante du sulfure de tungstène.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. DUFRESNE,
Thèse Docteur-Ingénieur, Lille (1981).
- (2) P. BILOEN et G.T. POTT,
J. Catal. 30, 169 (1973).
- (3) R. THOMAS, M.C. MITTELMEIJER-HAZELEGER, F.P.J.M. KERKHOF, J. MOULIJN,
J. MEDEMA et V.H.J. DE BEER,
Proc. of the third. Int. Conf. on Molybdenum. USA, H.F. BARRY et
P.C.H. MITCHELL Ed., p. 261, (1982).
- (4) A. IANNIBELLO, S. MARENGO, F. TRIFIDO et P.L. VILLA in
"Preparation of catalysts" II 3, 65. B. DELMON Ed. Elseveiser
Amsterdam (1979).
- (5) L. SALVATI Jr., L.E. MAKOSKY, J.M. STENCEL, F.R. BROWN et D.M. HERCULES,
J. Phys. Chem. 85, 3700 (1981).
- (6) E. PAYEN,
Thèse d'Etat, Lille (1983).
- (7) M.M. MAUBERT-FRANCO,
Thèse, Lyon (1973).
- (8) J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER et T.M. DUC,
J. Phys. Chem. 82, 1515 (1978).
- (9) S.C. FUNG,
J. Catal. 58, 454 (1979).

- (10) M. WU et D.M. HERCULES,
J. Phys. Chem. 83, 2003 (1979).
- (11) K.T. NG et D.M. HERCULES,
J. Phys. Chem. 80, 2094 (1976).
- (12) A. PATTERSON, J.C. CAVER, D.E. LEYDEN et D.M. HERCULES,
J. Phys. Chem. 80, 1700 (1976).

CONCLUSION GÉNÉRALE

1 - NICKEL-TUNGSTENE OXYDE.

Il existe deux domaines de concentration dans chacun desquels les oxydes présentent des propriétés physico-chimiques semblables.

Dans les oxydes dont la teneur en nickel est comprise entre 0 et 50 %, ce dernier est en interaction avec WO_3 peu cristallisé et un polytungstate qui vraisemblablement présente un caractère acide s'ajoutant à celui détecté dans tous les oxydes mixtes Ni-W.

Lorsque la concentration en nickel est supérieure à 50 %, l'oxyde mixte $NiWO_4$ apparaît et dans les composés très riches en nickel, le tungstène "dope" l'oxyde de nickel.

Ces derniers résultats sont semblables à ceux observés dans des oxydes nickel-molybdène riches en nickel préparés de manière identique.

2 - NICKEL-TUNGSTENE SULFURE.

Les deux séries de sulfures mixtes "S" et "SIS" sont constitués de phases identiques et présentent le même phénomène de ségrégation d'espèces en surface.

Le tungstène est sulfuré en WS_2 . La présence de nickel ne modifie pas de façon apparente sa structure.

Le nickel forme deux phases sulfurées. L'une est constitué d'un mélange des sulfures NiS et Ni_3S_2 auquel est associé en surface l'espèce NiS_x indépendante du tungstène. L'autre phase, appelée NiS_y , n'est pas détectée par RX ; elle décore les pavés de sulfure de tungstène et reste localisée à la surface des sulfures mixtes.

Le sulfure de tungstène accepte un certain pourcentage de nickel dans sa structure et en décoration de ses cristallites ; lorsque la concentration en nickel est supérieure à cette valeur (qui dépend de la température de préparation), le nickel "excédentaire" forme des cristallite de NiS et Ni_3S_2 dont le nombre (et peut être la taille) augmente avec la teneur en nickel.

La phase " $WS_2 + NiS_y$ " reste localisée à la surface des cristallites de sulfures de nickel qui joue donc le rôle de support. Ceci explique l'excès de tungstène de surface enregistrée dans les sulfures mixtes.

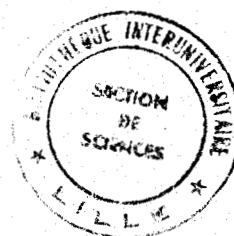
3 - NiW/ γAl_2O_3 HR 354.

Dans le catalyseur HR 354, le tungstène est bien dispersé sous forme d'un polytungstate très peu réductible. Le nickel est également bien réparti à la surface de l'alumine γ dont il occupe principalement les sites octaédriques. La réduction modifie la dispersion pour conduire à la formation de cristallites de nickel métallique dont le diamètre moyen, si elles sont supposées sphériques, est de l'ordre de 40 \AA .

Après sulfuration, la phase polytungstate bien répartie "en monocouche" est détruite par la formation de petites cristallites de sulfure de tungstène.

La nature et la répartition des espèces sulfurées du nickel dans le catalyseur HR 354 dépendent des conditions de sulfuration. A 350° C , il forme un sulfure semblable à l'espèce NiS_y , en interaction avec WS_2 bien réparti à la surface du catalyseur.

A 500° C , une partie du nickel se désolidarise de WS_2 pour former des cristallites d'un sulfure proche de la phase " NiS_x " détectée dans les sulfures massiques.



RESUME

Des composés mixtes nickel-tungstène massiques et supporté ont été préparés sous formes oxyde et sulfure et caractérisés par différentes techniques spectroscopiques et gravimétriques.

Dans une première partie, une série d'oxydes Ni-W obtenus par coprécipitation présente deux domaines de concentration dans chacun desquels les échantillons ont des propriétés physicochimiques semblables. Dans les oxydes composés de 50 à 100% de tungstène, le nickel est en interaction avec un polytungstate et W_3O_3 . Les phases détectées dans les oxydes riches en nickel sont $NiWO_4$ et NiO dont les propriétés sont modifiées par la présence de tungstène.

La comparaison entre ces oxydes sulfurés par H_2/H_2S et des échantillons obtenus par coprécipitation par $(NH_4)_2S$ sous forme sulfure fait l'objet de la seconde partie ; on constate que ces deux séries présentent sensiblement les mêmes propriétés. Le tungstène, sulfuré en WS_2 , peut accepter en surface jusqu'à 35% de nickel noté NiSy, dans sa structure. Une partie du nickel s'intercale entre les plans de WS_2 et (ou) se place sur le pourtour de ses cristallites (nickel de décoration) suivant des modèle semblables à ceux décrits par FARRAGHER ou TOPSØE. Une seconde espèce sulfurée du nickel, notée NiS_x , indépendante de WS_2 , forme des cristallites lorsque la concentration totale en nickel est supérieure à 35%. L'espèce NiS_x devient le support de la phase WS_2 promue " $WS_2 + NiSy$ " au fur et à mesure que la teneur en nickel augmente. Une représentation graphique de ce modèle est proposée.

Dans la dernière partie, un catalyseur d'hydrotraitement NiW/ γ - Al_2O_3 est étudié. La réduction n'affecte pas le tungstène supporté, mais elle provoque la formation de cristallites de nickel métal d'un diamètre moyen de 40 Å. Après sulfuration, le tungstène est présent sous forme de petits "pavés" de WS_2 avec lesquels interagit une espèce nickel semblable au nickel de "décoration" détecté dans les sulfures massiques.

MOTS CLEF

- Catalyseur mixte
- Nickel
- Spectromètre photoélectronique
- Sulfuration
- Tungstène