

50376  
1986  
173

50376  
1986  
173

N° d'Ordre : 1362

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Mention Sciences des Matériaux

par

HOUARI Mohamed



ETUDE DES FORMES OXYDE ET SULFURE DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT  
 $\text{NiO-WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  PAR SPECTROSCOPIES PHOTOELECTRONIQUE  
ET D'IONS RETRODIFFUSES

Soutenue le 5 novembre 1986 devant la Commission d'Examen :

Membres du Jury : MM. J.P. BONNELLE

J. GRIMBLot

Mme M. BREYSSE

MM. J.C. DUCHET

P. PERROT

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

--0000000--

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 Flandres-Artois.

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE, ma profonde gratitude pour l'efficacité avec laquelle il a dirigé ce travail et les discussions fructueuses qui ont contribué à mener à bien ce travail.

Je suis heureux de remercier Monsieur J. GRIMBLot, Professeur à l'E.N.S.C. de Lille pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles il a suivi cette étude.

J'adresse mes remerciements à Madame M. BREYSSE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon, à Monsieur J.C. DUCHET, Professeur à l'Université de Caen, à Monsieur P. PERROT, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au Jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur L. GENGEMBRE et Monsieur S. KASZTELAN pour m'avoir initié aux spectroscopies S.P.X. et I.S.S..

Les spectres Raman ont été réalisés par Monsieur E. PAYEN ; qu'il en soit remercié.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Mesdames N. BREMARD, B. VANDROEMME et C. LAVERDISSE pour la dactylographie ; de Monsieur P. VANDERHEYDEN pour les travaux photographiques et de Madame L. SAINLEGER pour le tirage de cette thèse.

J'associe à ces remerciements tous les membres du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène pour leur coopération, leur amitié et leur sympathie.

--0000000--

## I N T R O D U C T I O N

- = o o o O o o o = -

Les différentes fractions pétrolières et notamment les coupes les plus lourdes, contiennent -selon leur origine- une quantité plus ou moins importante d'hétéroatomes (S, N, O, V, Ni, etc...) qui sont à l'origine de polluants atmosphériques soufrés et azotés et de la corrosion des appareils d'utilisation. Dans le but d'éliminer ces hétéroatomes et d'hydrogéner les molécules insaturées, il est apparu de plus en plus nécessaire de recourir aux hydrotraitements catalytiques afin d'éliminer toutes les nuisances qui résultent de ces impuretés. De plus, la demande croissante en produits légers et la valorisation des produits lourds donnent une importance considérable à ces opérations d'hydrotraitement (HDT).

L'hydrotraitement est un procédé catalytique industriel de traitement sous pression d'hydrogène et qui consiste à réduire les teneurs en composés soufrés (Hydrodésulfuration : HDS), azotés (Hydrodéazotation : HDN), oxygénés (Hydrodéoxygénation : HDO), organométalliques (Hydrodémétallation : HDM) et aromatiques (Hydrodéaromatization : HDA) en présence de catalyseurs solides à base de molybdène ou de tungstène, associé au cobalt ou au nickel et déposés sur un support de grande aire spécifique.

Actuellement, les catalyseurs les plus utilisés (surtout pour l'HDS) et, par conséquent, les mieux connus [1-21], sont composés de molybdène associé à un promoteur (cobalt ou nickel) et déposés sur alumine. Cependant, pour ses meilleures propriétés en HDN et hydrogénation (HYD) des aromatiques, l'étude du système  $WO_3-NiO/\gamma-Al_2O_3$  s'est avérée nécessaire ces dernières années. En effet, les études structurales et catalytiques qui lui sont consacrées se développent actuellement [22-33].

Ce travail, soutenu par des Sociétés Pétrolières Françaises (Compagnie  
 Française de Raffinage) (C.F.R.), Elf Aquitaine, Institut Français du Pétrole  
 (I.F.P.) est le fruit d'une collaboration entre plusieurs équipes de recher-  
 che regroupées au sein d'un Groupement Scientifique (G.S.) d'Hydrotraite-  
 ment et dont l'objectif est l'étude de l'HDN en présence de catalyseurs  
 $\text{NiO-WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Notre action dans ce cadre consiste à établir la caracté-  
 risation détaillée de ce système et étudier son comportement vis-à-vis de  
 divers réactifs ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , etc...). Les différentes équipes concernées  
 (Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon, laboratoire de Catalyse et  
 de Spectrochimie de l'Université de Caen, laboratoire de Chimie Organique  
 Appliquée de l'E.N.S.C. de Montpellier, laboratoire de Catalyse Hétérogène  
 et Homogène de l'Université de Lille) pour leurs investigations disposent  
 d'une dizaine d'échantillons de composition en Ni et W variable, préparés  
 semi-industriellement -par Procatalyse- et sulfurés par la C.F.R..

Ce travail portera précisément sur l'analyse de surface et l'étude de  
 l'évolution de ces matériaux, de leur forme oxyde initiale jusqu'à leur  
 forme sulfurée, état dans lequel ils sont en régime catalytique. Pour ce  
 faire, la Spectroscopie de Photoélectrons Induits par Rayons X (S.P.X. ou  
 X.P.S., E.S.C.A.), ainsi que la Spectroscopie d'Ions Lents Rétrodiffusés  
 (S.I.L.R. ou I.S.S.) qui sont deux techniques d'analyse qualitative et  
 semi-quantitative ont été utilisées. Afin d'élargir nos conclusions déduites  
 des analyses S.P.X. et I.S.S., nous avons également utilisé quelques  
 résultats obtenus par Spectroscopie Raman ainsi que par thermogravimétrie.

Afin de mieux caractériser les catalyseurs du G.S., nous avons  
 entrepris l'étude par S.P.X. du comportement de sulfures mixtes Ni-W  
 massiques en présence d'hydrogène (Chapitre II) en nous basant sur le  
 modèle proposé par BLANCHARD [28] à la suite de son étude sur ces mêmes  
 catalyseurs.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude comparative des cataly-  
 seurs G.S. sous forme oxyde et sulfure par S.P.X., I.S.S., thermogravimétrie  
 et à l'effet de traitements réducteurs sur les catalyseurs sulfurés (Cha-  
 pitre III). Dans le Chapitre IV, nous avons étudié par S.P.X. la sulfura-  
 tion d'un catalyseur mixte Ni-W/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui s'est révélé, dans un premier  
 temps, avoir la composition optimale pour l'activité catalytique en HDS,  
 HDN et HYD (résultats I.R.C., Lyon).

L'ensemble des études, conduites par les différentes équipes, a  
× abouti à un catalyseur NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de composition optimale mais dont  
l'étude détaillée n'a pu être entreprise du fait de l'aboutissement  
relativement tardif par rapport à la rédaction de ce mémoire et de la fin  
du contrat G.S..

--ooo0ooo--

BIBLIOGRAPHIE

--oooo0oooo--

- [1] B. DELMON  
"The 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum"  
H.F. BARRY, P.C.H. MITCHELL eds. (1979).
- [2] I. NICOLAV, A. AGUILLO et P.B. DEGROOT  
"The 4<sup>th</sup> International Climax Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum"  
234 (1982).
- [3] J.F. LE PAGE  
"Catalyse Contact", Eds Technip (1978).
- [4] F.E. MASSOTH
  - a) J. Catal. 36, 163 (1975).
  - b) Adv. Catal. 27, 265 (1978).
- [5] J. MEDEMA, C. VAN STAM, V.H.J. DE BEER, A.J.A.KONINGS et D.G. KONINGSBERGER  
J. Catal. 53, 386 (1978).
- [6] E. PAYEN, J. BARBILLAT, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE  
Spectr. Lett. 11, 997 (1978).
- [7] J.M.J.G. LIPSCH et G.C.A. SCHUIT  
J. Catal. 15, 174 (1969).
- [8] P. DUFRESNE, E. PAYEN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE  
J. Phys. Chem. 85, 2344 (1981).
- [9] D.S. ZINGG, L.E. MAKOWSKI, R.E. TISHER, F.R. BROWN et D.M. HERCULES  
J. Phys. Chem. 84, 2898 (1980).
- [10] E. PAYEN  
Thèse d'Etat n° 603, Lille (1983).

- [11] P. DUFRESNE  
Thèse Docteur-Ingénieur n° 260, Lille (1981).
- [12] H. JEZIOROWSKI et H. KNOZINGER  
J. Phys. Chem. **83**, 1166 (1979).
- [13] H. KNOZINGER et H. JEZIOROWSKI  
J. Phys. Chem. **82**, 2002 (1978).
- [14] C.P. CHENG and G.L. SHRADER  
85<sup>th</sup> National AICHE Meeting Philadelphie (1978).
- [15] C.P. CHENG et G.L. SHRADER  
J. Catal. **60**, 276 (1979).
- [16] S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE  
J. Chim. Phys. **80**, 793 (1980).
- [17] S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT et Y. JACQUIN  
Appl. Catal. **7**, 91 (1983).
- [18] S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE  
Appl. Catal. **13**, 127 (1984).
- [19] V.H.J. DE BEER et G.C.A. SCHUIT  
in "Preparation of Catalysts", B. DELMON et al., Eds., Elsevier, Amsterdam p. 34 (1976).
- [20] J.M. ZABALA, N. MAINIL, P. GRANGE et B. DELMON  
React. Kinet. Cat. Lett. **3**, 285 (1975).
- [21] B. DELMON  
Bull. Soc. Chim. Belg. **88**, 979 (1979).
- [22] K.T. NG et D.M. HERCULES  
J. Phys. Chem. **80**, 2094 (1976).
- [23] L. SALVATI, L.E. MAKOWSKI, J.M. STENCEL, F.R. BROWN et D.M. HERCULES  
J. Phys. Chem. **85**, 3700 (1981).
- [24] L.L. MURRELL, D.G. GRENOBLE, R.T.K. BAKER, E.B. PRESTRIDGE, S.C. FUNG, R.R. CHIANELLI et S.P. CRAMER  
J. Catal. **79**, 203 (1983).
- [25] R.J.H. VOORHOEVE et J.C.M. STUIVER  
J. Catal. **23**, 228-235, 236-242, 243-252 (1971).

- [26] A.L. FARRAGHER et P. COSSEE  
in "Proc. 5<sup>th</sup> International Congress on Catalysis", J.W. HIGHTOWER  
Ed., p. 1301 (1973).
- [27] D.S. THAKUR, P. GRANGE et B. DELMON  
J. of Less. Common. Metals 64, 201 (1979).
- [28] L. BLANCHARD, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE  
J. Catal. 98, 229 (1980).
- [29] S.S. CHAN, I.E. WACHS, L.L. MURRELL et N.C. Jr. DISPENZIERE  
J. Catal. 92, 2 (1985).
- [30] S. SOLED, L.L. MURRELL, I.E. WACHS, L.G. SHERMAN, S.S. CHAN, N.C.  
Jr. DISPENZIERE et R.T.K. BAKER  
ACS Symposium Ser. 279, 165 (1985).
- [31] S.S. CHAN, I.E. WACHS, L.L. MURRELL  
J. Catal. 90; 150 (1984).
- [32] I.E. WACHS, C.C. CHERSICH et J.H. HARDENBERG  
Appl. Catal. 13, 335 (1985)
- [33] M. LACROIX, M. WRINAT et M. BREYSSE  
AppL .Catal. 21, 73 (1986).

CHAPITRE I

PARTIE EXPERIMENTALE

TABLE DES MATIERES

I.1. LA SPECTROSCOPIE SPX (OU XPS) _____	10
I.1.1. Principe _____	10
I.1.2. Appareillage _____	10
I.1.3. Analyse qualitative _____	12
I.1.4. Energie de liaison _____	12
I.1.5. Analyse de surface _____	15
I.1.6. Déplacement chimique _____	15
I.1.7. Analyse semi-quantitative _____	16
I.2. LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES (SILR OU ISS) _____	20
I.2.1. Principe _____	20
I.2.2. Analyse qualitative _____	21
I.2.3. Analyse quantitative _____	22
I.2.4. Appareillage _____	22
I.3. LA SPECTROSCOPIE RAMAN _____	24
I.4. LA GRAVIMETRIE _____	24
I.5. LES ECHANTILLONS ET LES TRAITEMENTS _____	25
I.5.1. Les sulfures mixtes non supportés et leurs traitements _____	26
a - Les échantillons _____	26
b - Les traitements _____	26
I.5.2. Les catalyseurs supportés _____	26
a - Les échantillons _____	26
b - Les traitements _____	28
BIBLIOGRAPHIE _____	33

## I.1. LA SPECTROSCOPIE SPX (OU XPS)

### I.1.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par Rayons X (SPX), consiste à irradier le matériau à étudier par un faisceau de RX et d'analyser l'énergie cinétique des électrons émis par ce matériau. En effet, conformément au principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique  $E_{C_{x,i}}$ , d'un photoélectron provenant du niveau  $i$  d'un élément  $x$  satisfait, en première approximation, à la relation :

$$E_{C_{x,i}} = h\nu - E_{L_{x,i}} \quad (I.1)$$

où

$E_{C_{x,i}}$  : Energie cinétique du photoélectron émanant de la couche  $i$  du matériau  $x$ .

$h\nu$  : Energie des photons incidents (RX).

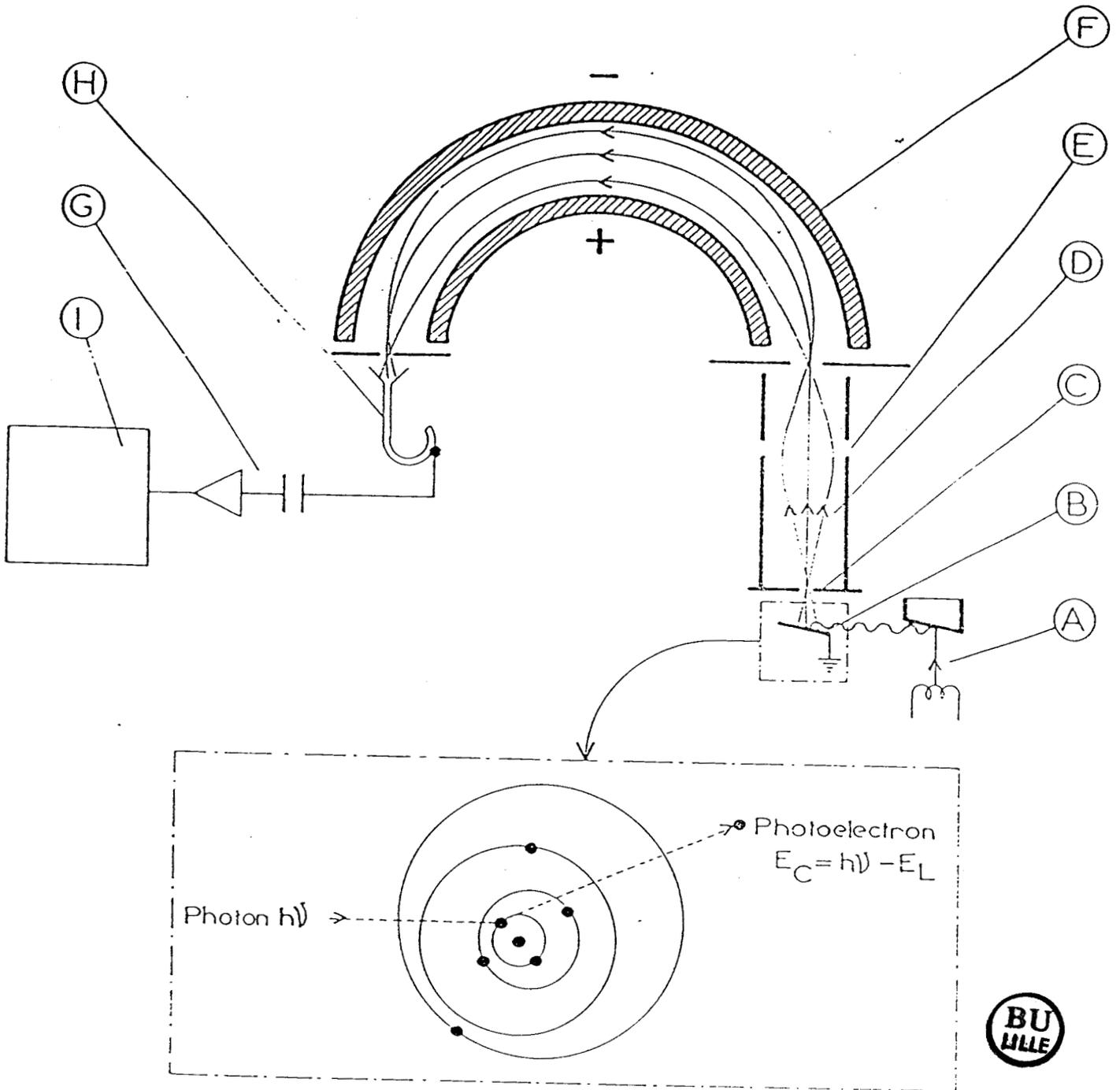
$E_{L_{x,i}}$  : Energie de liaison du photoélectron ( $x, i$ ).

L'énergie des photons incidents (RX) permet d'analyser tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à  $h\nu$ .

### I.1.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un AEI de type ES 200 B. Il se compose d'une source de Rayons X (raie  $Al K_{\alpha_{12}}$  d'énergie 1486.6 eV), d'un analyseur d'énergie (de type hémisphérique), d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le schéma de principe est reporté sur la figure I.1.

Les caractéristiques techniques des différents constituants du spectromètre ont été décrites dans les thèses de P. DUFRESNE [1] et A. D'HUYSSER [2].



- (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.1**

Principe et schéma d'un spectromètre de photoélectrons

### I.1.3. Analyse qualitative

Comme l'énergie des RX utilisés en SPX est de 1500 eV environ, on peut atteindre les niveaux de coeur dont l'énergie de liaison est caractéristique d'un atome donné. La SPX permet donc d'analyser tous les éléments sauf H et He.

Le spectre électronique d'un catalyseur Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est reporté sur la figure I.2. Il comporte des pics principaux correspondants à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être singulets (O<sub>1s</sub>, C<sub>1s</sub>, Al<sub>2s</sub>) ou doublets (Ni<sub>2p1/2,3/2</sub> - W<sub>4d5/2,7/2</sub> - W<sub>4f5/2,7/2</sub>), ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage L-S. Certaines raies sont accompagnées d'un pic "satellite" (Ni<sub>2p1/2</sub>, Ni<sub>2p3/2</sub>) situé du côté des basses énergies cinétiques par rapport au pic principal. Chaque pic est accompagné d'un fond continu croissant dû aux électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique par des chocs inélastiques dans l'échantillon. Enfin, on observe des pics d'électrons Auger dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie incidente hν.

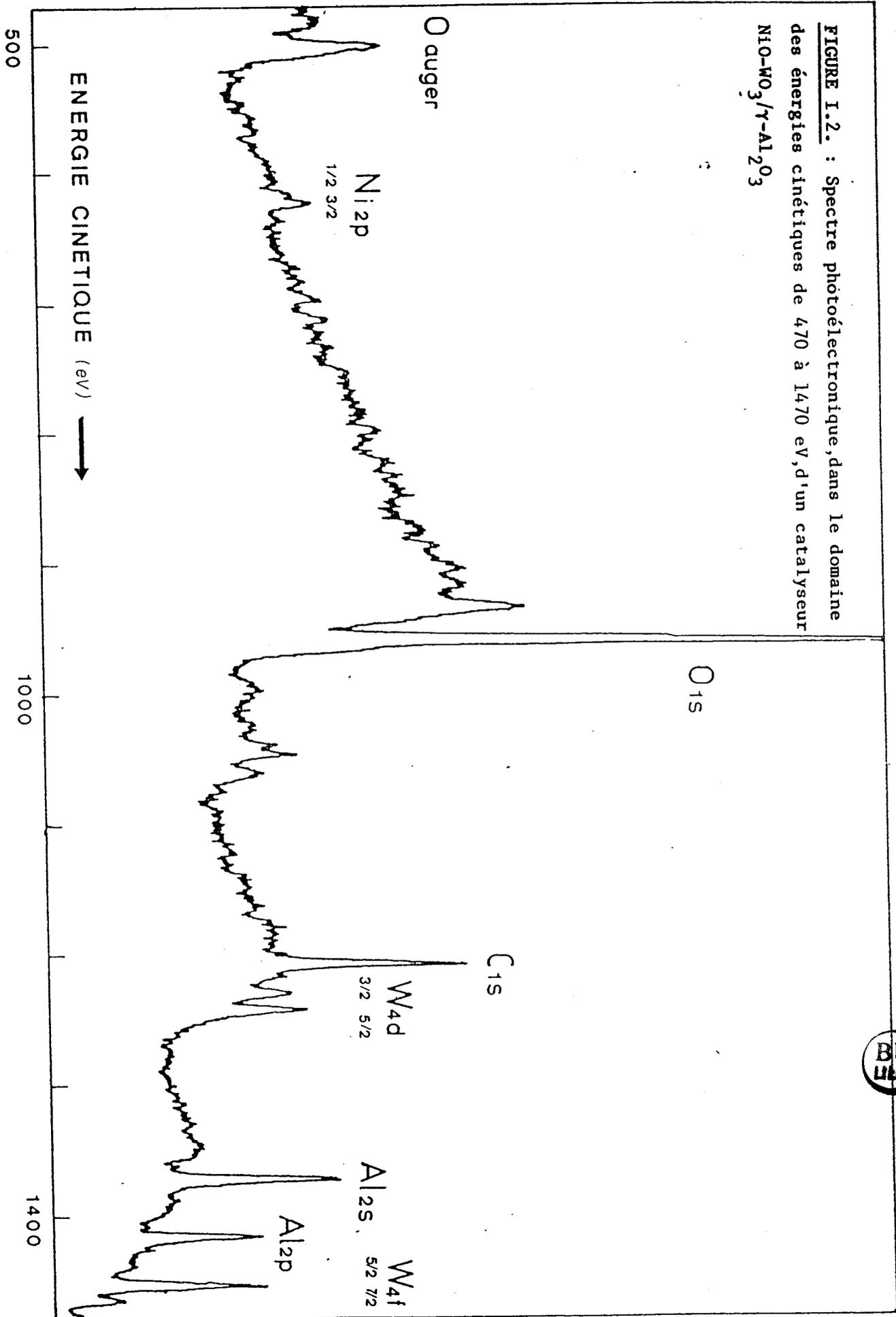
### I.1.4. Détermination de l'Energie de Liaison (E.L.)

D'après la relation (I.1), l'énergie de liaison  $E_{L_{x,i}}$  peut être déterminée si on connaît  $E_{C_{x,i}}$  et hν. En réalité, cette relation doit être complétée en tenant compte de la fonction d'extraction du spectromètre  $\phi_{Sp}$  [3].

$$E_{C_{x,i}} = h\nu - E_{L_{x,i}} - \phi_{Sp} \quad (I.2)$$

La fonction  $\phi_{Sp}$  peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable, par l'intermédiaire d'un niveau énergétique caractéristique - par exemple Au<sub>4f7/2</sub> ou C<sub>1s</sub> -. Cependant, cette détermination reste délicate à cause du phénomène d'effet de charge non reproductible se produisant sur des échantillons isolants ou semi-conducteurs. Le potentiel créé par les charges positives non compensées et provenant de la photoémission ralentit les photoélectrons, ce qui déplace les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

FIGURE I.2. : Spectre photoélectronique, dans le domaine des énergies cinétiques de 470 à 1470 eV, d'un catalyseur  $\text{NiO-WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Cette difficulté est parfois résolue en utilisant un élément de référence interne ou ajouté à l'échantillon et subissant donc le même effet de charge. Il existe trois méthodes utilisant cette solution :

- Dépôt d'or sous forme d'ilôts métalliques à la surface de l'échantillon ( $E_L(\text{Au}_{4f7/2}) = 84.0 \text{ eV}$ ).
- Utilisation du carbone de contamination toujours présent dans le cas des appareils utilisant des pompes à diffusion de vapeur d'huile (cas de l'AEI-ES 200 B).  $E_L(\text{C}_{1s}) = 285 \text{ eV}$ .
- Utilisation d'un élément faisant partie de l'échantillon. Par exemple l'Aluminium (au niveau  $\text{Al}_{2p}$ ) pour les échantillons supportés sur Alumine ( $E_L(\text{Al}_{2p}) = 74.8 \text{ eV}$  [3]).

Pour les catalyseurs supportés sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nous avons utilisé la référence  $\text{Al}_{2p}$  à 74.8 eV et pour les composés massiques le pic  $\text{C}_{1s}$  à 285 eV.

D'après la relation (I.2) :

$$E_{C_{\text{Al}_{2p}}} + 74.8 = h\nu - \phi_{\text{Sp}}$$

où  $E_C(\text{Al}_{2p})$  est l'énergie cinétique des photoélectrons issus du niveau  $\text{Al}_{2p}$ .

Pour un élément x au niveau i :

$$E_{C_{x,i}} + E_{L_{x,i}} = h\nu - \phi_{\text{Sp}}$$

D'où :

$$E_{L_{x,i}} = E_{C_{\text{Al}_{2p}}} + 74.8 - E_{C_{x,i}} \quad (\text{I.3})$$

De même si la référence est  $\text{C}_{1s}$  à 285 eV :

$$E_{L_{x,i}} = E_{C_{\text{C}_{1s}}} + 285 - E_{C_{x,i}} \quad (\text{I.4})$$

Il faudra mesurer fréquemment  $E_C(\text{Al}_{2p})$  et  $E_C(\text{C}_{1s})$  pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge durant l'analyse.

### I.1.5. Analyse de surface

Le libre parcours moyen d'un photoélectron est la distance moyenne qu'il peut parcourir dans le solide entre deux chocs inélastiques. Cette distance est fonction de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du solide [4]. Pour des électrons dont l'énergie est comprise entre 0 et 1500 eV, le libre parcours moyen varie de 5 à 50 Å [5]. La spectroscopie SPX et donc une technique d'analyse de surface, la profondeur d'analyse étant de quelques couches atomiques.

### I.1.6. Déplacement chimique

L'énergie de liaison des niveaux de coeur d'un atome dépend de son degré d'oxydation, de son environnement chimique immédiat et même - dans certains cas - du type de site qu'il occupe. La spectroscopie SPX étant sensible à tout changement de l'énergie cinétique des photoélectrons (précision  $\sim 0.1$  eV), elle rend compte de toutes les modifications subies par un élément donné.

Dans le cas du Tungstène, par exemple, on identifie facilement l'élément dans son état oxyde ( $W^{6+}$  dans  $WO_3$ ) ou dans son état sulfure ( $W^{4+}$  dans  $WS_2$ ). De même pour le Nickel, le cation  $Ni^{2+}$  dans des sulfures, sulfates ou hydroxydes présente des déplacements chimiques assez importants par rapport au métal.

DUFFRESNE [1] a rassemblé les résultats de la littérature pour le Nickel et a établi une échelle pour les énergies de liaison du Nickel au niveau  $Ni_{2p3/2}$  :

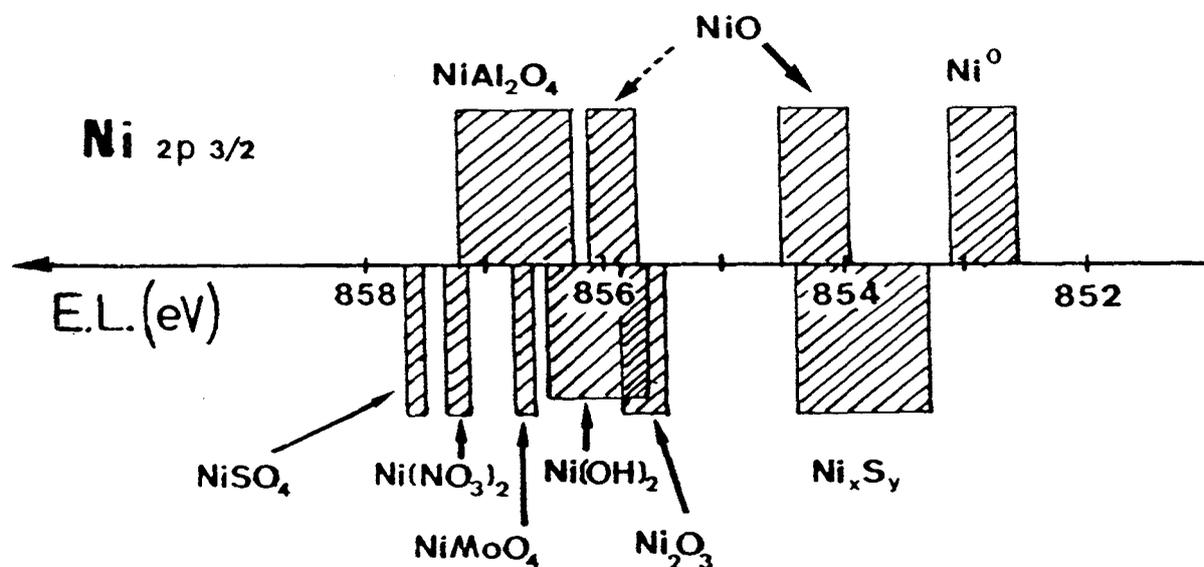


Figure I.3 : Energies de liaison du Nickel au niveau  $Ni_{2p3/2}$  [1].

### I.1.7. Analyse semi-quantitative

Le nombre de photoélectrons provenant de l'élément  $x$ , d'une couche d'épaisseur  $dZ$  et de profondeur  $Z$  et détectés par SPX est relié au nombre de centres émetteurs par la relation simplifiée :

$$dI_{x,i} = \phi \sigma_{x,i} N_x T e^{-Z/\lambda_x} dZ \quad (I.5)$$

où

$\phi$  : Flux de photons  $x$  incidents.

$\sigma_{x,i}$  : Section de capture (ou probabilité d'émission d'un photoélectron de l'élément  $x$ ) du niveau  $i$  de l'élément  $x$ .

$N_x$  : Nombre de centres émetteurs  $x$  par unité de volume.

$T$  : Facteur de transmission du spectromètre.

$\lambda_x$  : Libre parcours moyen du photoélectron  $x$ .

Pour un matériau infiniment épais,  $Z$  varie de 0 à l'infini

$$I_{x,i}^{\infty} = \phi \sigma_{x,i} N_x T \lambda_x$$

Souvent les variations de  $\lambda$  avec l'énergie cinétique sont de la forme :

$$\lambda_x(E) = a E^n$$

avec  $0.5 \leq n \leq 0.77$  selon les auteurs [6, 7].

Les valeurs des sections efficaces ont été calculées par SCOFIELD [8]. Elles peuvent être corrigées d'un facteur d'asymétrie calculé par REIL et al. [9].

D'autre par, pour le spectromètre AEI ES 200 B, le facteur de transmission est proportionnel à  $E$ ,  $T(E) = b E$  [3].

On a donc :

$$I_{x,i} = K \phi \sigma_{x,i} N_x E_{C_{x,i}}^{(1+n)}$$

Pour un même matériau, le facteur de proportionnalité  $K$  est le même pour deux signaux différents, de sorte que l'on peut écrire

$$\frac{I_{x,i}}{I_{y,j}} = \frac{\sigma_{x,i}}{\sigma_{y,j}} \frac{N_x}{N_y} \left( \frac{E_{C_{x,i}}}{E_{C_{y,j}}} \right)^{(1+n)} \quad (1.8)$$

Pour les catalyseurs que nous étudierons, on peut donc calculer numériquement le facteur qui relie le rapport des intensités SPX à celui des concentrations superficielles.

Les valeurs de  $\sigma$ , corrigées du facteur d'asymétrie  $\beta$  [9] sont respectivement pour  $W_{5p3/2-4f5/2,7/2}$ ,  $S_{2p1/2,3/2}$  et  $Ni_{2p3/2}$  :

$$\sigma_{W_{5p3/2-4f5/2,7/2}} = 13.5325$$

$$\sigma_{S_{2p1/2,3/2}} = 2.163$$

$$\sigma_{Ni_{2p3/2}} = 20.052$$

On en déduit  $\left[ \frac{I(Ni_{2p3/2})}{I(W_{4f,5p3/2})} \right]_{SPX} = K \left( \frac{nNi}{nW} \right)_{SURFACE}$  avec  $0.340 \leq K \leq 0.426$  se-

lon les valeurs de  $n$ .

Nous utiliserons une valeur moyenne de  $K$  :

$$K_m = 0.38.$$

$$\text{De même } \left[ \frac{I(W_{5p3/2,4f})}{I(S_{2p})} \right]_{\text{SPX}} = K' \left( \frac{nW}{nS} \right)_{\text{SURFACE}}$$

$7.068 \leq K' \leq 7.246$ . Nous utiliserons  $K'_m = 7.16$  et aussi

$$\left[ \frac{I(S_{2p})}{I(Ni_{2p3/2})} \right]_{\text{SPX}} = K'' \left( \frac{nS}{nNi} \right)_{\text{SURFACE}}$$

$0.332 \leq K'' \leq 0.412$ .

Soit  $K''_m = 0.37$ .

Calcul du taux de sulfuration du tungstène  $\tau_S(W)$  :

Lorsque le tungstène est incomplètement sulfuré, le massif  $W_{4f,5p3/2}$  est complexe (Figure I.4) et une décomposition spectrale précise est difficile. Néanmoins, en considérant que la partie de plus grande énergie cinétique est dûe uniquement à la contribution de la phase sulfure, une estimation précise du signal  $4f7/2$  du tungstène sulfuré peut être obtenue (cf. schéma). En utilisant les différentes sections de capture on peut en déduire le taux de sulfuration  $\tau_S(W)$  du tungstène.

$$I(W_{4f7/2})_{\text{sulfuré}} = I(W_{4f7/2}) \rightarrow \sigma_{4f7/2}$$

$$I(W_{4f+5p3/2})_{\text{sulfuré}} \rightarrow \sigma_{5p3/2} + \sigma_{4f5/2} + \sigma_{4f7/2}$$

$$I(W_{4f+5p3/2})_{\text{sulfuré}} = I(W_{4f7/2}) \times \frac{\sigma_{5p3/2} + \sigma_{4f5/2} + \sigma_{4f7/2}}{\sigma_{4f7/2}}$$

$$\tau_S(W) = \frac{I(W_{4f+5p3/2})_{\text{sulfuré}}}{I(W_{4f+5p3/2})_{\text{total}}} \times 100 = \frac{I(W_{4f7/2})}{I(W_{4f+5p3/2})_{\text{total}}} \times$$

$$\frac{\sigma_{5p3/2} + \sigma_{4f5/2} + \sigma_{4f7/2}}{\sigma_{4f7/2}} \times 100$$

$$\text{De même } \left[ \frac{I(W_{5p3/2,4f})}{I(S_{2p})} \right]_{\text{SPX}} = K' \left( \frac{nW}{nS} \right)_{\text{SURFACE}}$$

7.068  $\leq$  K'  $\leq$  7.246. Nous utiliserons K'\_m = 7.16 et aussi

$$\left[ \frac{I(S_{2p})}{I(Ni_{2p3/2})} \right]_{\text{SPX}} = K'' \left( \frac{nS}{nNi} \right)_{\text{SURFACE}}$$

0.332  $\leq$  K''  $\leq$  0.412.

Soit K''\_m = 0.37.

Calcul du taux de sulfuration du tungstène  $\tau_S(W)$  :

Lorsque le tungstène est incomplètement sulfuré, le massif  $W_{4f,5p3/2}$  est complexe (Figure I.4) et une décomposition spectrale précise est difficile. Néanmoins, en considérant que la partie de plus grande énergie cinétique est dûe uniquement à la contribution de la phase sulfure, une estimation précise du signal  $4f7/2$  du tungstène sulfuré peut être obtenue (cf. schéma). En utilisant les différentes sections de capture on peut en déduire le taux de sulfuration  $\tau_S(W)$  du tungstène.

$$I(W_{4f7/2})_{\text{sulfuré}} = I(W_{4f7/2}) \rightarrow \sigma_{4f7/2}$$

$$I(W_{4f+5p3/2})_{\text{sulfuré}} \rightarrow \sigma_{5p3/2} + \sigma_{4f5/2} + \sigma_{4f7/2}$$

$$I(W_{4f+5p3/2})_{\text{sulfuré}} = I(W_{4f7/2}) \times \frac{\sigma_{5p3/2} + \sigma_{4f5/2} + \sigma_{4f7/2}}{\sigma_{4f7/2}}$$

$$\tau_S(W) = \frac{I(W_{4f+5p3/2})_{\text{sulfuré}}}{I(W_{4f+5p3/2})_{\text{total}}} \times 100 = \frac{I(W_{4f7/2})}{I(W_{4f+5p3/2})_{\text{total}}} \times$$

$$\frac{\sigma_{5p3/2} + \sigma_{4f5/2} + \sigma_{4f7/2}}{\sigma_{4f7/2}} \times 100$$

$$\tau_S(W) = 1.95 \frac{I(W_{4f7/2})}{I(W_{4f+5p3/2})_{\text{total}}} \times 100$$

Remarque :

L'intensité du pic  $W_{4f7/2}$  est mesurée en supposant ce pic symétrique.

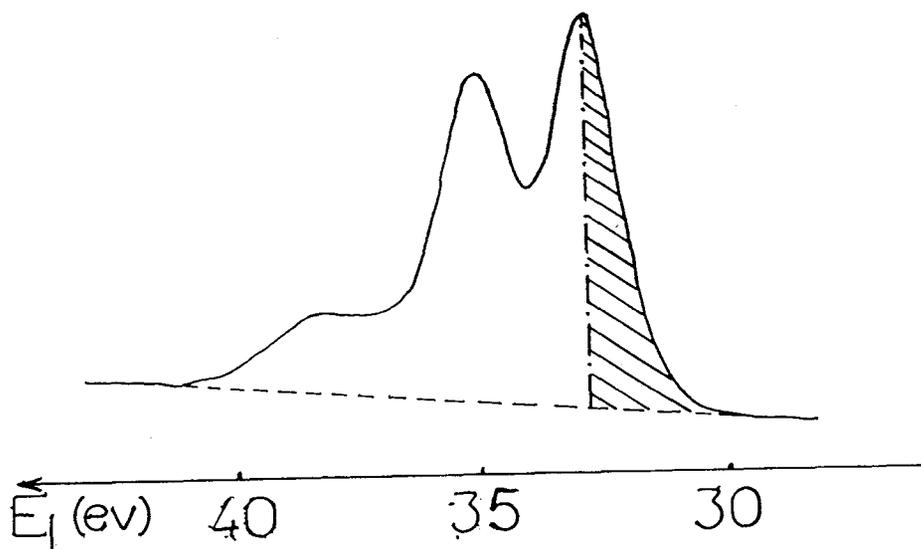


Figure I.4 : Exemple d'une décomposition du spectre  $W_{5p,4f}$  pour le calcul de  $\tau_S(W)$ .

## I.2. LA SPECTROSCOPIE D'IONS LENTS RETRODIFFUSES (SILR OU ISS)

### I.2.1. Principe

Parmi les techniques portant sur l'interaction entre un faisceau ionique et le matériau à étudier, la spectroscopie ISS est basée sur l'analyse de l'énergie des ions ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ne}^+$ , ...) de faible énergie (100 - 2000 eV) rétrodiffusés par la surface.

Dans le domaine des énergies utilisées en ISS (Ion Scattering Spectroscopy ou Spectroscopie d'Ions Lents Rétrodiffusés), la collision ion-élément cible est essentiellement un processus binaire élastique. Il en résulte que la SILR est une technique d'analyse de surface puisque (en principe) seule la première couche atomique du solide est concernée.

### I.2.2. Analyse qualitative

Si  $E_0$  est l'énergie des ions incidents,  $E_1$  l'énergie après collision, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement conduisent à la relation :

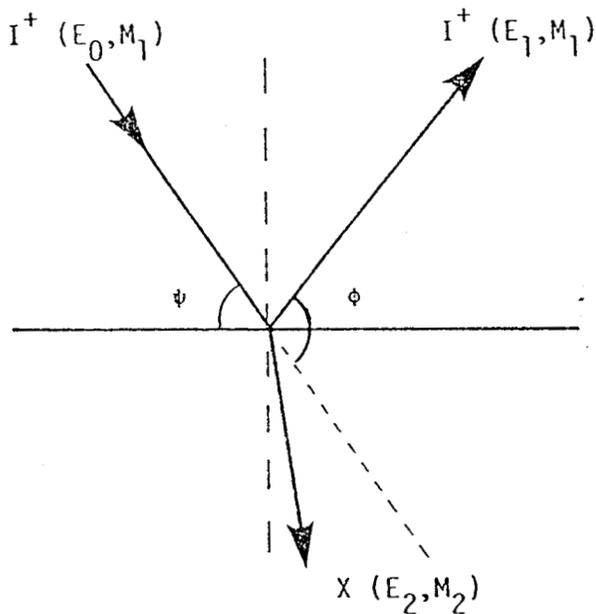
$$E_1/E_0 = \frac{1}{1+A} \left( \cos\phi + (A^2 - \sin^2\phi)^{1/2} \right)^2 \quad (\text{I.10})$$

où  $A = M_2/M_1 > 1$ .

$M_1$  : Masse de l'ion incident.

$M_2$  : Masse de l'élément cible.

$\phi$  : Angle de diffusion (Figure I.5).



$\psi$  : angle d'incidence

Figure I.5 : Schéma d'une collision entre un ion  $I^+$  et un élément  $x$ .

$I^+$  : Ion de masse  $M_1$ , d'énergie initiale  $E_0$  et d'énergie finale  $E_1$ .

$\phi$  : Angle de diffusion.

$x$  : Élément cible de masse  $M_2$  et d'énergie de recul  $E_2$ .

D'après la relation (I.10), chaque élément peut être détecté et identifié à condition que la masse de l'ion incident lui soit inférieure.

La figure I.6 représente le spectre SILR d'un catalyseur  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### I.2.3. Analyse quantitative

Le processus des collisions binaires simples, donne pour l'intensité  $I_x^+$  des ions primaires diffusés par un élément x :

$$I_x^+ = I_0^+ N_x \frac{d\sigma_x}{d\Omega} (1 - P_n) \Delta\Omega T \quad (\text{I.11})$$

où

$I_0^+$  : Intensité du faisceau des ions incidents.

$N_x$  : Densité des centres diffuseurs x.

$d\sigma_x/d\Omega$  : Section efficace différentielle de l'élément x pour l'énergie  $E_0$  et l'angle  $\phi$ .

$\Delta\Omega$  : Angle solide accepté par l'analyseur.

T : Facteur de transmission du spectromètre.

$P_n$  : Probabilité de neutralisation des ions ( $(1 - P_n)$  est leur portabilité de survie).

Les quantités  $\sigma$  et  $P_n$  étant mal connues, l'exploitation quantitative de l'ISS est difficile et ne sera pas utilisée dans ce travail.

### I.2.4. Appareillage

Le spectromètre utilisé est un LEYBOLD HERAEUS LHS 10. Il s'agit d'un spectromètre multitechniques disposant à la fois de la SPX, de la SILR et plus récemment de l'Auger.

La procédure d'analyse d'échantillons en poudre afin d'obtenir des informations reproductibles a été décrite par KASZTELAN [10].

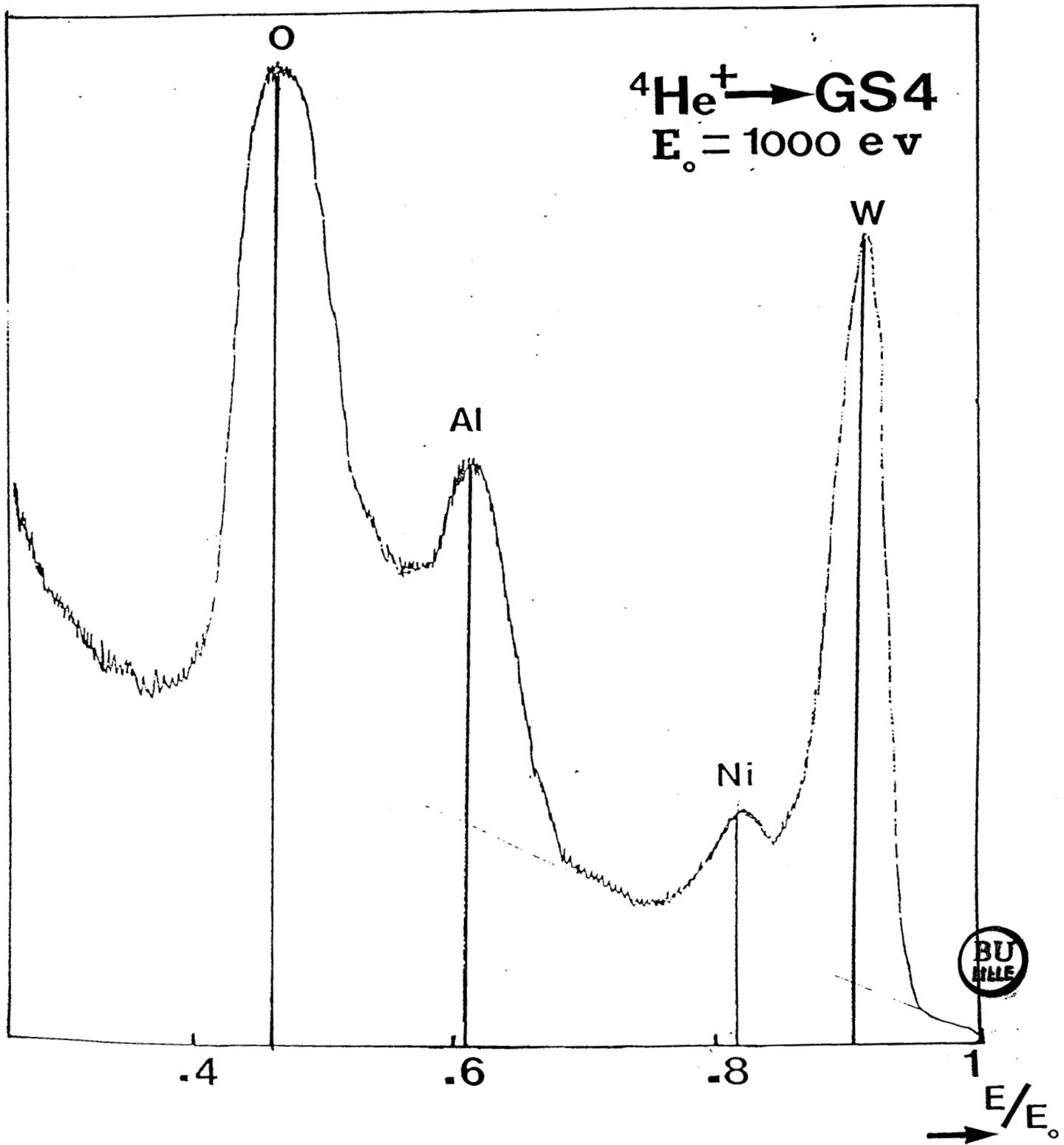


FIGURE I.6 : Spectre I.S.S. d'un catalyseur  $\text{NiO-WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### I.3. LA SPECTROSCOPIE RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique complémentaire des techniques d'analyse de surface (XPS, ISS,...) pour la caractérisation des catalyseurs [11, 12, 13].

Les spectres RAMAN ont été obtenus par E. PAYEN soit sur un spectromètre RAMAN classique RAMANOR HG2 (pour les précurseurs oxydes) ou par microsonde RAMAN Laser Mole (pour les catalyseurs sulfurés). Dans ce dernier cas, une cellule à atmosphère contrôlée a été utilisée [14].

### I.4. LA GRAVIMETRIE : Thermodésorption de $\text{NH}_3$

#### La balance

Les mesures de thermogravimétrie ont été réalisées sur une balance SARTORIUS 4102 de sensibilité 0.5  $\mu\text{g}$  en dynamique (pour notre domaine d'utilisation). Le circuit des gaz est symétrique au niveau de la balance et les traces d'eau contenues dans l'Argon et l'Hydrogène U sont éliminées par piégeage à  $-80^\circ\text{C}$  (mélange carboglace + acétone). Deux fours permettent de chauffer l'échantillon jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ .

#### Mode opératoire

Le mode opératoire n'est pas le même pour les oxydes et les sulfures.

- Précurseurs oxydes : La prise d'essai est de 100 mg environ. L'échantillon est dégazé à  $400^\circ\text{C}$  sous Ar jusqu'à stabilisation de la masse ( $\sim$  une nuit). La température est ramenée à l'ambiante sous Ar et l'adsorption de l'ammoniac (débit  $\approx 3\text{l/h}$ ) est faite jusqu'à saturation (palier). La désorption (sous Ar) se fait d'abord à l'ambiante, puis on évacue le catalyseur à différentes températures. Le palier observé à chaque température permet de calculer la quantité de  $\text{NH}_3$  chimisorbée irréversiblement à cette température.

Dans la première partie du Chapitre II, nous étudierons par SPX, l'effet du traitement sous  $H_2$  alors que dans la deuxième partie nous caractériserons les échantillons après tests catalytiques.

Le tableau I.1 rassemble les principales caractéristiques et les différents traitements subis par les sulfures mixtes de Nickel et de Tungstène étudiés au Chapitre II.

#### b - Les traitements

Tests catalytiques : Il s'agit de l'hydrogénation du Biphényle sous une pression d'hydrogène de 23 bars. Ces tests ont été effectués par l'IRC. Seuls les échantillons NiW-0.33 (L.B.), NiW-0.67 (L.B.) et NiW-0.6 (M.B.) ont subi les tests.

Traitements sous  $H_2$  : Le tableau I.1 ci-dessous résume les différentes réductions effectuées sur les catalyseurs et les conditions de traitement. Les traitements sont cumulés sauf dans certains cas signalés par un astérisque sur le tableau I.1. Les échantillons sont traités dans un réacteur fixé à la boîte à gants du spectromètre SPX (AEI - ES 200 B) de telle sorte que le transfert se fait sous  $N_2$  - après purge de la boîte à gants - pour éviter toute oxydation. Avant traitement, les catalyseurs ont été analysés tels quels par SPX et dans le cas des échantillons de L. BLANCHARD, on fera la distinction "fraîchement préparé" et "vieilli" pour désigner les échantillons L.B. analysés juste après leur préparation et ces mêmes échantillons conservés sous  $N_2$  sec pendant une année.

#### Remarque :

Les échantillons NiW-r (L.B.) ont été traités par  $H_2 - H_2S$  (90 - 10) à  $400^\circ C$  pendant 4 heures. Ils ont été ensuite conservés dans des ampoules hermétiques (initialement sous " $H_2 - H_2S$ " et ultérieurement, après les premières analyses sous  $N_2$  puisque l'ampoule avait été ouverte en boîte à gants). Nous distinguerons donc les résultats de l'échantillon "fraîchement préparé" de ceux de l'échantillon "vieilli" sous  $N_2$ . Dans ce dernier cas, la pureté de  $N_2$  n'est pas suffisante pour empêcher une légère oxydation. Cette distinction sera faite uniquement pour les échantillons L.B.

ECHANTILLONS	WS <sub>2</sub>	NiW-0.17	NiW-0.33	NiW-0.60	NiW-0.67	NiS <sub>x</sub>
COMPOSITION	r = 0	r = 0.17	r = 0.33	r = 0.60	r = 0.67	r = 1
ORIGINE	M.B.	L.B.	L.B.	M.B.	L.B.	L.B.
CONDITIONS DE TRAITEMENT (Température (C°) - Durée (heures))	100°C - 2 h	100°C - 2 h	X	100°C - 2 h	100°C - 2 h	100°C - 2 h
	200°C - 2 h	200°C - 2 h		200°C - 2 h	200°C - 2 h	200°C - 2 h
	300°C - 2 h	300°C - 2 h		300°C - 2 h	300°C - 2 h	300°C - 2 h
	400°C - 2 h	400°C - 2 h		400°C - 2 h	400°C - 2 h	400°C - 2 h
	500°C - 2 h	500°C - 2 h		500°C - 2 h	500°C - 2 h	500°C - 2 h
	400°C-24h <sup>⊗</sup>	400°C-24h <sup>⊗</sup>		400°C-24h <sup>⊗</sup>	400°C-24h <sup>⊗</sup>	400°C-24h <sup>⊗</sup>
	/	500°C-24h		500°C-24h	500°C-24h	/
	/	/		Après test catalytique <sup>⊗</sup>	Après test catalytique <sup>⊗</sup>	Après test catalytique <sup>⊗</sup>

Tableau I.1 : Les sulfures mixtes non supportés : composition et traitements

(<sup>⊗</sup> Nouveau dépôt).

### I.5.2. Les catalyseurs supportés Ni-W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et leurs traitements

#### a - Les échantillons

Les catalyseurs du type NiO-WO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparés par PROCATALYSE et sulfurés selon plusieurs modes et dont l'étude fait partie du "GROUPEMENT SCIENTIFIQUE D'HYDROTRAITEMENT" (G.S. HDT) seront étudiés sous leurs formes oxyde et sulfure. Ces catalyseurs seront notés GS(0, 1, 2, 3,...). Le tableau I.2 rassemble les principales caractéristiques de ces échantillons. Les compositions indiquées sont les résultats des analyses par fluorescence X effectuées à l'"Institut Français du Pétrole" (IFP).



<p>TABLEAU RECAPITULATIF de la COMPOSITION DES CATALYSEURS GS</p>
---

$\gamma = [W] + [Ni]$  (atome-g/100 g de catalyseur) = charge en phase active

$\alpha = \frac{[Ni]}{[W] + [Ni]}$  = rapport atomique

	% WO <sub>3</sub>	% NiO	% W	% Ni	$\gamma$	$\alpha$
GS 2	0	3,14	0	2,47	0,04	1
GS 7	6,7	2,10	5,3	1,65	0,06	0,49
GS 5	11,2	3,01	8,9	2,37	0,09	0,45
GS 3	20,9	0	16,6	0	0,09	0
GS 4	20,8	1,52	16,5	1,20	0,11	0,18
GS 1	20,9	3,17	16,6	2,50	0,13	0,32
HR 354*	23,1	3,40	18,3	2,67	0,14	0,31
GS 6	22,3	8,18	17,6	6,42	0,20	0,53
GS 81	36,6	1,40	29,0	1,10	0,18	0,11
GS 8	35,2	3,30	27,9	2,60	0,20	0,23
GS 84	36,9	4,33	29,3	3,40	0,22	0,27
GS 9	36,3	4,43	28,8	3,48	0,22	0,275
GS 82	39,8	2,80	31,6	2,20	0,21	0,18
GS 85	42,0	4,20	33,3	3,30	0,24	0,24
GS 83	46,4	2,86	36,8	2,25	0,24	0,16



HR 354 lot 3 (n° EC 2321)

Les compositions indiquées sont les résultats d'analyses (fluorescence X à l'I.F.P.).

Les catalyseurs sont classés par teneurs en W croissantes, et à l'intérieur d'un groupe de catalyseurs à teneurs en W équivalentes : par teneurs en Ni croissantes.

Tableau I.2.

Le support est une alumine Gamma cubique ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) sous forme d'extrudés (1.2 mm) d'aire spécifique  $236 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , de densité de grain égale à  $1.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  et dont le volume poreux total vaut  $0.637 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette alumine contient les impuretés suivantes :

$\text{Na}_2\text{O}$ (25 ppm),  $\text{CaO}$ (90 ppm),  $\text{MgO}$ (60 ppm),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (90 ppm),  $\text{SiO}_2$ (120 ppm),  $\text{SO}_4$ (100 ppm) et  $\text{TiO}_2$ (1940 ppm).

Les catalyseurs GS fabriqués par PROCATALYSE ont été préparés par la méthode d'imprégnations successives :

- La solution de tungstène [ $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] est imprégnée sur l'alumine  $\gamma$  qui est ensuite séchée à  $110^\circ\text{C}$  pendant 12 heures et calcinée à  $350^\circ\text{C}$  pour libérer l'ammoniaque.

- Le solide est ensuite imprégné par une solution de Nitrate de Nickel suivi d'un séchage et d'une calcination à  $500^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

#### b - Les traitements

Ces catalyseurs étudiés aussi sous leur forme oxyde ont subi les traitements suivants : sulfurations (notées CFR-C, IRC-A2, B et J et LILLE), réduction sous  $\text{H}_2$  (pour les catalyseurs sulfurés selon la méthode CFR-C) effectuée dans le même réacteur qui a servi à la réduction des sulfures mixtes non supportés et cumulée sauf précision. D'autres traitements ont été effectués sur les catalyseurs sulfurés à LILLE (GS1 et GS3). Il s'agit de réductions sous  $\text{H}_2$  (effectuées après sulfuration dans le réacteur schématisé Figure I.7), et de traitements sous  $\text{O}_2$  avant et après sulfuration.

Procédure de sulfuration CFR-C : Présulfuration sous pression en présence d'une phase liquide par le mélange cyclohexène + toluène (78 - 20) contenant 2 % en poids de diméthylsulfure (DMDS). La pression totale est de 60 bars. Les étapes de sulfuration sont les suivantes :

- Montée en température jusqu'à  $150^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  à 40 bars, 400 l/h et par litre de catalyseur.
- Injection de la charge sulfurante.

- Quand le liquide apparaît au séparateur HP, montée en température jusqu'à 220°C.
- Montée à 25°C/heure jusqu'à 300°C.
- Palier de 2 heures à 300°C.
- Montée à 25°C/heure jusqu'à 350°C. Palier de 2 heures à 350°C.

Certains échantillons sulfurés selon cette méthode (CFR-C) ont été lavés au toluène. Ils seront notés CFR-C "lavés". Il s'agit des catalyseurs GS1-8.

Les catalyseurs GS1-8 sulfurés selon la méthode CFR-C ont été traités sous  $H_2$  à différentes températures (après conservation sous inerte ; ils seront notés CFR-C "vieillis").

Sulfurations IRC : Cette sulfuration effectuée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Lyon (IRC) a été faite à pression atmosphérique (1 bar) et par le mélange  $H_2-H_2S$  (85 - 15). La vitesse de montée en température est de  $12^\circ C \cdot mn^{-1}$  et le palier de 4 heures. Après sulfuration, le refroidissement se fait sous  $H_2-H_2S$  jusqu'à 25°C, suivi par une purge à l'azote pendant 30 mn. Les trois sulfurations IRC mentionnées dans ce travail diffèrent par la température de traitement.

IRC - A2 : palier de 4 heures à 400°C.

IRC - B : palier de 4 heures à 500°C.

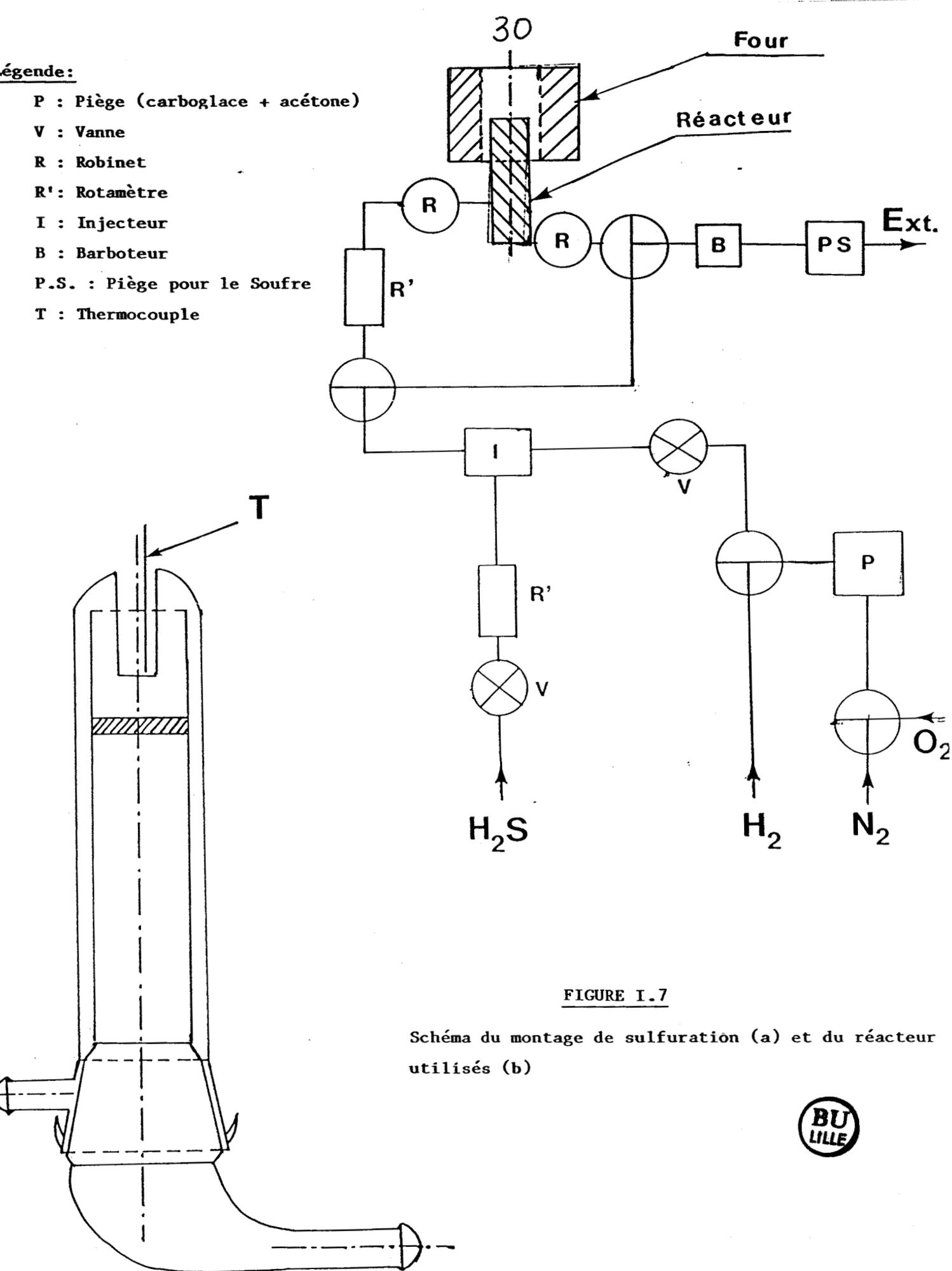
IRC - J : palier de 4 heures à 540°C.

Le débit de  $H_2/H_2S$  est de  $10 \text{ l} \cdot h^{-1}$  pour toutes ces sulfurations.

Sulfuration LILLE : Cette méthode utilisée lors de l'étude de la sulfuration (Chapitre IV) des échantillons GS1 et GS3 est une variante de la méthode IRC. Elle est faite à pression atmosphérique et à différentes températures (25 - 650°C). La charge sulfurante est un mélange  $H_2-H_2S$  (90 - 10) dont le débit est de  $10 \text{ l} \cdot h^{-1}$ , la montée en température (sous  $H_2-H_2S$ ) est de  $720^\circ C \cdot h^{-1}$ . La durée de sulfuration est comptée à partir du moment où la température atteint la valeur désirée. Généralement, cette durée est de 4 heures. Après sulfuration, la descente en température est effectuée sous  $H_2-H_2S$  jusqu'à l'ambiante puis le réacteur est isolé à l'aide de robinets à l'entrée et à la sortie de celui-ci (Figure I.7). On transfère alors l'échantillon, immédiatement dans la boîte à gants du spectromètre purgé par de l'azote (U) desséché par du  $P_2O_5$ .

**légende:**

- P : Piège (carboglase + acétone)
- V : Vanne
- R : Robinet
- R' : Rotamètre
- I : Injecteur
- B : Barboteur
- P.S. : Piège pour le Soufre
- T : Thermocouple



**FIGURE I.7**

Schéma du montage de sulfuration (a) et du réacteur utilisés (b)

On ouvre le réacteur et on transvase l'échantillon dans un tube étanche après avoir prélevé une quantité suffisante qu'on presse sur Indium et qu'on introduit dans le spectromètre sans contact avec l'air.

Certains échantillons sulfurés selon cette méthode (LILLE) ont subi des traitements avant (sous  $O_2$ ) ou après sulfuration (sous  $O_2$  ou sous  $H_2$ ).

Pour les traitements sous  $H_2$  après sulfuration, la température est ramenée à celle du traitement sous  $H_2-H_2S$  puis le flux  $H_2S$  est coupé. Après réduction, la descente en température se fait sous  $H_2$  jusqu'à l'ambiante.

Pour les traitements sous  $O_2$  (avant ou après sulfuration), une purge intermédiaire à l'azote d'une durée de 20 mn environ est effectuée.

Certains échantillons sulfurés selon la méthode CFR-C ont été lavés au toluène (GS1-8) et conservés soit dans l'heptane (GS6, 7, 8) soit sous Argon (GS1-5).

Le Tableau I.3 rassemble les différents traitements subis par les catalyseurs étudiés et les conditions de traitement.

ECHANTILLONS (Composition)	SULFURATIONS	AUTRES TRAITEMENTS
GS1	CFR-C CFR-C lavé au toluène (conservé sous Argon) IRC (A2, B, J) IFP LILLE	CFR-C "vieilli" CFR-C vieilli $\oplus$ H <sub>2</sub> (à plusieurs temp.)  LILLE $\oplus$ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $\oplus$ LILLE LILLE $\oplus$ O <sub>2</sub>
GS2	CFR-C CFR-C lavé au toluène (conservé sous Argon)	CFR-C "vieilli" $\oplus$ H <sub>2</sub> (à plusieurs temp.)
GS3	CFR-C CFR-C lavé au toluène (conservé sous Argon) LILLE (conservé sous N <sub>2</sub> )	CFR-C "vieilli" CFR-C "vieilli" $\oplus$ H <sub>2</sub> (à plusieurs temp.)
GS4	CFR-C CFR-C lavé au toluène (conservé sous Argon)	CFR-C "vieilli" CFR-C "vieilli" $\oplus$ H <sub>2</sub> (à plusieurs temp.)
GS5	CFR-C CFR-C lavé au toluène (conservé sous Argon)	CFR-C "vieilli" CFR-C "vieilli" $\oplus$ H <sub>2</sub> (à plusieurs temp.)
GS6	CFR-C lavé au toluène (suspension dans l'heptane)	CFR-C lavé "vieilli" CFR-C lavé "vieilli" $\oplus$ H <sub>2</sub> (à plusieurs temp.)
GS7	CFR-C lavé au toluène (suspension dans l'heptane)	
GS8	CFR-C lavé au toluène (suspension dans l'heptane)	CFR-C lavé "vieilli" CFR-C lavé "vieilli" $\oplus$ H <sub>2</sub> (à plusieurs temp.)
GS 81	IRC - A2	
GS 82	IRC - A2	
GS 83	IRC - A2	
GS 84	IRC - A2	
GS 85	IRC - A2	
GS9	IRC - A2	

Tableau I.3. : Les catalyseurs NiO-WO<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (G.S. 1,2,3...) et leurs traitements

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. DUFRESNE, Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 260, Lille, (1981).
- [2] A. D'HUYSSER, Thèse d'Etat, n° 534, Lille, (1982).
- [3] J. MENDIALDUA, Thèse d'Etat, n° 599, Lille (1983).
- [4] I. LINDAU et W.E. SPICER, J. Electr. Spectr., 3, 409, (1974).
- [5] M. REYNAUD, Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, Lyon, (1979).
- [6] D. BRIGGS, In "Handbook of X-Ray and U.V photoelectron spectroscopy"  
D. BRIGGS (Ed.), Heyden, London, 153, (1977).
- [7] M.F. EBEL, Surf. Interface Anal., 2, 173, (1980).
- [8] J.H. SCOFIELD, J. Electr. Spectr., 8, 129, (1976).
- [9] R.F. REILMAN, A. MSEZANE, S.T. MASON, J. Electr. Spectr., 8, 389, (1978).
- [10] S. KASZTELAN, Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 349, Lille, (1984).
- [11] S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT and  
Y. JACQUIN, Appl. Catal., 7, 91, (1983).
- [12] J.M. STENCEL, L.E. MAKOVSKY, J.R. DIEHL and T.A. SARKUS, J. Ram. Spectrosc.  
15, 282, (1984).
- [13] L. SALVATI Jr., L.E. MAKOVSKY, J.M. STENCEL, F.R. BROWN and D.M. HERCULES,  
J. Phys. Chem., 85, 3700, (1981).
- [14] E. PAYEN, Thèse d'Etat, n° 603, Lille, (1983).
- [15] L. BLANCHARD, Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, n° 1182, Lille, (1984).
- [16] L. BLANCHARD, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE, J. Catal., 98, 229 (1986).
- [17] M. LACROIX, M. VRINAT and M. BREYSSE, Appl. Catal., 21, 73 (1986).

## CHAPITRE II

ETUDE PAR SPX DE SULFURES MIXTES  
Ni-W NON SUPPORTES - INFLUENCE DE TRAITEMENTS  
SOUS H<sub>2</sub> ET DE TESTS CATALYTIQUES

Table des matières

	<u>Pages</u>
II.1 - INTRODUCTION — — — — —	36
II.2 - RESULTATS ET DISCUSSION — — — — —	37
A : <u>Réduction sous H<sub>2</sub></u> : — — — — —	37
II.2.A.1. - Catalyseurs à un seul composant (WS <sub>2</sub> , NiS <sub>x</sub> ) ---	37
II.2.A.2. - Catalyseurs mixtes Ni - W. — — — — —	45
B : <u>Effet des tests catalytiques</u> : — — — — —	57
II.3 - CONCLUSION — — — — —	61
BIBLIOGRAPHIE — — — — —	65

## II.1 - INTRODUCTION

Les catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) à base de molybdène et de tungstène promus par le Nickel ou le Cobalt sont très utilisés en HDS, notamment les systèmes Co-Mo et Ni-Mo [1-9]. Le couple Ni-W a été moins étudié malgré une sélectivité en hydrogénation supérieure à celle des Ni-Mo et une activité HDS équivalente [10].

La phase active de ces catalyseurs serait constituée de feuillets de  $WS_2$  promus par le Nickel (modèles d'intercalation ou de décoration [11-14] que les catalyseurs soient supportés ou non.

Récemment, une étude de catalyseurs mixtes Ni-W non supportés a amené Blanchard [15] à proposer un modèle proche de celui de Farragher et Cossee [13]. Dans ce modèle le nickel est de 2 types : le premier associé aux feuillets de  $WS_2$  dans une phase NiWS analogue à la phase mixte CoMoS décrite par TOPSØE [2-3]. Son énergie de liaison au niveau  $2p_{3/2}$  (obtenue par SPX) est de  $\sim 855$  eV et il est présent dès les faibles concentrations en Nickel. L'autre phase de Nickel est un sulfure massique ( $NiS_x$ ) du même type que celui présent sur le catalyseur au Nickel seul et dont l'énergie de liaison est de l'ordre de  $853.7 (\pm 0.2)$  eV. Ce sulfure de Nickel massique, en très faible quantité pour les teneurs en Ni inférieures à 30%, forme de gros cristallites qui deviennent le support des feuillets  $WS_2$  promus.

Dans ce chapitre, nous étudierons par SPX, certains de ces catalyseurs (série HSP) après traitement réducteur sous  $H_2$  ou après test catalytique (hydrogénation du Biphényle sous pression de  $H_2$  (23 bars)) dans le but de déterminer la stabilité des phases et la labilité du soufre.

Afin de mieux cerner les différents aspects de l'évolution des catalyseurs mixtes, nous avons d'abord analysé les échantillons  $WS_2$  et  $NiS_x$  après réduction sous  $H_2$ .

## II.2 - RESULTATS ET DISCUSSION

### A - REDUCTION SOUS $H_2$ :

#### II.2.A.1 - Catalyseurs à un seul composant : $WS_2$ , $NiS_x$ - r = 1 (LB)

a- L'échantillon  $WS_2$  (M.B.) : Les principaux résultats sont reportés sur le tableau II-1 et la figure II-1(a et b).

La figure II-1 représente les spectres des niveaux  $S_{2p}$  et  $W_{4f, 5p3/2}$  avant et après traitement sous  $H_2$  à différentes températures. L'énergie de liaison  $W_{4f7/2}$  est égale à 33.5 ( $\pm 0.2$ ) eV et on n'observe pas d'évolution dans l'allure des pics. L'état d'oxydation du tungstène n'est donc pas modifié. L'énergie de liaison  $S_{2p}$  vaut 163.2 ( $\pm 0.1$ ) eV et ne varie pas au cours des traitements.

#### Remarque :

En général les énergies de liaison sont calculées en supposant que le carbone, présent sur l'échantillon et dont une grande partie provient d'une contamination "in situ" (l'huile des pompes à diffusion), est situé à 285 eV (niveau  $C_{1s}$ ). Ceci ne peut se justifier que si ce carbone a toujours la même origine et qu'il ne réagisse pas chimiquement avec le substrat. Compte tenu de la reproductibilité des résultats en général, cette référence apparaît acceptable. Cependant, pour lever toute incertitude concernant ce choix, nous avons fait apparaître dans les résultats les différences d'énergie entre les niveaux  $S_{2p}$  et  $W_{4f7/2}$  d'une part et  $Ni_{2p3/2}$  et  $S_{2p}$  d'autre part. Par ailleurs, pour tous les échantillons analysés, nous avons toujours détecté de l'oxygène ( $E_L(O_{1s}) \approx 532$  eV) même quand il n'y a pas de sulfate sur l'échantillon. Cet oxygène provient également d'une contamination "in situ".

L'écart entre les énergies de liaison des niveaux ( $W_{4f7/2} - S_{2p3/2}$ ) égal à  $129.5 \pm 0.1$  eV est caractéristique de  $WS_2$  [14,16]. Dans certains cas, les énergies de liaison du tungstène et du soufre s'écartent légèrement de leurs valeurs (400°C - 2h, 400°C - 24h, 500°C - 2h) mais la séparation  $\{E_L(S_{2p3/2}) - E_L(W_{4f7/2})\}$  restant la même ( $129.5 \pm 0.1$  eV), il s'agit d'un effet de charge qui fait déplacer les pics dans le même sens. Dans le cas du traitement à 500°C - 2h, on n'a pas pu déterminer les énergies de liaison, puisque le pic de référence (le niveau  $C_{1s}$  du carbone de contamination) est très faible.

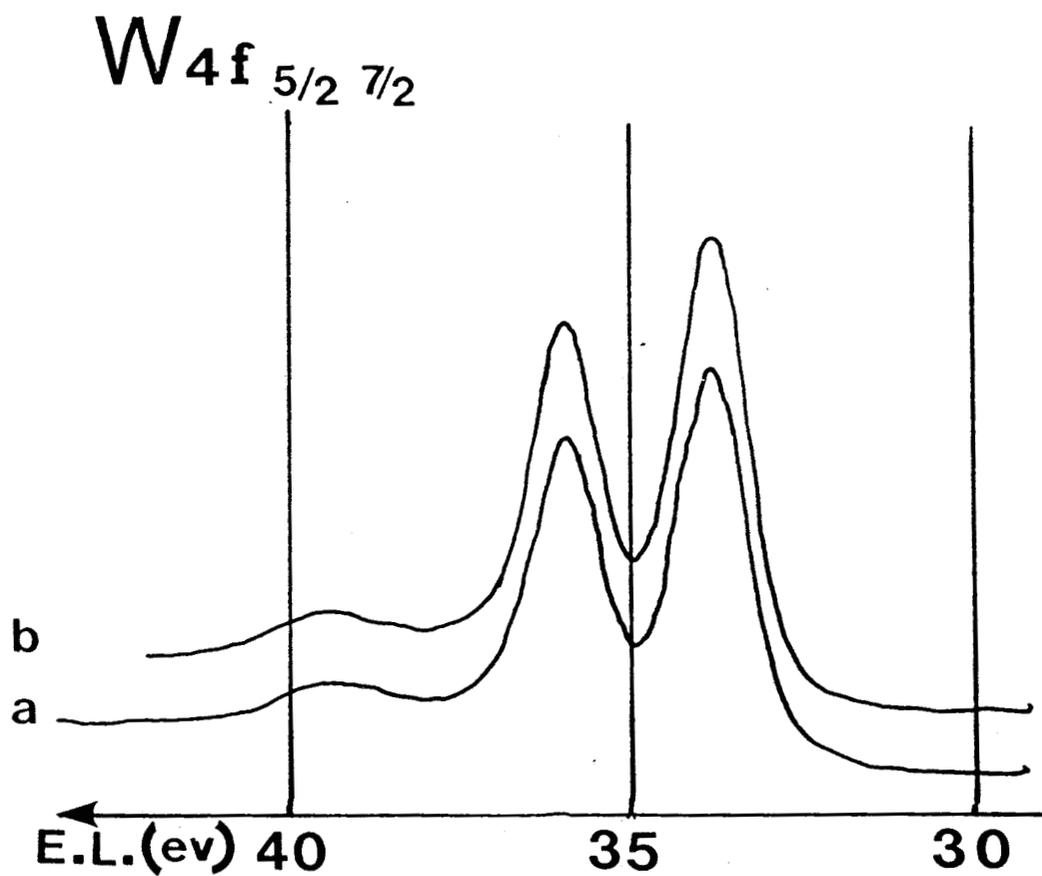
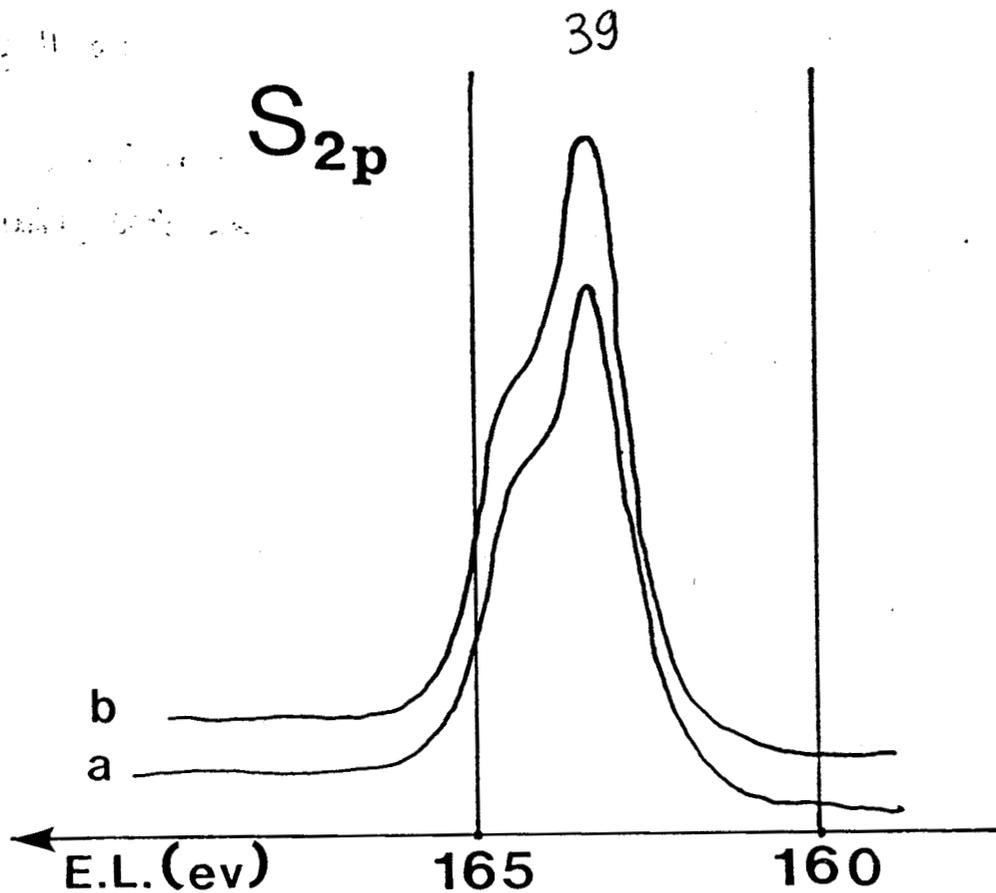
Traitement	E. liaison (eV)		$\Delta(W_{4f7/2} - S_{2p})$ (eV)	$I(S_{2p}) / I(W_{4f})$	$\left( \frac{nS}{nW} \right)_{SP2}$
	$W_{4f7/2}$	$S_{2p}$			
sans traitement	33,6	163,2 (2,1)	129,6	0,31	2,21
H <sub>2</sub> - 2h - 100°C	33,5	163,1 (2,1)	129,6	0,32	2,28
H <sub>2</sub> - 2h - 200°C	33,7	163,3 (2,1)	129,6	0,30	2,14
H <sub>2</sub> - 2h - 300°C	33,7	163,3 (2,0)	129,6	0,29	2,07
H <sub>2</sub> - 2h - 400°C	33,3	162,7 (2,0)	129,4	0,30	2,14
H <sub>2</sub> - 2h - 500°C	(a) ?	? (2,1)	129,5	0,30	2,14
H <sub>2</sub> - 24h - 400°C(b)	(a) 34,0(?)	163,6 ? (2,1)	129,6	0,32	2,28



TABLEAU II-1 : Evolution des énergies de liaison des niveaux  $W_{4f7/2}$  et  $S_{2p}$  et de la stœchiométrie  $(nS/nW)_{SPX}$  pour  $WS_2$  (M.B.) au cours des traitements sous H<sub>2</sub>.

(a) Le carbone est trop faible ; il est donc difficile de déduire les énergies de liaison

(b) Nouveau dépôt



**FIGURE II.1** : Evolution des spectres S.P.X. aux niveaux  $W_{4f}$  et  $S_{2p}$  sous  $H_2$ .  
Echantillon  $WS_2$  (M.B.).

a) sans traitement

b) après  $H_2$ -500°C-2h

Ceci donne la limite d'utilisation du niveau Cls du carbone de contamination comme référence des énergies de lision. Notons enfin qu'on ne détecte pas de trace de sulfate ( $E_L(S_{2p}) \sim 169$  eV).

Le rapport des intensités SPX  $\left( \frac{IS_{2p}}{IW_{4f, 5p3/2}} \right)_{SPX}$  est égal à  $0.30 \pm 0.02$

quelque soit le traitement subi par l'échantillon. On en déduit une stoechiométrie ( $nS/nW$ )<sub>SPX</sub> égale à  $2.2 \pm 0.1$ . Il existe donc un léger excès de soufre. Cette stoechiométrie est, compte tenu de la précision des mesures SPX, constante quel que soit le traitement jusqu'à 500°C. En outre, du fait que l'allure des spectres reste similaire au cours de la réduction et que l'écart  $\{E_L(S_{2p_{3/2}}) - E_L(W_{4f_{7/2}})\}$  reste constant, on peut conclure que  $WS_2$  est stable, sous un flux d'hydrogène à pression atmosphérique, jusqu'à 500°C.

b- L'échantillon NiS<sub>x</sub> (L.B.):

Le tableau II.2 et la figure II.2 (a et b) rassemblent les principaux résultats. L'échantillon "fraichement préparé" présente un pic de Nickel à 853.5 eV attribuable à un sulfure de Nickel massique du type NiS<sub>x</sub> (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> et/ou NiS) [1].

Sur la figure II.2 représentant les spectres S<sub>2p</sub> et Ni<sub>2p3/2</sub>, l'échantillon "vieilli" (conservation sous N<sub>2</sub>) a subi une certaine oxydation qui se traduit par une sulfatation dont les conséquences sont l'apparition d'un pic supplémentaire à 169 eV (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) au niveau S<sub>2p</sub> et un autre au niveau Ni<sub>2p3/2</sub> vers 856.4 (± 0.2) eV. A ce pic Ni<sub>2p3/2</sub> correspond une structure satellite vers 861.5 eV absente dans le cas de l'échantillon fraîchement préparé [1]. Bien que la sulfatation semble être superficielle, puisque le pic de la phase sulfure est toujours détecté, le traitement réducteur ne modifie en rien l'allure des spectres jusqu'à 500°C, température à laquelle la forme sulfate disparaît.

L'intensité relative de la phase sulfure augmente après traitement sous H<sub>2</sub>, mais la phase oxydée reste présente même après un traitement de 24 heures. Après le traitement à 400°C (2 heures), on observe un déplacement de la raie à 856.4 vers 856.1 eV puis vers 855.8 eV ce qui peut être dû à une modification de cette phase oxydée ((NiSO<sub>4</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>... [17]). Cette oxydation est probablement due à la présence de traces d'eau et d'oxygène dans le gaz inerte (N<sub>2</sub>). Notons qu'une telle structure était déjà visible sur le spectre de l'échantillon "fraichement préparé". L'écart {E<sub>L</sub>(Ni<sub>2p3/2</sub>) - E<sub>L</sub>(S<sub>2p</sub>)} égal à 691.2 (± 0.1) eV quand la réduction est peu poussée (T ≤ 300°C) devient égal à 690.6 eV pour des températures au delà de 400°C. Puisque les énergies de liaison des niveaux Ni<sub>2p3/2</sub> et S<sub>2p</sub> passent respectivement de 853.7 et 162.4 à 853.3 et 162.8 eV, la nature de la phase sulfurée semble être différente après réduction à haute température.

Traitement	Energie de liaison (eV)				Ecart $S_{2p} - Ni_{2p3/2}$ (eV)	I ( $S_{2p}$ ) total I ( $Ni_{2p}$ ) total	Stœchiométrie (nS/nNi) SPX (a)
	$S_{2p}$	$Ni_{2p3/2}$					
ans traite- nt eilli"	169.0 (~ 31%)	162.3 (~69%)	856.4	853.5	691.2	0.57	1.53
0°C - 2h	169.0 (~ 18%)	162.6 (~ 82%)	856.3	853.7	691.3	0.52	1.41
0°C - 2h	169.1 (~22%)	162.5 (~78%)	856.4	853.6	691.1	0.56	1.51
0°C - 2h	169.6 (~ 17%)	162.5<2.6> (~83%)	856.6	853.7	691.2	0.60	1.63
0°C - 2h	169.9 (~ 9%)	162.9<2.4> (~91%)	856.1	853.5	690.6	0.38	1.02
0°C - 2h	-	162.8<2.4> (100%)	855.8	853.4	690.6	0.23	0.62
0°C - 24h	-	162.7<2.5>	855.9	853.3	690.6	0.28	0.76

is" frai- ement prépa-	-	162.3<2.2>	?	853.7	691.4	$\left\{ \begin{array}{l} 0.50 \\ 0.87 \end{array} \right.$	1.35
							2.35 (b)

èse BLANCHARD  
]).



) Détail du calcul donné dans le chapitre I.

) sulfuration à 500°C

TABLEAU II.2 : Evolution des énergies de liaison des niveaux

$S_{2p}$  et  $Ni_{2p3/2}$  et de la stœchiométrie  $(nS/nNi)_{XPS}$

pour  $NiS_x$  ( $r = 1, L.B.$ ) au cours des traitements sous  $H_2$ .

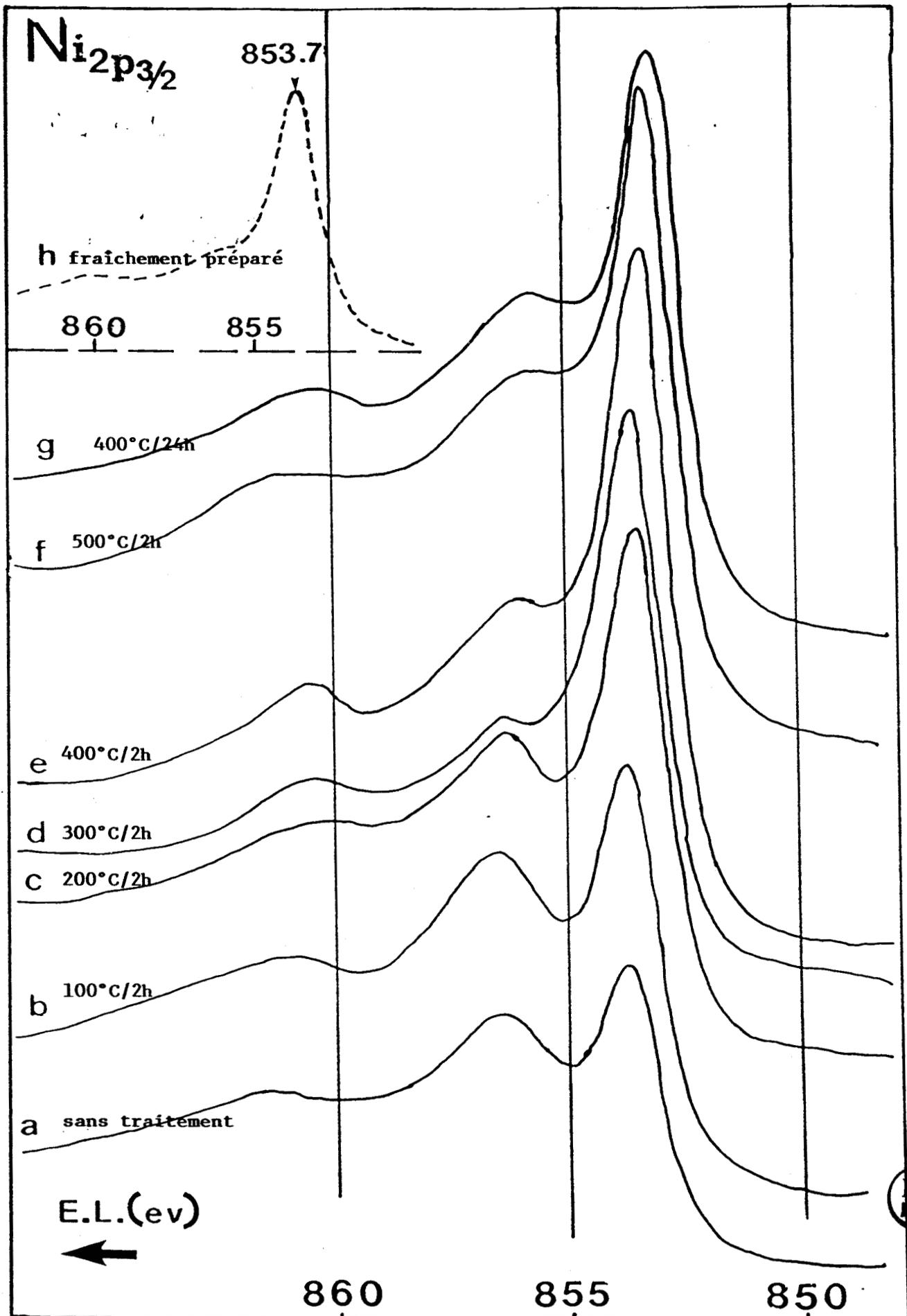
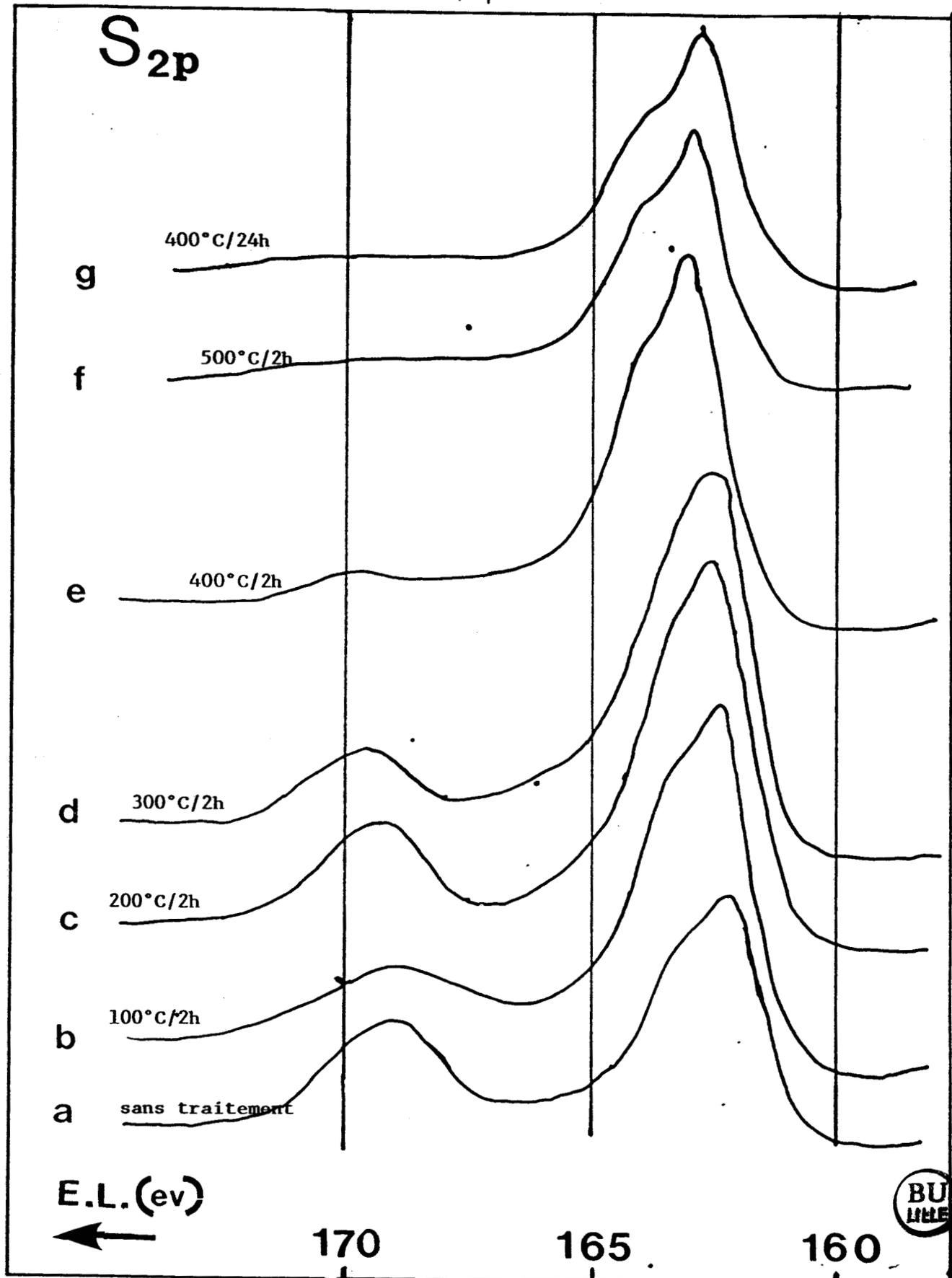


FIGURE II.2a : Evolution des spectres S.P.X. au niveau Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> sous H<sub>2</sub> -  
Echantillon NiS<sub>x</sub> (L.B.)



**FIGURE II.2β** : Evolution des spectres S.P.X. au niveau S<sub>2p</sub> sous H<sub>2</sub> -  
Echantillon NiS<sub>x</sub> (L.B.)

La stoechiométrie  $(nS/nNi)_{SPX}$  de l'échantillon "vieilli" égale à 1.53, indique, comme celle de l'échantillon "fraichement préparé" (1.35), un excès de soufre par rapport à une composition  $NiS + Ni_3S_2$ . Par R.X., il a été montré [15] que la phase  $NiS_2$  n'est pas détectée et que les seules phases existant sont  $NiS$  et  $Ni_3S_2$ . Par conséquent, l'excès de soufre indique une inhomogénéité dans la constitution de ce composé. Si  $H_2S$  absorbé était à l'origine de cet excès, il serait facilement parti sous vide (analyse SPX) ou après traitement sous  $H_2$ .

La présence de sulfate à la surface du catalyseur "vieilli" nous amène à penser qu'il y a probablement formation d'une couche mince de sulfate de Nickel qui peut cacher en partie la phase  $NiS_x$  du fait de la différence entre les libres parcours moyens des photoélectrons provenant du soufre et du Nickel [18].

La stoechiométrie  $(nS/nNi)_{SPX}$  reste constante lors des traitements successifs jusqu'à 300°C, mais passe à 0.62 après réduction à 500°C. Cette valeur est compatible avec la présence de la phase  $Ni_3S_2$ . 853.3 eV et 162.7 eV seraient donc les énergies de liaison des niveaux  $Ni_{2p3/2}$  et  $S_{2p}$  caractéristiques de cette phase. La relative évolution des niveaux  $Ni_{2p3/2}$  et  $S_{2p}$  durant la réduction semble indiquer que la phase  $NiS_{1+x}$  présente initialement à la surface du catalyseur est plus ionique que  $Ni_3S_2$ . Le passage de cette phase à une structure  $Ni_3S_2$  commence à s'effectuer dès le traitement à 400°C puisque la stoechiométrie passe alors de 1.63 à 1.02 et les énergies de liaison évoluent vers les valeurs 853.3 et 162.7 eV.

#### II.2.A.2. - Catalyseurs mixtes Ni - W

a- L'échantillon NiW - 0.17 (L.B.) : ( $r < 0.35$  [15]) Sur l'échantillon "fraichement préparé", on peut distinguer deux espèces de Nickel différentes. L'une, dont l'énergie de liaison est de 854 eV, attribuable à la phase sulfure  $NiS_x$  et l'autre serait celle de la phase mixte NiWS dans laquelle le Nickel est en interaction avec les feuillettes de  $WS_2$  et probablement localisée sur les bords [1].

Ce catalyseur s'est sulfaté pendant sa conservation (vieillesse) comme c'était le cas pour le sulfure de Nickel pur ( $NiS_x - 1$  (L.B.)). Cette sulfa-

traitement	S <sub>2p</sub>	Ni <sub>2p3/2</sub>	W <sub>4f7/2</sub>	τ <sub>S</sub> (W)	$\frac{nNi}{nNi + nW}$ SPX	$\frac{nNi}{nS}$ SPX	$\frac{nW}{nS}$ SPX	$\frac{nS}{nNi + nW}$ SPX	$\frac{nS}{nNi + nW}$ (a)
fraichement préparé (thèse L. Blanchard)	162.9 < 2.2 >	~855.0 - ~854.0	33.2	0.217	0.115	0.40	1.93		
sans traitement	169.6 - 162.9 < 2.3 > (24%) (76%)	857.2 - 854.1	33.4	58%	0.20	0.12	0.46	1.72	
H <sub>2</sub> - 200°C - 2h	169.6 - 162.8 < 2.3 > (28%) (72%)	857.4 - 854.0	33.3	64%	0.225	0.11	0.37	2.07	
H <sub>2</sub> - 200°C - 2h	169.9 - 163.0 < 2.3 > (19%) (81%)	857.8 - 854.0	33.5	58%	0.235	0.15	0.47	1.61	
H <sub>2</sub> - 300°C - 2h	169.9 - 162.8 < 2.4 > (11%) (89%)	857.5 - 853.6	33.3	53%	0.275	0.195	0.50	1.44	
H <sub>2</sub> - 400°C - 2h	- 162.8 < 2.4 > (100%)	- 853.6	33.3	61%	0.285	0.22	0.54	1.31	
H <sub>2</sub> - 500°C - 2h	- 163.0 < 2.2 >	- 853.8	33.5	84%	0.205	0.145	0.54	1.46	
H <sub>2</sub> * - 400°C - 24h	- 162.8 < 2.4 >	- 853.7	33.4	70%	0.175	0.13	0.60	1.37	
H <sub>2</sub> - 500°C - 24h	- 163.1 < 2.4 >	- 853.9	33.5	91%	0.11	0.07	0.55	1.61	

\* nouveau dépôt

(a) théoriquement, ce rapport serait respectivement égal à 1.77 - 1.83 ou 1.92 si l'on considérait un mélange homogène de



TABLEAU II.3 : Evolution des énergies de liaison des niveaux S<sub>2p3/2</sub> et W<sub>4f7/2</sub>, du taux de sulfuration du tungstène (τ<sub>S</sub> (W)) et des stoechiométries (n/SnNi + nW) SPX et (nNi/nNi + nW) SPX pour NiW - 0,17 (L.B.) au cours des traitements sous H<sub>2</sub>.



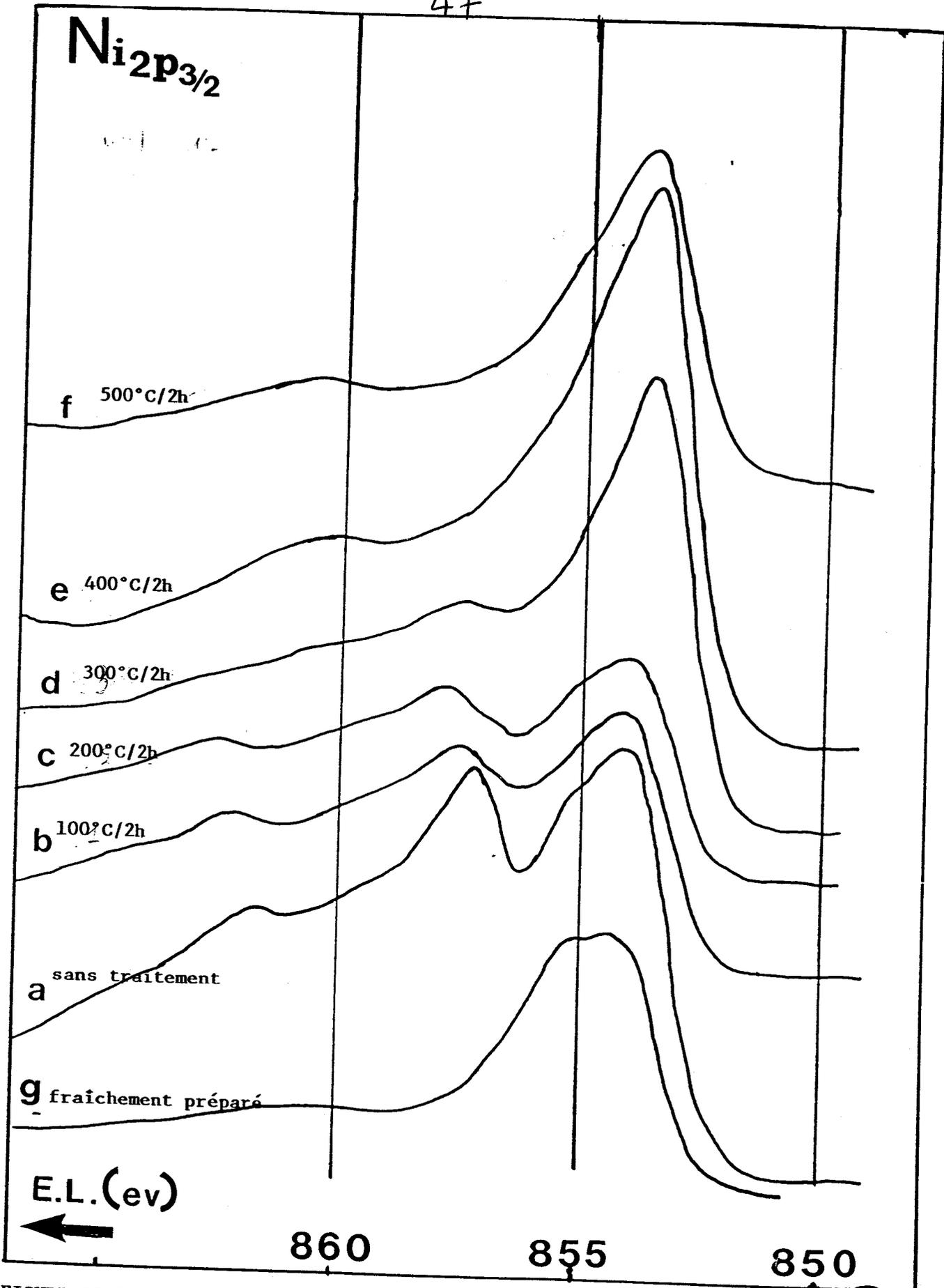


FIGURE II.3 : Evolution des spectres S.P.X. au niveau Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> sous H<sub>2</sub> - Echantillon NiW-0,17 (L.B.).



tation affecte également le tungstène. Le catalyseur reste sulfaté même après traitement sous  $H_2$  à  $300^\circ C$  (2 heures). A  $400^\circ C$ , le pic du soufre correspondant à  $SO_4^{2-}$  disparaît et le Nickel ne présente plus de phase sulfatée (Fig. II.3 et tableau II.3). Les traitements réducteurs successifs transforment le tungstène oxydé en  $WS_2$  probablement par l'action de  $H_2S$  formé "in situ" par la réaction de  $H_2$  avec le soufre excédentaire (Fig. II.4).

La sulfatation n'a pas considérablement changé la structure sauf la transformation probable du Nickel de la phase mixte NiWS en Nickel sulfaté puisque apparemment l'espèce  $NiS_x$  semble ne pas avoir évolué au cours du vieillissement. La réduction à  $300^\circ C$  (2 heures) qui enlève la plus grande partie du Nickel sous forme de  $NiSO_4$ , fait disparaître le pic à 855 eV (Ni dans NiWS). Le spectre du Nickel au niveau  $2p_{3/2}$  devient semblable à celui observé pour l'échantillon  $NiS_x - 1$  (L.B.) après des traitements plus sévères ( $400^\circ C - 2h$ ) : c'est la phase massique  $NiS_x$  ( $E_L \sim 853.7$  eV) qui devient prépondérante. Conformément au modèle proposé par Blanchard et al. [1], cet échantillon ne devrait pas présenter une phase de Nickel massique aussi importante (puisque'il ne contient que 17% de Ni) mais ce problème est lié plutôt à la préparation qu'à la réduction sous  $H_2$ .

L'écart  $\{E_L(W_{4f_{7/2}}) - E_L(S_{2p})\}$  égal à 129.5 ( $\pm 0.1$ ) eV, caractéristique de  $WS_2$ , ne varie pas avec le traitement. Par contre, l'écart  $\{E_L(Ni_{2p_{3/2}}) - E_L(S_{2p})\}$  passe de 691.2 à  $\sim 690.8$  eV dès  $300^\circ C$ . C'est à cette température que la stœchiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  qui était relativement stable (et élevée), chute comme pour l'échantillon  $NiS_x - 1$  (L.B.). L'interprétation de cette évolution est la même que celle retenue pour  $NiS_x$  : formation d'une nouvelle phase de sulfure de Nickel probablement  $Ni_3S_2$ . Cependant, puisque ce changement, coïncide avec l'élimination de la phase sulfate, on peut l'attribuer à la disparition de celle-ci.

La stœchiométrie  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$  égale à 0.20 initialement, retrouve celle de l'échantillon "fraichement préparé" après un traitement à  $100^\circ C$  sous  $H_2$  mais elle augmente au cours des traitements jusqu'à  $400^\circ C - 2$  heures (0.285) pour chuter jusqu'à 0.11 après réduction à  $500^\circ C$  pendant 24 heures. Le traitement

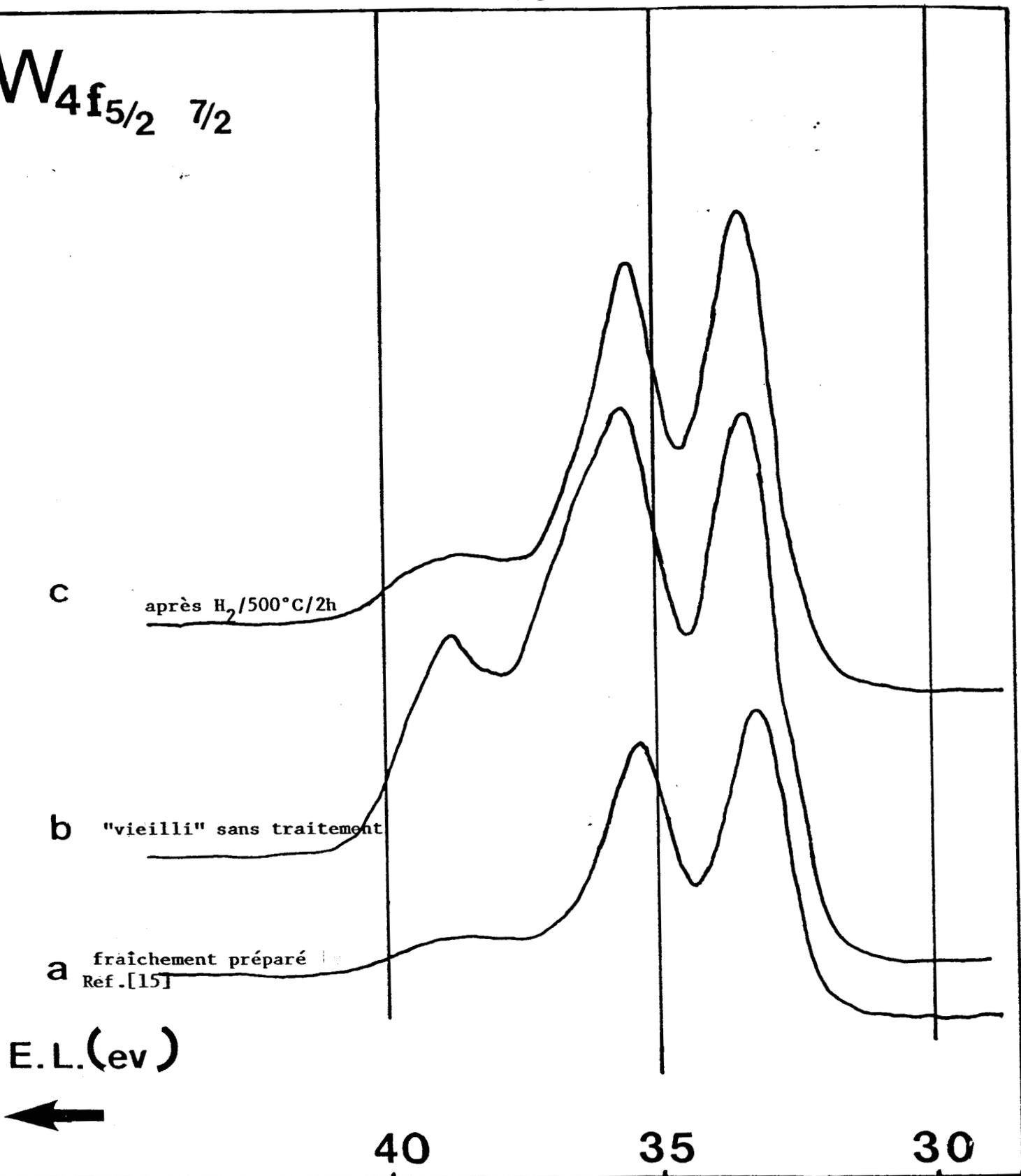
$W_{4f_{5/2}} \quad 7/2$ 


FIGURE II.4 : Transformation du tungstène oxydé en WS<sub>2</sub> (NiW-0,17) lors du traitement sous H<sub>2</sub>

à 100°C - 2h serait une restauration de l'état initial, alors que la réduction à 500°C, causerait l'effrondement de la structure, comme cela a été le cas d'autres catalyseurs massiques étudiés par L. Blanchard[15] où, après une sulfuration à 500°C, la stoechiométrie Ni/W passe de 1 atome de Nickel pour 2 atomes de tungstène à un rapport de 1 à 4.

Remarque : Le vieillissement, en plus de la sulfatation du Nickel et du tungstène, fait baisser légèrement la stoechiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  ainsi que la composition superficielle  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$ . Il semble que le traitement réducteur à 100°C permet de retrouver les valeurs initiales de l'échantillon "fraichement préparé". Ce traitement nettoierait ou standardiserait la surface des échantillons.

b - Les échantillons NiW - 0.6(M.B.) et NiW - 0.67 (L.B.)

NiW - 0.6 (M.B.) : Les principaux résultats sont reportés sur le tableau II.4 et les figures II.5 et II.6. Sur la figure II.5, le bruit de fond a été reporté afin de montrer que la position d'un épaulement n'est pas toujours très précise.

Pour cet échantillon aussi, l'énergie de liaison  $W_{4f_{7/2}}$  égale à 32.2 ( $\pm 0.2$ ) eV et caractéristique d'un tungstène sulfuré(W(IV)), ne varie pas au cours du traitement réducteur.

Le soufre dont l'énergie de liaison au niveau 2p vaut 162.7 ( $\pm 0.2$ ) eV, ne présente pas de traces de sulfate et n'évolue pas lors des réductions successives. L'absence de sulfatation peut être due soit à une meilleure stabilité de ce catalyseur ou seulement à un meilleur conditionnement. L'écart  $\{E_L(S_{2p}) - E_L(W_{4f_{7/2}})\}$  reste constant ((129.5  $\pm$  0.1) eV).

Contrairement aux autres échantillons étudiés, c'est l'espèce du Nickel mixte de la phase Ni-W-S ( $E_L \sim 855$  eV) qui domine initialement ; l'espèce  $NiS_x$  se manifeste sous forme d'un épaulement à 854.1 eV sur le spectre du niveau  $Ni_{2p_{3/2}}$  (Fig. II.5).

traitement	S <sub>2p</sub> (a) (c)	Ni <sub>2p3/2</sub> (b)	W <sub>4f7/2</sub> (c)	τ <sub>S</sub> (W)	$\left[ \frac{nNi}{nNi+nW} \right]_{SPX}$	$\left[ \frac{nNi}{nS} \right]_{SPX}$	$\left[ \frac{nW}{nS} \right]_{SPX}$	$\left[ \frac{nS}{nNi+nW} \right]_{SPX}$
sans trait <sup>t</sup>	162.7<2.4>	~855.2 - 854.1	33.1	74%	0.27	0.165	0.44	1.66
H <sub>2</sub> -100°C-2h	162.7<2.4>	~854.7 - 853.5	33.2	77.5%	0.28	0.17	0.43	1.67
H <sub>2</sub> -200°C-2h	162.7<2.3>	~855.1 - 854.0	33.2	73.5%	0.28	0.165	0.41	1.74
H <sub>2</sub> -300°C-2h	162.6<2.4>	~855.3 - 854	33.0	72.5%	0.305	0.18	0.40	1.735
H <sub>2</sub> -400°C-2h	162.5<2.4>	~853.6	33.0	76.5%	0.31	0.18	0.395	1.74
H <sub>2</sub> -500°C-6h30	162.9<2.2>	~854.3	33.4	81%	0.26	0.17	0.47	1.55
*H <sub>2</sub> -500°C-24h	162.9<2.0>	~853.9	33.3	84%	0.19	0.11	0.47	1.72
** après test catalyt. (IRC)	163.1<2.0>	~855 2~854.0	33.7	82%	0.22	0.125	0.43	1.81

\* \*\* : nouveaux dépôts

(a) pas (ou ε) de sulfate détecté

(b) pour l'évolution de la raie Ni<sub>2p3/2</sub>, voir la figure II.5

(c) l'écart W<sub>4f7/2</sub> - S<sub>2p</sub> est constant quelque soit le traitement (129.4 - 129.6 eV)

TABLEAU II.4. Evolution des énergies de liaison des principaux pics (S<sub>2p</sub>, Ni<sub>2p3/2</sub>, W<sub>4f7/2</sub>), du taux de sulfuration du tungstène (τ<sub>S</sub>(W)) et des stoechiométries (nNi/nNi + nW)<sub>SPX</sub> et (nS/nNi + nW)<sub>SPX</sub> pour NiW-0.6 (M.B.)



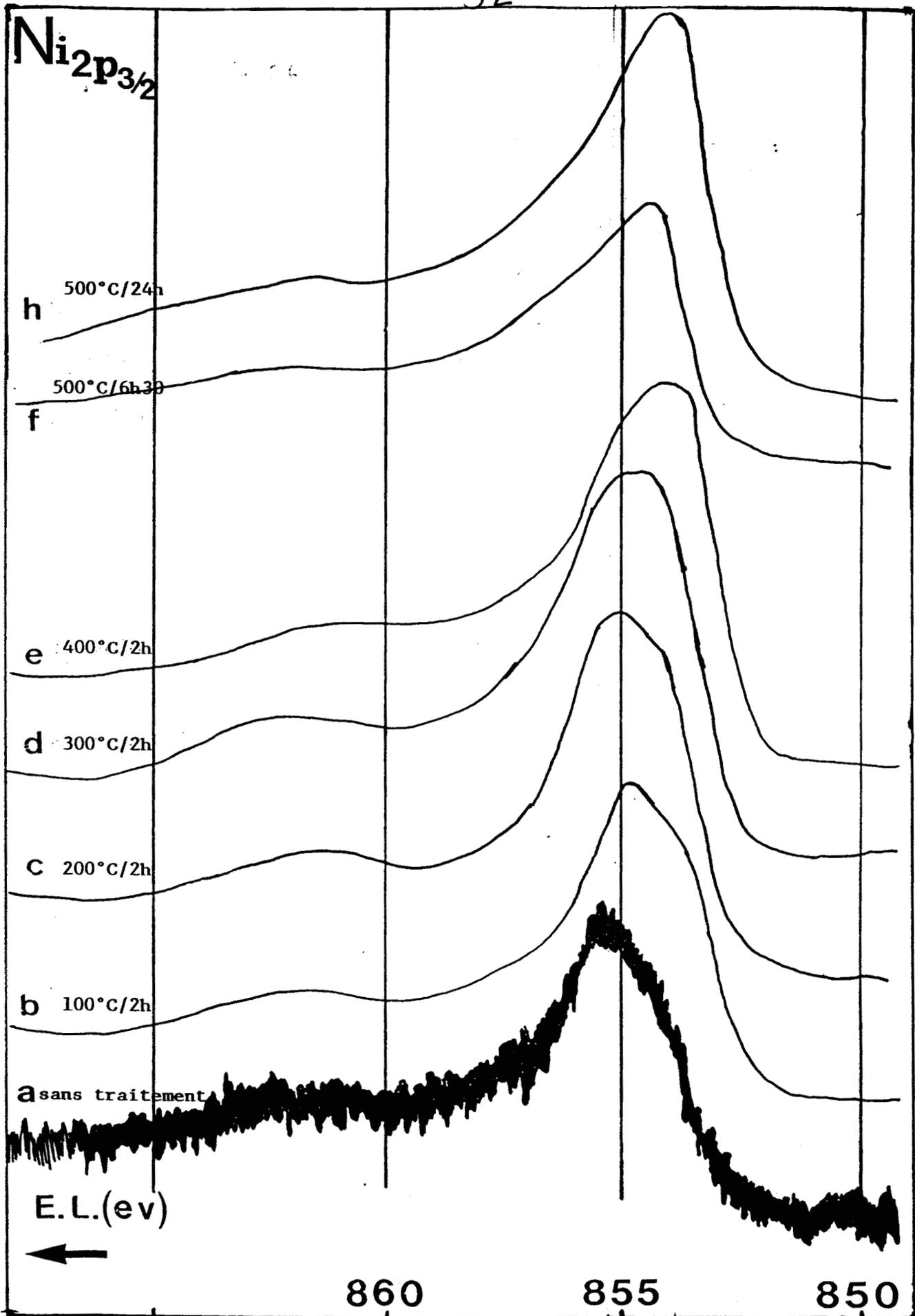


FIGURE II.5. : Evolution des spectres S.P.X. au niveau Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> sous H<sub>2</sub> -  
Echantillon NiW-0,6 (M.B.)

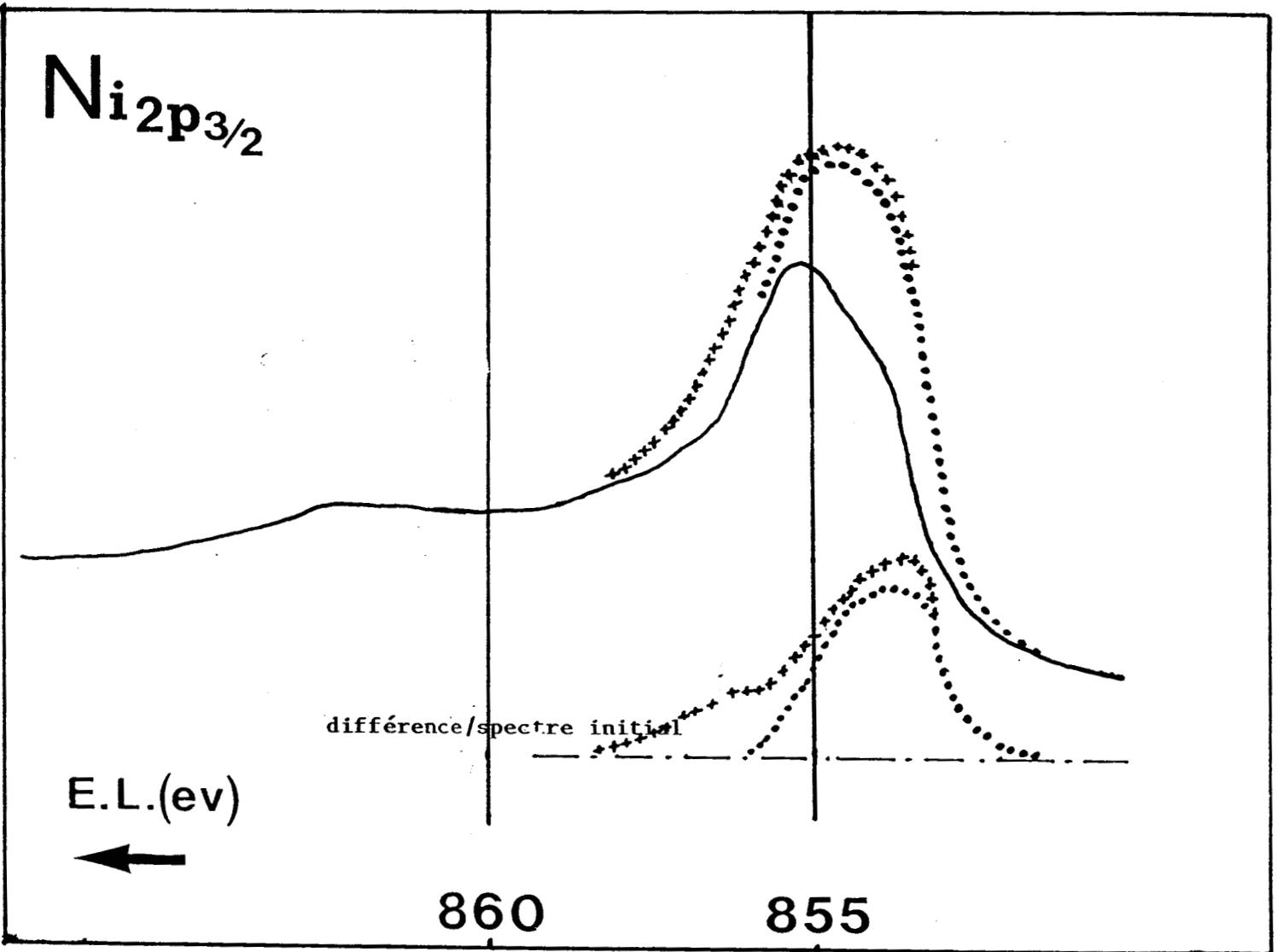


FIGURE II.6 : Illustration de la transformation de  $\text{NiS}_y$  (Ni-W-S) en  $\text{NiS}_x$  -  
Echantillon NiW-0,6 (M.B.)



- sans traitement
- ...  $\text{H}_2$ -200°C-2h
- +++  $\text{H}_2$ -300°C-2h

Conformément au modèle de Blanchard [ 1 ], cette configuration est la preuve de l'empilement des feuillets  $WS_2$  qui masquent les cristallites  $NiS_x$  sur lesquels ils se forment.

La structure semble ne pas évoluer jusqu'à  $300^\circ C$  et les deux espèces coexistent avec une prédominance de la phase mixte  $NiWS$ . Au-delà de  $300^\circ C$ , le traitement réducteur semble transformer le Nickel de surface en  $NiS_x$ . Sur la figure II.5, on voit très bien l'évolution des spectres jusqu'à ce que la phase  $NiS_x$  domine ( $500^\circ C - 6h 30$ ).

La stoechiométrie soufre/métaux, égale à  $1.70 \pm 0.04$ , varie peu sauf pour l'échantillon réduit à  $500^\circ C$  pendant 6 h 30. Cette valeur correspond à la présence de 1 atome de W pour 0.4 atome de Ni et 2.4 atomes de soufre (puisque'on a un atome de Ni pour 2.5 atomes de W d'après la stoechiométrie initiale). Après le traitement à  $500^\circ C$  (6 h 30), la stoechiométrie change et l'on a 2.2 atomes de soufre pour chaque atome de W.

La stoechiométrie de surface  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$ , calculée à partir des mesures SPX, est très inférieure à la valeur nominale (0.60) mais reste pratiquement constante au cours du traitement sous  $H_2$ . Ceci implique que les cristallites  $NiS_x$ , qui constituent un support pour la phase mixte  $NiWS$ , ont une taille moyenne supérieure au libre parcours moyen des photoélectrons provenant des particules de Nickel et que la structure du catalyseur est relativement stable, compte tenu du fait que la SPX donne une mesure moyenne sur plusieurs couches atomiques.

NiW - 0.67 (L.B.) : On peut noter un certain nombre de différences par rapport à l'échantillon précédent (NiW - 0.6 (M.B.)) de composition voisine :

- Peu de Nickel à 855 eV est présent à la surface de ce catalyseur. Cette préparation n'est pas la meilleure pour obtenir une grande proportion de  $NiWS$  en surface (Fig. II.7)

- Contrairement à l'échantillon précédent, la composition superficielle  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$ , bien qu'inférieure à la composition nominale, en est plus

55

Traitement	S <sub>2p</sub>	Ni <sub>2p3/2</sub>	W <sub>4f7/2</sub>	τ <sub>S</sub> (W)	$\left( \frac{nNi}{nNi+nW} \right)_{SPX}$	$\left( \frac{nNi}{nS} \right)_{SPX}$	$\left( \frac{nW}{nS} \right)_{SPX}$	$\left( \frac{nS}{nNi+nW} \right)$
"fraichement préparé"	162.8<2.3>	854.0	33.4		0.53	0.327	0.28	1.68
"Vieilli" sans traitement	162.5<2.3> pas de sulfatation	853.6	33.1	82%	0.507	0.266	0.25	1.94
H <sub>2</sub> - 100°C - 2h	162.8<2.4>	854.1	33.3	72%	0.509	0.286	0.268	1.80
H <sub>2</sub> - 200°C - 2h	162.6<2.4>	853.6	33.2	76.5%	0.577	0.34	0.243	1.71
H <sub>2</sub> - 300°C - 2h	162.8<2.3>	853.5	33.1	72.0%	0.582	0.38	0.268	1.53
H <sub>2</sub> - 400°C - 2h	162.7<2.3>	853.5	33.1	83%	0.584	0.429	0.297	1.38
H <sub>2</sub> - 500°C - 2h	162.7<2.1>	853.3	33.1	84%	0.402	0.277	0.40	1.48
H <sub>2</sub> - 400°C - 24h	162.8<2.2>	853.3	33.3	78%	0.454	0.290	0.34	1.59
H <sub>2</sub> - 500°C - 24h	162.6<2.0>	853.5	33.3	87%	0.375	0.294	0.476	1.30
** Après test catalytique	169.6 (v8%) 162.9<2.2> (92%)	856.8-853.7	33.3	85%	0.453	0.264	0.309	1.74

\*, \*\* : Nouveau dépôt

TABLEAU II.5 : Evolution des énergies de liaison des niveaux S<sub>2p</sub>, Ni<sub>2p3/2</sub> et W<sub>4f7/2</sub>, du taux de sulfuration du tungstène et des stoechiométries (nNi/nNi+nW)<sub>SPX</sub> et (nS/nNi/nNi+nW)<sub>SPX</sub> au cours des traitements sous H<sub>2</sub> pour NiW - 0,67 (L.B.)



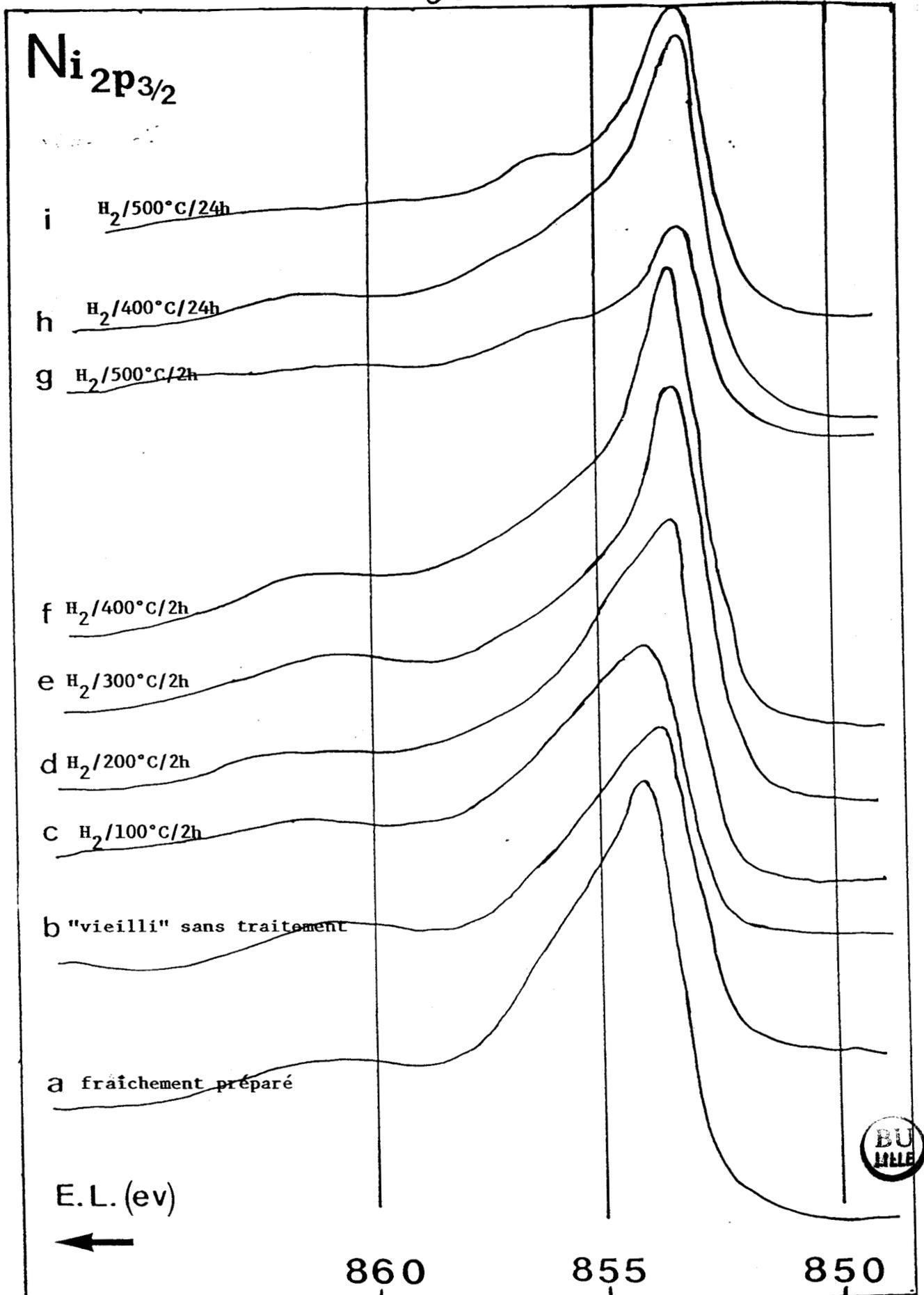


FIGURE II.7 : Evolution des spectres S.P.X. au niveau Ni<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> sous H<sub>2</sub> -  
Echantillon NiW-0.67 (L.B.)

proche (Tableau II.5). La taille des cristallites doit être différente entre les deux préparations.

L'énergie de liaison du tungstène est de  $33.2 (\pm 0.1)$  eV, celle du soufre  $S_{2p}$  vaut  $162.7 (\pm 0.1)$  eV et l'écart qui en résulte ( $129.5 \pm 0.1$  eV), similaire à celui de  $WS_2$ , reste stable.

L'énergie de liaison du Nickel reste stable jusqu'à  $400^\circ C - 2$  h ( $853.8 \pm 0.2$  eV). Au-delà, elle devient égale à  $853,3$  eV mais l'écart  $\{E_L (Ni_{2p_{3/2}}) - E_L (S_{2p})\}$  reste comparable à celui observé sur l'échantillon  $NiS_x$  (sans tungstène).

La stœchiométrie  $(nS/nNi+nW)_{SPX}$  compatible avec la présence d'une phase " $NiS_{1+x} + WS_2$ ", chute après un traitement réducteur à  $400^\circ C$  (2h) et se rapproche d'une stœchiométrie " $NiS + WS_2$ ".

La stœchiométrie  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$  proche de la valeur nominale ( $r = 0.67$ ), chute aussi après le traitement à  $500^\circ C$ . Ceci peut-être dû soit à une migration du Nickel de la phase mixte  $NiWS$  vers les cristallites de  $NiS_x$  ou à l'effondrement de la structure du catalyseur.

## B - EFFET DES TESTS CATALYTIQUES :

Les tests d'hydrogénation du biphényle ont été effectués avec les catalyseurs  $NiW 0.6$  (M.B.),  $NiW - 0.33$  (L.B.) et  $NiW - 0.67$  (L.B.) à  $400^\circ C$  sous pression d'hydrogène.

Les résultats SPX sont rassemblés sur le tableau II.6 et la figure II.8.

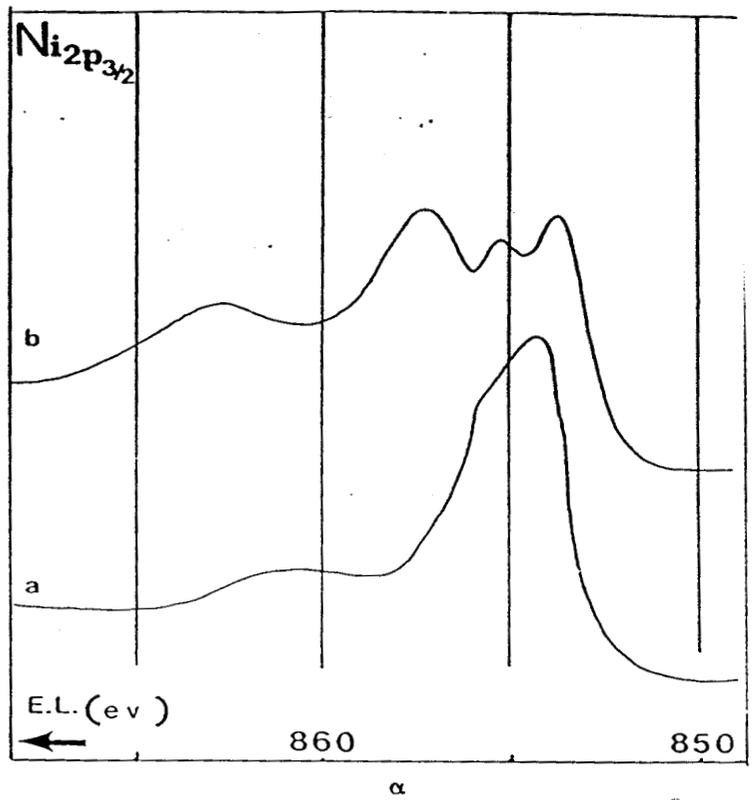
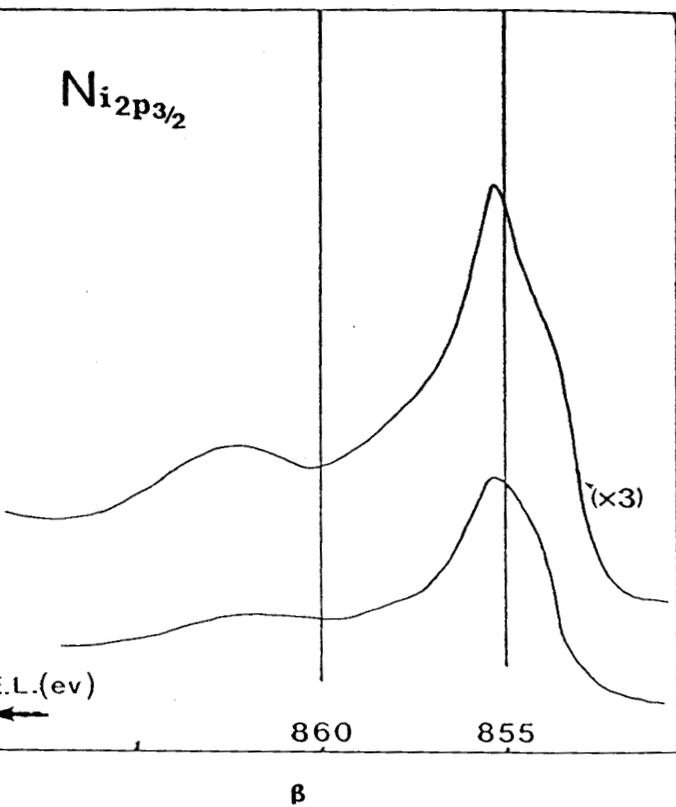
Pour l'échantillon  $NiW - 0.33$  (L.B.) "vieilli", la principale modification après le test catalytique est une sulfatation notable du Nickel (Fig. II.8 $\alpha$ ). Cette réoxydation est probablement due au conditionnement ou aux transferts de l'échantillon plutôt que le résultat du test. Le pic du tungstène n'est pas modifié par le test, de même que pour le Nickel : les 2 espèces de Nickel ( $NiWS$  et  $NiS_x$ ) sont toujours détectées.

		$E_L$ (eV) <L.M.H.>			stœchiométrie SPX	
		$S_{2p}$ <LMH>	$W_{4f7/2}$	$Ni_{2p3/2}$	$\frac{nS}{nNi+nW}$	$\frac{nNi}{nNi+nW}$
iW-0.33 (L.B.)	avant test "fraichement préparé"	163.0<2.2>	33.2	~855.5 854.0	1.94	0.315
	après test (IRC)	162.8<2.2>	33.2	857.3 855.1-853.7	1.83	0.295
iW-0.60 (M.B.)	avant test	162.7<2.4>	33.1	~855.2 854.1	1.66	0.27
	après test (IRC) *	163,1<2.0>	33.7	~855.2 ~854.0	1.81	0.22
iW-0.67 (L.B.)	Avant test "fraichement préparé"	162.8<2.3>	33.4	854.0	1.65	0.53
	Avant test "vieilli"	162.5<2.3>	33.1	853.6	1.94	0.507
	Après test (IRC)	162.9<2.2> (8% $SO_4^{2-}$ )	33.3	856.8 853.7	1.74	0.453

\* Légère sulfatation

TABLEAU II.6 : Effet du test d'hydrogénation sur les énergies de liaison et les stœchiométries  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  et  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$





NiW-0.33 (L.B.)  
 NiW-0.6 (M.B.)  
 NiW-0.67 (L.B.)

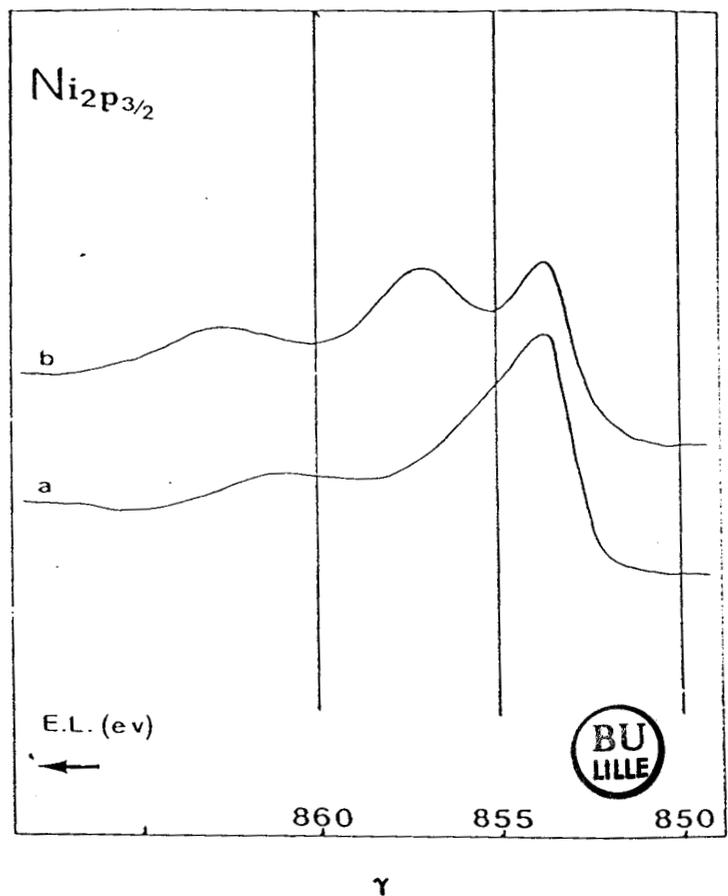


FIGURE II.8 : Effet du test catalytique sur les spectres S.P.X. au niveau  $Ni_{2p_{3/2}}$

a - avant test  
 b - après test

La stoechiométrie soufre/métaux égale à 1.94 reste élevée après le test probablement à cause de la présence de 3.3 torrs de  $H_2S$  durant le test. Le rapport  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$  est très peu affecté. On peut conclure que, la structure de la phase NiWS n'est pas modifiée par le test d'hydrogénation du biphenyle effectué dans les conditions décrites au chapitre I alors qu'elle l'a été à la suite des traitements sous  $H_2$ .

Globalement, l'échantillon NiW-0.60 (M.B.) semble se comporter de la même façon que l'échantillon NiW-0.33 (L.B.) sauf que dans ce dernier cas, on ne détecte pas de traces de sulfate et que le taux de sulfuration augmente légèrement après le test. Le spectre  $Ni_{2p3/2}$  (fig. II.88) montre que la phase mixte NiWS semble rester stable.

Pour l'échantillon NiW-0.67 (L.B.), outre la sulfatation du Nickel, on ne note pas de modifications significatives dans l'état du catalyseur. Le tungstène restée à l'état sulfure ( $WS_2$ ) et la stoechiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  reste élevée et change peu. Par contre, la composition superficielle  $(nNi/nNi + nW)_{SPX}$  chute d'une manière significative; sa valeur passe de 0.51 (0.53 pour l'échantillon fraîchement préparé) à 0.45. Cette évolution peut s'expliquer par la migration du Nickel de la phase NiWS au profit de  $NiS_x$ . On peut donc, affirmer par analogie avec l'échantillon précédent, de composition voisine, que la structure NiWS n'est pas considérablement modifiée par le test.

### II.3 - CONCLUSION

L'évolution de la stoechiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  varie linéairement en fonction de la composition  $r$  (Fig. II-9), les échantillons ayant subi des tests catalytiques sont représentés par des points se situant à proximité de la droite qui correspond globalement à un mélange  $WS_2-NiS_{1.35}$ . Le traitement sous  $H_2$  fait diminuer sensiblement la stoechiométrie soufre/métaux dès  $400^\circ C-2h$  sauf pour l'échantillon NiW-0.6 (M.B.). Pour des traitements plus sévères ( $400^\circ C-24h$  et  $500^\circ C-24h$ ), on note un déplacement du pic  $Ni_{2p_{3/2}}$  vers  $853.5 eV$  et une diminution de la stoechiométrie Soufre/métaux compatibles avec l'existence de la phase Nickel  $Ni_3S_2$  avec, probablement, une faible quantité de NiS. L'évolution de l'écart  $\{E_L(Ni_{2p_{3/2}}) - E_L(S_{2p})\}$  exclut l'éventualité d'un effet de charge. D'ailleurs pour le sulfure de Nickel pur ( $NiS_x$  (L.B.)), on retrouve la stoechiométrie NiS après un traitement sous  $H_2$  à  $400^\circ C$  (2h), le traitement à  $500^\circ C$  aboutissant à  $Ni_3S_2$  ainsi qu'au déplacement de la raie  $Ni_{2p_{3/2}}$  à  $853.3 eV$ . Pour les sulfures mixtes, on observe globalement la même tendance.

Sur la figure II.10 est reportée la composition métallique superficielle en fonction de  $r$ . Pour comparer, nous avons représenté l'évolution des séries de Blanchard notées NiW-SIS [15] (dont la préparation a été décrite au chapitre I) et celle de la série NiW-S (préparation de sulfures mixtes à partir d'oxydes mixtes). Pour les échantillons étudiés, les tests catalytiques ou le vieillissement (sulfatation) ne modifient pas considérablement la composition superficielle. Les traitements sous  $H_2$  ont davantage d'effet (les valeurs ne sont pas reportées sur la figure par souci de clarté).

Le point le plus important, peut-être, concerne la position du catalyseur NiW-0.6 (M.B.) qui est situé beaucoup plus bas que la série SIS (L.B.) (surtout pour l'échantillon NiW-0.67 (L.B.) de composition et préparation voisines. L'échantillon NiW-0.6 (M.B.) s'apparenterait plutôt avec la série NiW-S (L.B.). En utilisant le modèle caractérisant ces sulfures mixtes [1], on peut suggérer que les cristallites  $NiS_x$  supportant la phase mixte Ni-W-S sont plus gros dans le cas de l'échantillon NiW-0.6 (M.B.) que celui de NiW-0.67 (L.B.). On aurait donc une moins bonne détection du Nickel par SPX.

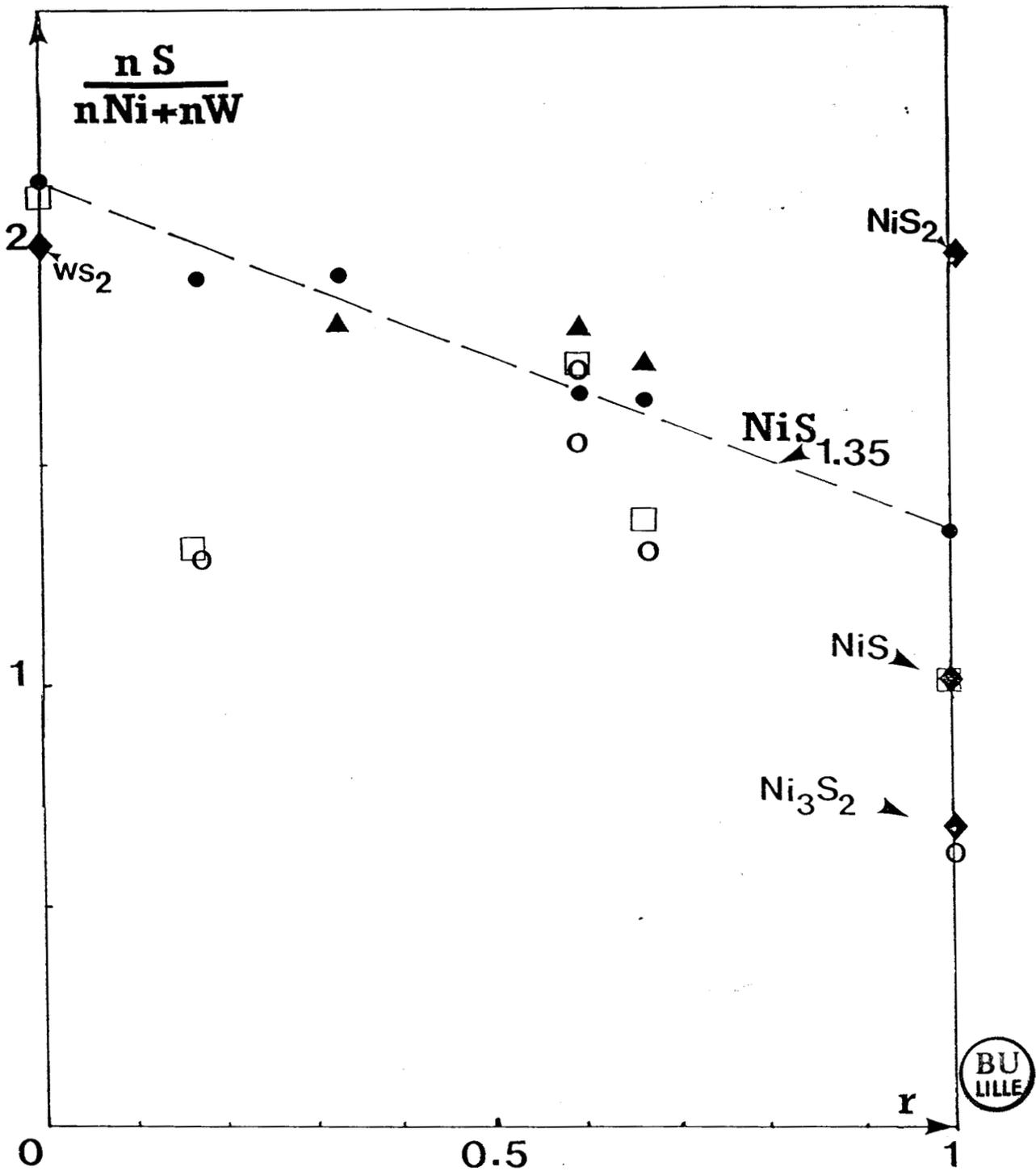


FIGURE II.9 : Evolution de la stoechiométrie  $(\frac{nS}{nNi+nW})_{SPX}$  en fonction de la composition  $r[(\frac{Ni}{Ni+W})_{stoech.}]$ .

- sans traitement
- après  $H_2$ - $400^\circ C$ -2h
- valeur la plus faible
- ▲ après test catalytique
- ◆ valeurs théoriques

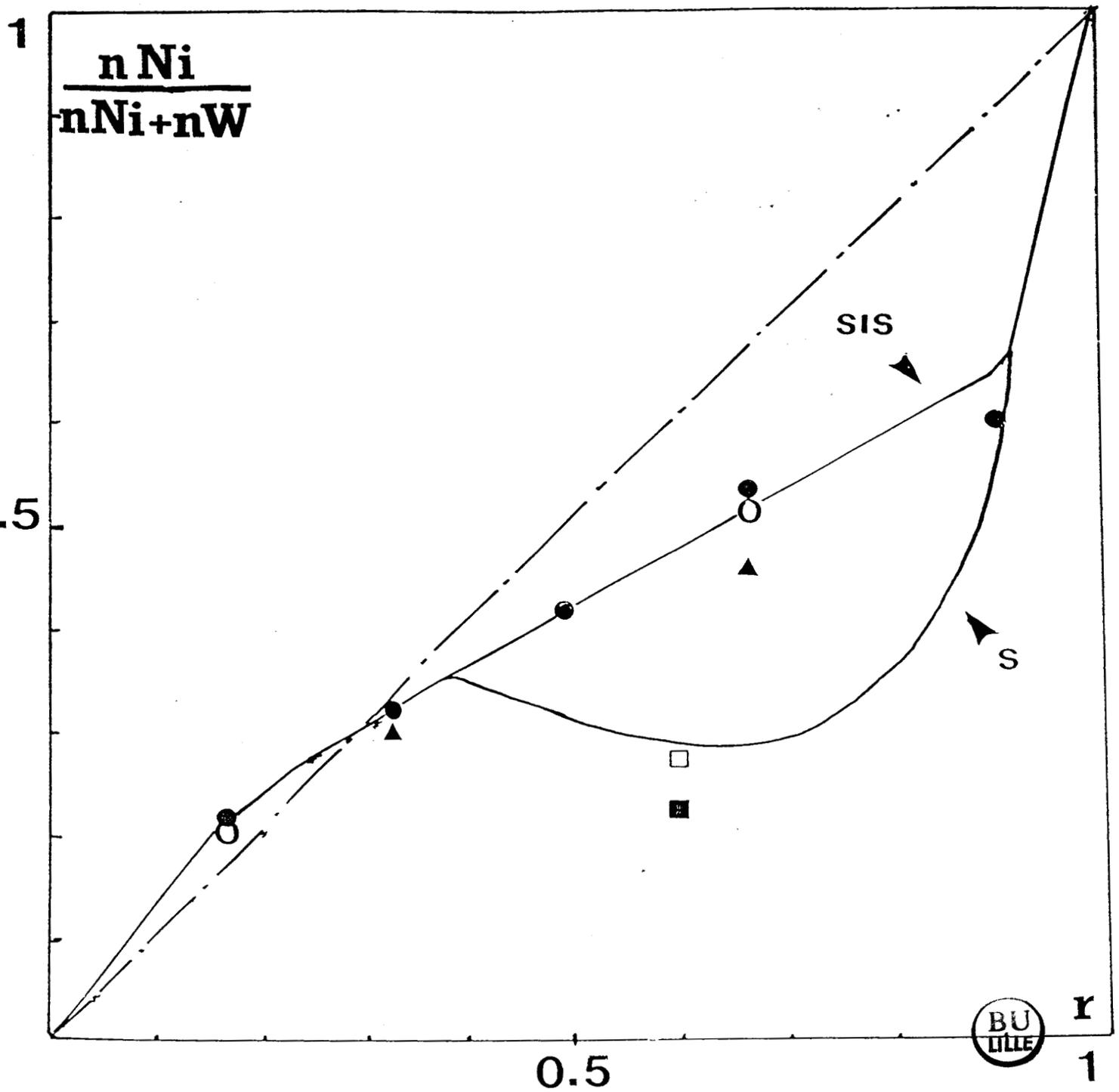


FIGURE II.10 : Evolution de la composition superficielle  $(nNi/nNi+nW)_{SPX}$  en fonction de  $r$

- sulfures L.B. fraîchement préparés (ref. [15])
- sulfures L.B. "vieillis"
- ▲ sulfures L.B. après test catalytique
- sulfure M.B.
- sulfure M.B. après test catalytique

Cependant, les aires spécifiques n'indiquant pas une grande différence :  $26 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour NiW-0.6(M.B) contre  $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  NiW-0.67 (L.B.). La différence observée après le test catalytique entre les échantillons NiW-0.67 (L.B.) et NiW-0.6 (M.B.) peut avoir pour origine une meilleure stabilité structurale (ou texturale) de ce dernier dûe probablement aux conditions de préparation (composition de la charge sulfurante - vitesse de montée en température durant la sulfuration etc...).

Selon le modèle de Pratt [19] adopté par Blanchard [1], la phase sulfurée du Nickel ( $\text{NiS} + \text{Ni}_3\text{S}_2 : \text{NiS}_{1+x}$ ) forme un noyau recouvert par une peau mince constituée par une phase mixte Ni-W-S. Pour tous les sulfures mixtes étudiés, l'excès de tungstène par rapport au Nickel s'accroît après traitement sous  $\text{H}_2$ . Il est dû à une migration du Nickel de décoration [15] de la phase Ni-WS au profit de  $\text{NiS}_x$  (support) moins accessible par SPX.

#### En conclusion :

Le test d'hydrogénation ne modifie pas la structure des catalyseurs si ce n'est une légère augmentation du taux de soufre.

Les traitements sous  $\text{H}_2$  font partir le soufre, la stoechiométrie Soufre/Métaux résultant et le déplacement de la raie  $\text{Ni}2p_{3/2}$  suggérant la présence de  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ .

La phase Ni-W-S n'apparaît pas très stable, notamment sous  $\text{H}_2$ .

BIBLIOGRAPHIE

- [ 1 ] L. BLANCHARD, J. GRIMBLOT, and J.P. BONNELLE - J. Catal., 98, 229 (1986).
- [ 2 ] R. CANDIA, B.S. CLAUSEN and H. TOPSØE - Bull. Soc. Chim. Belg. 90, 1225 (1981)
- [ 3 ] H. TOPSØE, B.S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIVEL and S. MORUP - J. Catal., 68, 453 (1981)
- [ 4 ] R. CANDIA, B.S. CLAUSEN and H. TOPSØE - J. Catal., 77, 564 (1982)
- [ 5 ] H. TOPSØE, R. CANDIA, N.Y. TOPSØE and B.S. CLAUSEN - Bull. Soc. Chim., 93, 783 (1984)
- [ 6 ] B.S. CLAUSEN, H. TOPSØE, R. CANDIA and B. LENGELER - A.C.S. Meeting Cat. Mat. Div., California, June 13-15 (1983)
- [ 7 ] J. BACHELIER, J.M. TILLIETTE, J.C. DUCHET and D. CORNET - J. Catal., 87 292 (1984)
- [ 8 ] C. GACHET, R. PAULUS, L. De MOURGUES, C. DURAND and H. TOULHOAT - Bull. Soc. Chim. Belg., 93, 681 (1984)
- [ 9 ] N.Y. TOPSØE and H. TOPSØE - J. Catal., 84, 386 (1983)
- [10 ] J.F. LE PAGE  
in "Catalyse de contact "Editions Technip. - PARIS, Chap. 4, (1978).

- [11 ] N.H.J. VOORHOEVE and J.C.M. STUIVER - J. Catal., 23, 228 (1971) ;  
J. Catal., 23, 243 (1971)
- [12 ] R.J.H. VOORHOEVE - J. Catal., 23, 236 (1971)
- [13 ] A.L.FARRAGHER and P. COSSEE - Proc. 5 th. Int. Cong. on Catal. ;  
J.W. HIGHTOWER Ed., Amsterdam, Elsevier (1972) p. 1301
- [14 ] M. LACROIX, M. VRINAT and M. BREYSSE - Appl. Catal., 21, 73 (1986)
- [15 ] L. BLANCHARD - Thèse de 3ème cycle n° 1182, LILLE (1984)
- [16 ] K.T. Ng and D.M. HERCULES - J. Phys. Chem., 80, 2094 (1976)
- [17 ] P. DUFRESNE - Thèse de Docteur-Ingénieur n° 260, LILLE (1981)
- [18 ] I. LINDAU and W.E. SPICER - J. Electr. Spectr. and Relat. Phenom. 3,  
409, (1974)
- [19 ] J.V. SANDERS and K.C. PRATT - J. Catal., 67, 331 (1981)

## CHAPITRE III

ANALYSE COMPARATIVE DES ECHANTILLONS DU GS  
SOUS FORME OXYDE ET SULFURE (METHODE CFR-C)

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	—	—	—	—	—	—	70
III.1. NATURE DES ESPECES DEPOSEES	—	—	—	—	—	—	71
III.1.1. Précurseurs oxydes	—	—	—	—	—	—	71
III.1.1.1. Résultats de la littérature	—	—	—	—	—	—	71
III.1.1.2. Résultats SPX	—	—	—	—	—	—	72
III.1.1.3. Résultats ISS	—	—	—	—	—	—	76
III.1.1.4. Résultats RAMAN	—	—	—	—	—	—	76
III.1.1.5. Conclusion	—	—	—	—	—	—	84
III.1.2. Catalyseurs sulfurés	—	—	—	—	—	—	85
III.1.2.1. Résultats SPX	—	—	—	—	—	—	85
a) Sulfures CFR-C	—	—	—	—	—	—	85
b) Sulfuration IRC-A2	—	—	—	—	—	—	89
III.1.2.2. Résultats ISS	—	—	—	—	—	—	97
a) Détection du soufre par ISS	—	—	—	—	—	—	97
b) Décapage ionique par $H^+$	—	—	—	—	—	—	97
III.1.2.3. Discussion et Conclusion	—	—	—	—	—	—	97
III.2. REPARTITION DES ESPECES	—	—	—	—	—	—	101
III.2.1. Recouvrement de l'alumine : monocouche - empilement	—	—	—	—	—	—	101
III.2.1.1. Résultats SPX - Analyse quantitative	—	—	—	—	—	—	101
III.2.1.2. Résultats ISS - Approche semi-quantitative	—	—	—	—	—	—	104
III.2.2. Taux de sulfuration du Tungstène et du Nickel - Stoechiométrie Soufre/Métaux	—	—	—	—	—	—	108
III.2.3. Conclusion	—	—	—	—	—	—	111

III.3. REACTIVITE DES CATALYSEURS SULFURES - TRAITEMENT / H <sub>2</sub>	112
III.3.1. Introduction	112
III.3.2. Modification des spectres SPX	113
III.3.3. Analyse quantitative	116
III.3.4. Discussion et conclusion	119
III.4. GRAVIMETRIE, ACIDITE	123
III.4.1. Introduction	123
III.4.2. Résultats et discussion	124
III.4.2.1. Précurseurs oxydes	124
III.4.2.2. Catalyseurs sulfurés (CFR-C)	126
III.4.3. Conclusion	131
III.5. CONCLUSION	132
BIBLIOGRAPHIE	133

## INTRODUCTION

Les catalyseurs de type  $\text{NiO-WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , généralement peu employés en HDS mais plus performants en HDN et en hydrogénation, ont été beaucoup moins étudiés que leurs homologues  $\text{NiO-MoO}_3$  ou  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  qui ont fait l'objet d'études très poussées [1, 6].

Comme les catalyseurs sont dans un état sulfuré durant l'acte catalytique et afin de mieux connaître les mécanismes et les sites actifs intervenant dans l'hydrotraitement (HDT), il est apparu opportun d'étudier ces catalyseurs dans un état sulfuré proche de leur forme de travail, d'autant plus que l'étape d'activation peut complètement bouleverser la structure superficielle du système.

Cependant, comme la structure finale de la phase active peut être influencée par celle du précurseur oxyde, la caractérisation détaillée du précurseur oxyde est tout aussi indispensable que celle du catalyseur sulfuré.

Dans ce chapitre, nous étudierons par SPX et ISS, et discuterons essentiellement l'état chimique des éléments W, Ni et S ainsi que la répartition des espèces à la surface du support pour les catalyseurs oxydes et sulfures. Nous consacrerons la deuxième partie à l'étude de l'effet d'un traitement réducteur sur les catalyseurs dans leur état sulfure (obtenu par la méthode CFR-C) par SPX.

Dans une dernière partie, nous utiliserons l'ammoniac comme sonde pour caractériser l'acidité de la surface des catalyseurs. En effet, l'acidité de surface de ces phases catalytiques peut jouer un rôle majeur, notamment lors de l'hydrodézotation (HDN) de molécules azotées dont le caractère basique est plus ou moins marqué.

### III.1. NATURE DES ESPECES DEPOSEES

#### III.1.1. Précurseurs oxydes

##### III.1.1.1. Résultats de la littérature

Toutes les études faites sur le système NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrent que, avec ou sans Nickel, - et pour les faibles teneurs en WO<sub>3</sub> -, le tungstène est présent sous forme de polytungstate amorphe très dispersé et en très forte interaction avec le support. WACHS et al. [7] trouvent que le Tungstène est très difficilement réductible du fait de la stabilisation des espèces W<sup>VI</sup> par le support. Cependant la réductibilité augmente avec la concentration et la température de réduction [7]. CHAN et al. [11] montrent que le paramètre qui contrôle la phase tungstate (nature - quantité) est la densité de surface du tungstène oxyde et en accord avec SALVATI et al. [8] pensent que si la température de calcination est élevée, WO<sub>3</sub> - dont la présence est fonction de la teneur en W et de la température de calcination - interagit avec le support pour donner Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Contrairement à IANNIBELLO et al. [9], SOLED et al. [10] (rapportés par CHAN [11]) affirment aussi que la présence de WO<sub>3</sub> massive est nécessaire à la formation de Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

SALVATI et al. [8] détectent - par RAMAN - la présence d'espèces WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (dans des sites tétraédriques) pour les faibles concentration et WO<sub>3</sub> massive pour les teneurs en WO<sub>3</sub> supérieures à 24% en poids (avec une alumine d'aire spécifique égale à 190 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).

Pour le Nickel, les résultats de la littérature [8, 12, 13] montrent que NiO n'est pas présent sur les catalyseurs Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les faibles concentrations de Nickel. HERCULES et al. [12, 13] trouvent par SPX et ISS que Ni existe sous deux formes dont l'une est NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. SALVATI et al. [8] détectent la présence de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans un rapport 3/1 avec les espèces Ni<sup>2+</sup> localisées à la fois sur des sites tétraédriques et octaédriques. Mais pour les faibles concentrations en Ni (~ 2 - 3% NiO) et pour les températures de calcination pas très élevées, le rapport (Ni-t/Ni-O) est très supérieur à 1 ; il est inférieur à 1 pour une teneur de l'ordre de 15%.

### III.1.1.2. Résultats SPX

L'ensemble des résultats est résumé sur les figures III.1 - III.4.

Pour le Nickel, l'énergie de liaison  $Ni_{2p3/2}$  est égale à  $856.9 \pm 0.2$  eV quelle que soit la composition des échantillons (Fig. III.1). Cette valeur est supérieure à celle relevée avec l'oxyde NiO qui présente un pic dédoublé à 854 - 857 eV [8, 14] et  $Ni_2O_3$  (855.7 eV) [8, 15]. Elle traduit une interaction forte des ions  $Ni^{2+}$  avec le réseau de l'alumine, le Nickel pouvant occuper à la fois des sites octaédriques et tétraédriques [16, 17].

Nos résultats SPX sont en accord avec la littérature [8, 12, 13] et la valeur de l'énergie de liaison obtenue pour les différents catalyseurs ( $856.9 \pm 0.2$  eV) suggère la présence de Nickel en forte interaction avec le support et probablement en interaction avec le tungstène mais l'existence des phases  $NiAl_2O_4$  et  $NiWO_4$  ne peut pas être mise en évidence à ce stade.

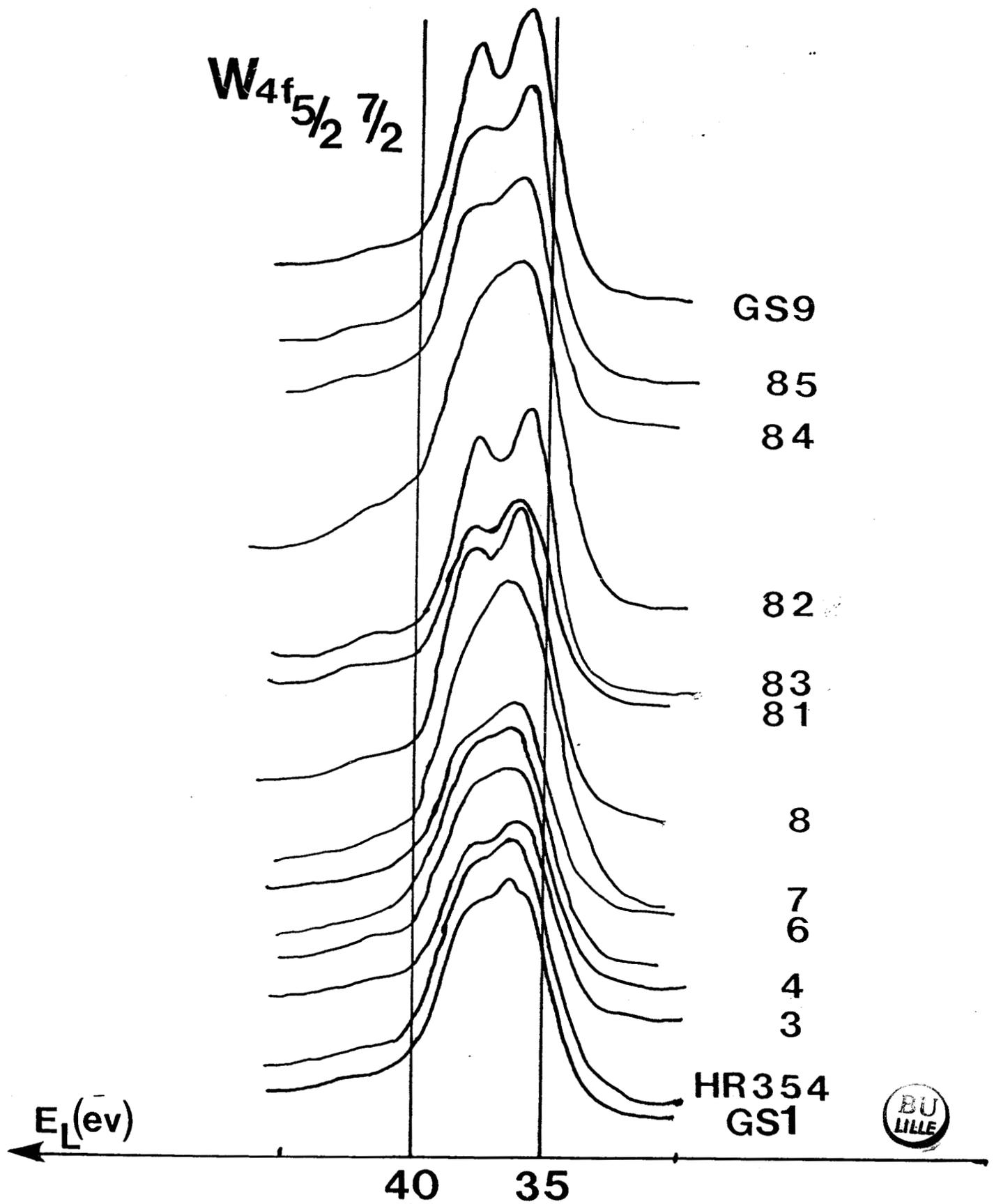
Pour les concentrations (1.5 à 6% NiO) et la température de calcination utilisées (500°C), le Nickel ( $Ni^{2+}$ ) présent à la surface du catalyseur serait essentiellement dans des sites tétraédriques et par conséquent très difficilement réductible comme on le verra par la suite [18, 19].

Le Tungstène : L'énergie de liaison du niveau  $W_{4f7/2}$  est déterminée à partir du maximum apparent du doublet  $W_{4f}$  qui est mal résolu dans le cas de  $WO_3$  [8, 11, 18]. Cette énergie de liaison est de 36 - 36.3 eV (Fig. III.2) et correspond à  $W^{VI}$  dans un environnement oxygène.

L'interaction du tungstène  $W^{VI}$  avec le réseau de l'alumine se traduit par une diminution de la largeur à mi-hauteur (L.M.H.) des photopics  $Al_{2p}$  et  $O_{1s}$  quand la teneur en  $WO_3$  augmente [8] (Fig. III.3). Un résultat analogue a été obtenu avec  $MoO_3/Al_2O_3$  [20].

Malgré la forte interaction du tungstène avec le support, il semble que la phase tungstate présente à la surface de l'alumine soit un "complexe mal défini", qui ne peut être  $Al_2(WO_4)_3$ , mais probablement une phase polytungstate en très forte interaction avec le support sans formation de phase mixte. L'interaction serait aussi forte que sur le modèle proposé par HERCULES et al. [12] où les espèces W ne seraient pas isolées mais polymérisées.





**FIGURE III.2** : Spectres S.P.X. des catalyseurs GS oxydes au niveau  $W_{4f}$

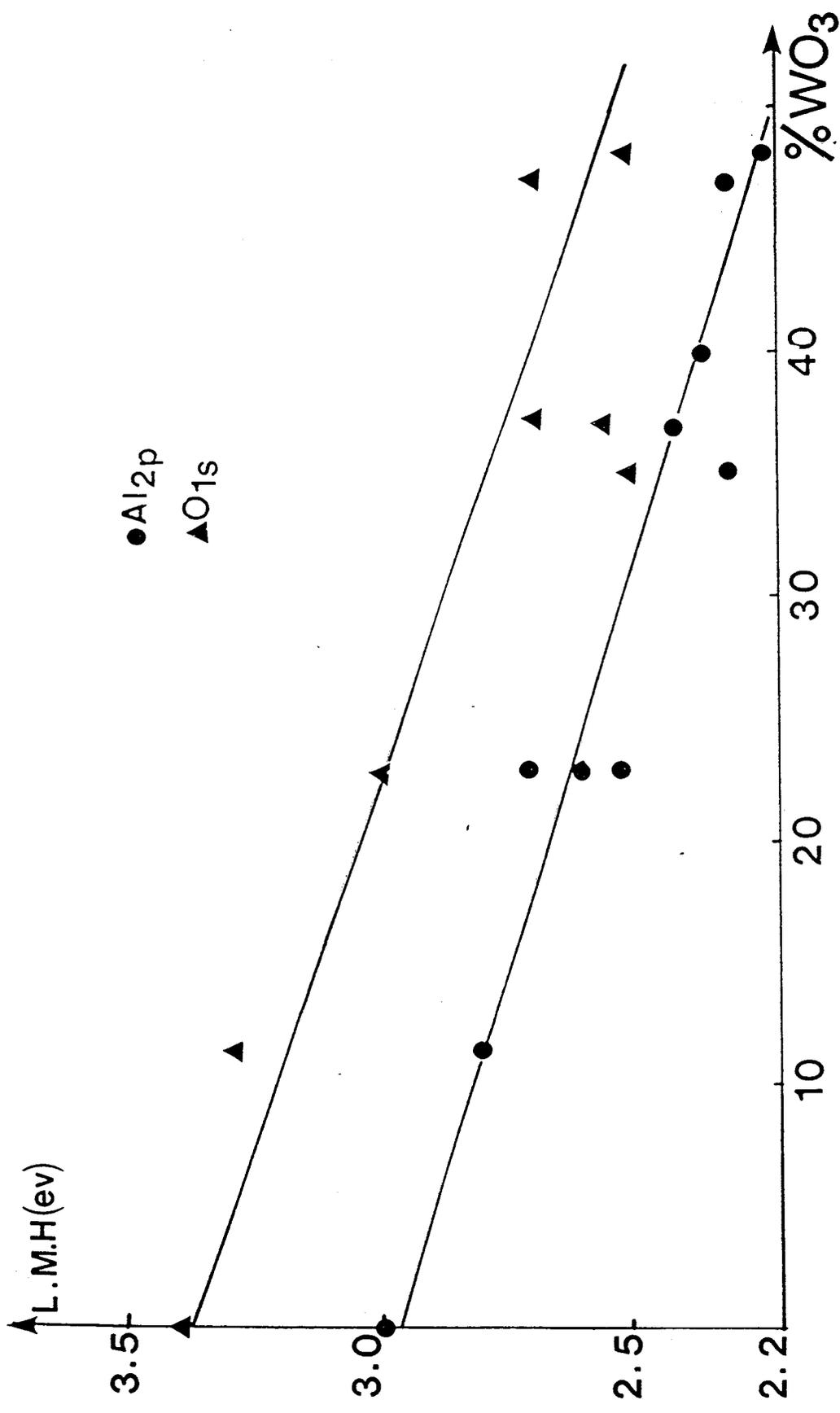


FIGURE III.3 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (L.M.H.) des spectres S.P.X. aux niveaux Al<sub>2</sub>p et O<sub>1</sub>s en fonction de la teneur en WO<sub>3</sub>.



### III.1.1.3. Résultats ISS

L'évolution des pics ISS lors du décapage ionique est étudiée en fonction de la durée d'exposition de l'échantillon au faisceau d'ions  $^4\text{He}^+$  afin de déterminer l'existence ou non d'une ségrégation des éléments W et Ni à la surface de l'alumine et les modifications éventuelles apportées par la suite au cours de la sulfuration.

Les variations d'intensité  $I(\text{O})$ ,  $I(\text{Al})$ ,  $I(\text{Ni})$  et  $I(\text{W})$  sont reportées sur la figure III.4 dans le cas de l'échantillon GS4. Pour les autres échantillons nous observons des variations identiques. Nous constatons une décroissance de l'intensité des signaux  $I(\text{W})$  (facteur  $\approx 1,6$ ) et  $I(\text{Ni})$  (facteur  $\sim 5$ ), corrélativement l'intensité du signal  $I(\text{Al})$  croît d'un facteur 1,6. Le signal  $I(\text{O})$  indique que l'oxygène est relativement peu sensible au décapage ionique (décroissance de l'ordre de 10%).

Ces réponses ISS montrent bien que, dans les précurseurs oxydes, le tungstène et le Nickel sont bien localisés en surface et dissimulent le support (effet d'écran [21]). Le décapage découvre le support et exalte le signal de l'Aluminium.

Le Nickel semble nettement plus sensible au processus d'érosion que le tungstène. Il peut s'agir soit d'un décapage préférentiel [22] - dû à la différence des masses atomiques du Nickel et du tungstène - soit d'une localisation plus superficielle du Nickel par rapport au tungstène. Nous reviendrons sur ce point lors de l'exploitation quantitative des résultats SPX.

### III.1.1.4. Résultats RAMAN

Seuls les échantillons GS1-5 (sauf GS2) ont été analysés dans leur forme oxyde afin de suivre l'évolution des vibrateurs liés au tungstène. La zone spectrale présentant les raies les plus intenses se situe entre 700 et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Le tableau III.1 et les figures III.5 - III.7 présentent les résultats les plus caractéristiques.

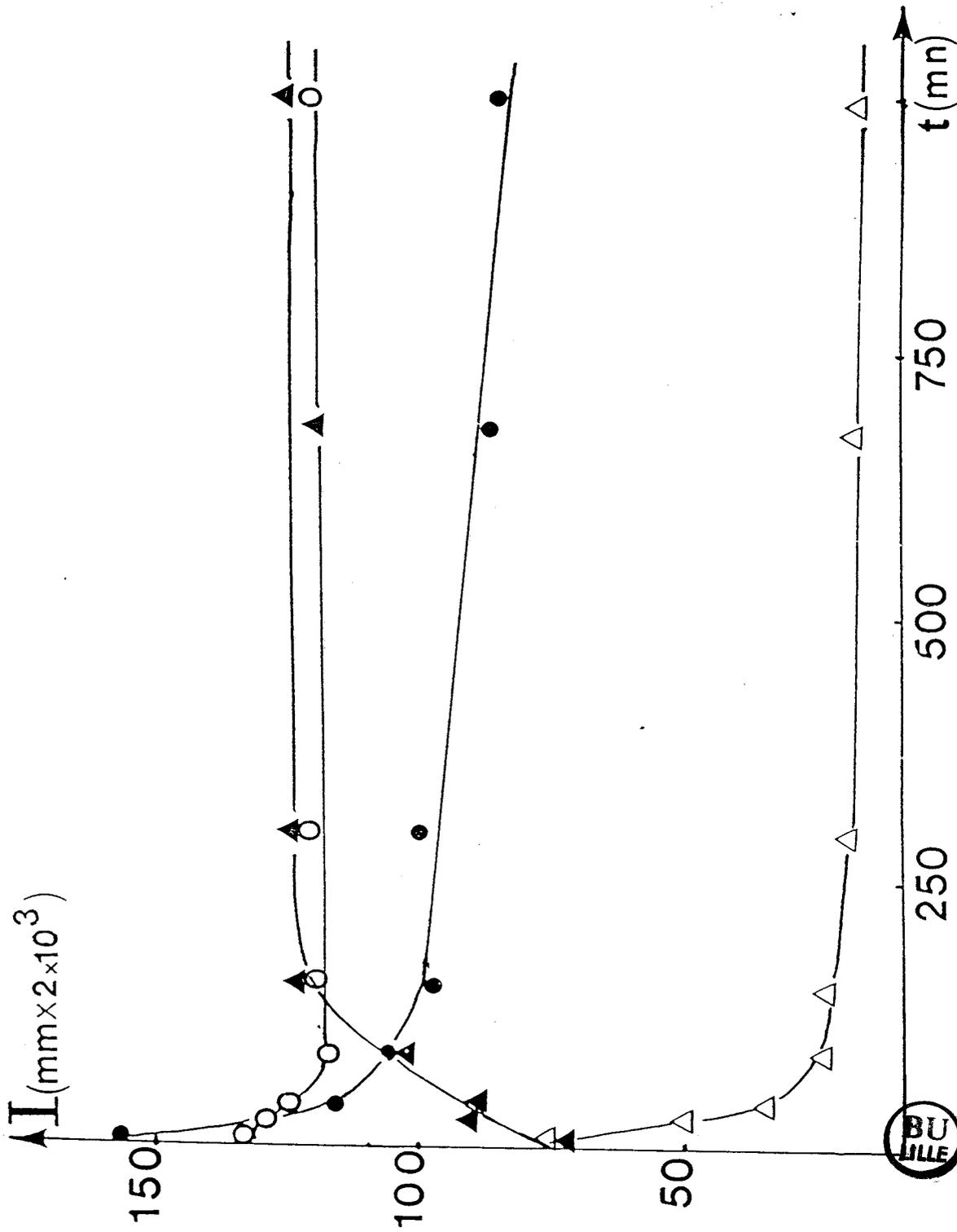


FIGURE III.4 : Variation des intensités I.S.S. en fonction du temps d'exposition aux ions (décapage ionique).  
Catalyseurs GS oxydes.

Tableau III.1 : Principales Raies RAMAN - Catalyseurs GS oxydés.

Echantillon	Conditions Expérimentales	Raie Principale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Autres Raies et Remarques
GS3	Ramanor 150 mW	982	} Raie large ( $\approx 60 \text{ cm}^{-1}$ )
	Ramanor 1800 mW	985	
	Ramanor 1.2W - 1 h	985	
	Microsonde - faible puissance	985	largeur $\approx 40 \text{ cm}^{-1}$ ⊕ 810, 716 (raies fines, détection dépend de la position du faisceau) WO <sub>3</sub>
	microsonde après O <sub>2</sub> -440°C - 5 h	1026	largeur $\approx 24 \text{ cm}^{-1}$ épaulement 800 - 1000 $\text{cm}^{-1}$
microsonde après O <sub>2</sub> -450°C - 4 h ⊕ H <sub>2</sub> -400°C - 3 h	1030	largeur $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ⊕ 860 $\text{cm}^{-1}$ (large - très intense)	
microsonde après O <sub>2</sub> -440°C - 4 h ⊕ H <sub>2</sub> -450°C - 7 h	1030	largeur $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ⊕ 860 $\text{cm}^{-1}$ (largeur $\approx 90 \text{ cm}^{-1}$ )	
GS5	Ramanor 700 mW	1020	+ épaulement jusqu'à 750 $\text{cm}^{-1}$ + Bande 950 - 840 $\text{cm}^{-1}$
GS1	Ramanor 100 mW	990	
	Ramanor 800 mW	1017	
GS4	Ramanor 100 mW	990	
	Ramanor 800 mW	1015	
GS1	Microsonde	980	+ épaulement $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$
	Microsonde après O <sub>2</sub> -440°C - 5 h	1025 + 980	déshydratation incomplète
	microsonde après O <sub>2</sub> -440°C - 5 h ⊕ H <sub>2</sub> -440°C - 6 h	770 + 870 (très large)	très complexe entre 700 et 1100 $\text{cm}^{-1}$ 1018, 1062 $\text{cm}^{-1}$

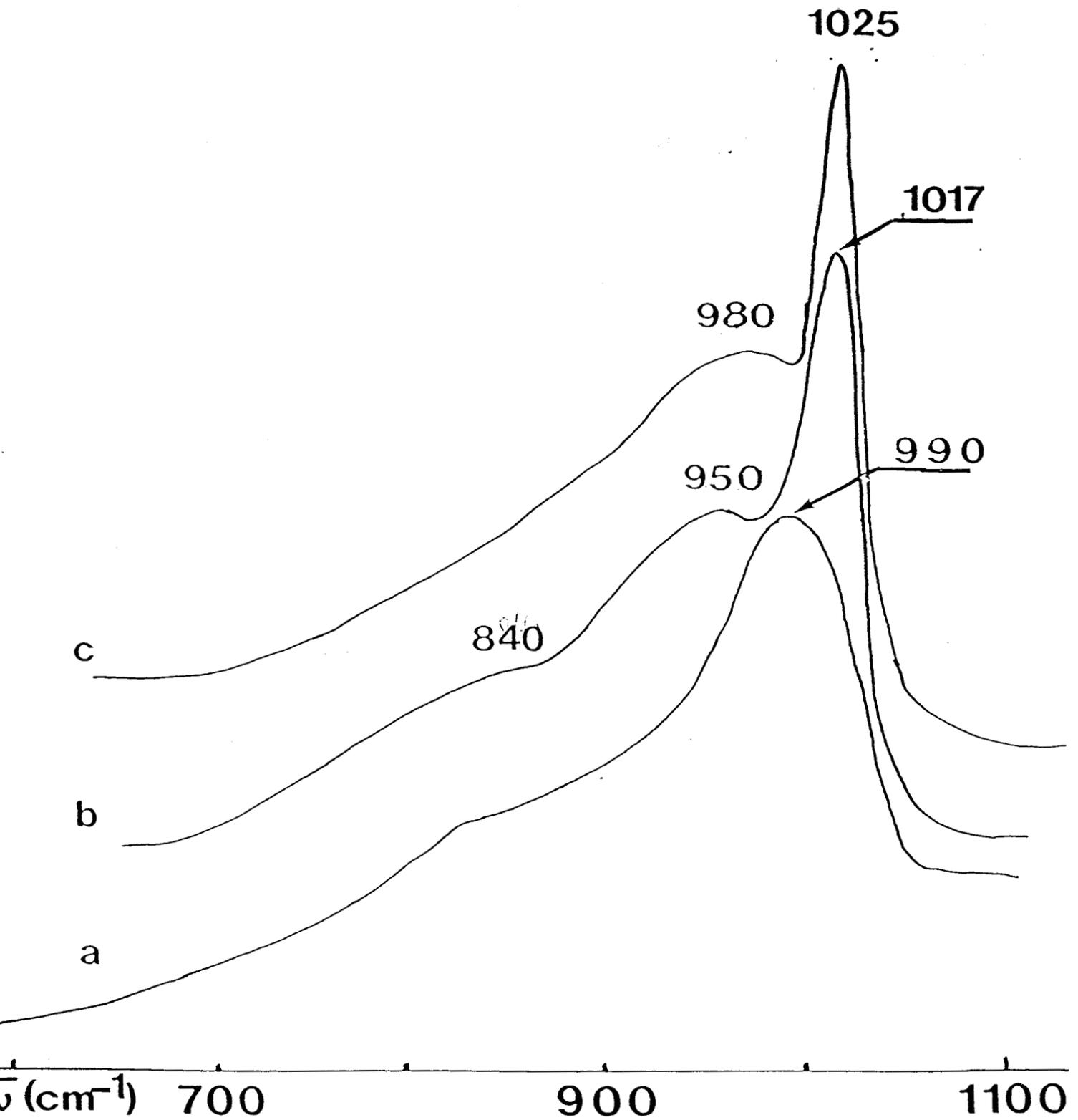
Comme pour les échantillons Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23], on observe une modification du spectre en fonction de la puissance Laser - si l'échantillon est laissé à l'air sans précaution particulière - et après un traitement sous O<sub>2</sub> sec pendant quelques heures à des températures supérieures à 400°C.

Pour l'échantillon GS3 (WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la raie la plus intense à 985 cm<sup>-1</sup> est attribuable à l'élongation du vibreur W(VI) = 0 [8, 24]. On remarque un léger déplacement de cette raie avec la puissance Laser mais l'effet n'est pas très marqué (Fig. III.6). Pour l'échantillon GS1 (NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fig. III.5), cet effet est net et la raie se déplace de 990 à 1017 cm<sup>-1</sup> si la puissance Laser passe de 100 à 800 mW. Après un traitement sous O<sub>2</sub> à 440°C, pour les deux échantillons (WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et NiO-WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la raie la plus intense est déplacée jusqu'à 1025 cm<sup>-1</sup>.

Ce déplacement observé par plusieurs auteurs [11, 24, 25] est interprété de différentes façons. Pour IANNIBELLO et al. [24] qui attribuent la raie intense à une élongation de W(VI)O<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans un environnement tétraédrique, le déplacement reflète une distorsion de la symétrie et une augmentation du caractère double liaison, de l'interaction W(VI) = 0. THOMAS et al. [25] attribuent la raie à 980 cm<sup>-1</sup> à un tungstate octaédrique de surface et son déplacement à une élongation anti-symétrique du vibreur W-O de cette phase. Par contre CHAN et al. [11] relie cette bande à un complexe de tungstène oxyde et le déplacement à la déshydratation de ce complexe. STENCEL et al. [26, 27] rapportent le même effet de déplacement après traitement sous O<sub>2</sub>.

Pour les échantillons GS étudiés, la raie à 980 cm<sup>-1</sup> est due au vibreur W = 0 et son déplacement (1030 cm<sup>-1</sup>) résulte de la déshydratation comme pour le système NiO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21, 26]. La réversibilité du déplacement a été observée après exposition à l'eau et calcination sous O<sub>2</sub> comme pour le couple Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'analyse RAMAN faite par PAYEN sur WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5% WO<sub>3</sub> en poids) montre que la raie principale est effectivement attribuable au système WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> déformé. On peut donc interpréter la raie à 980 cm<sup>-1</sup> comme caractéristique d'un polytungstate résultant de la polymérisation d'entités WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> présentes aux faibles teneurs par analogie avec le modèle proposé par PAYEN [28] pour expliquer le recouvrement de l'alumine par le Molybdène.



**FIGURE III.5** : Spectres Raman du catalyseur GSI oxyde. Influence de la puissance Laser et d'un traitement sous  $\text{O}_2$ .

a - 100 mW

b - 800 mW

c - après  $\text{O}_2/440^\circ\text{C}/5\text{h}$



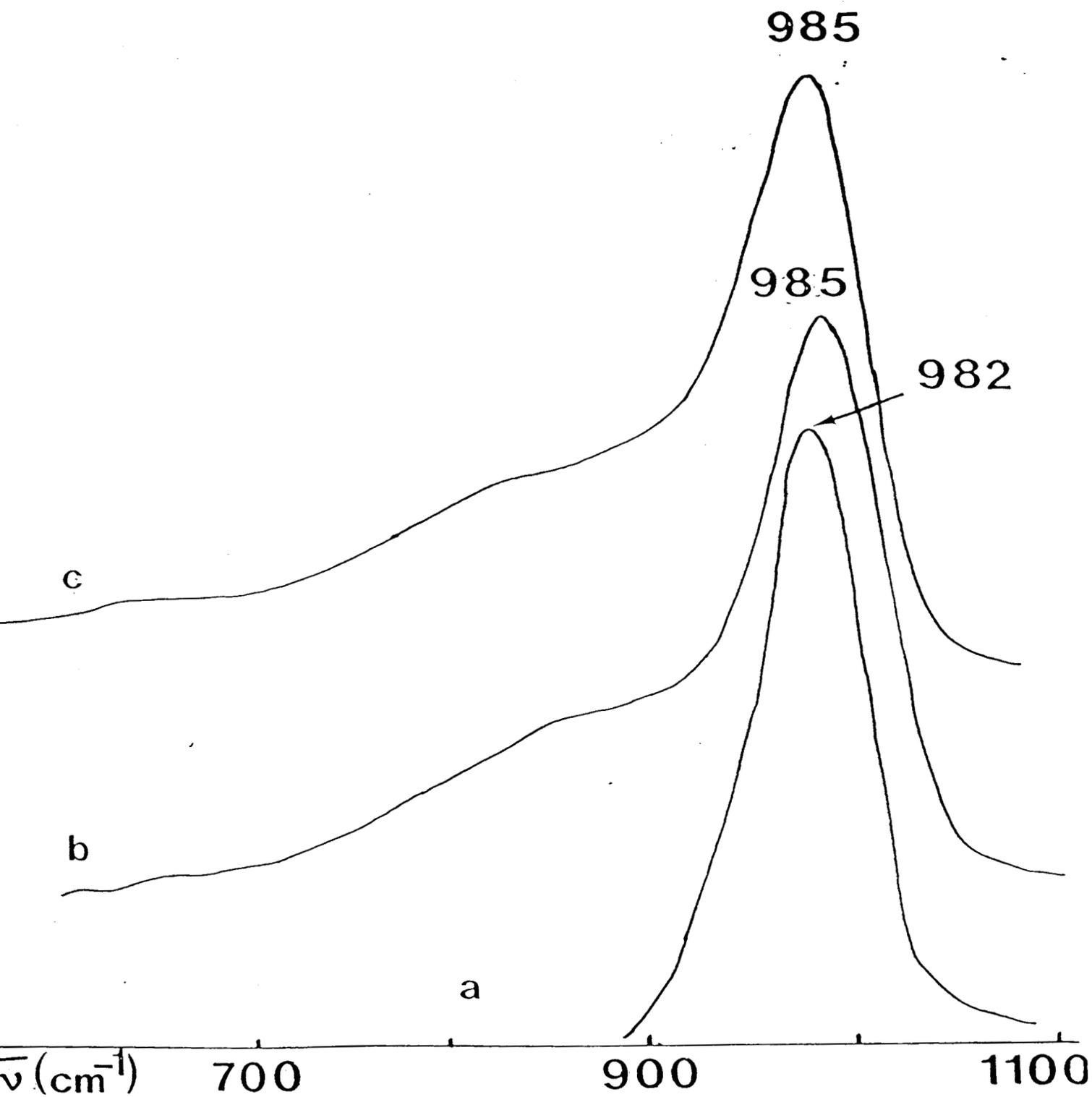


FIGURE III.6 : Spectres Raman du catalyseur GS3. Influence de la puissance Laser.

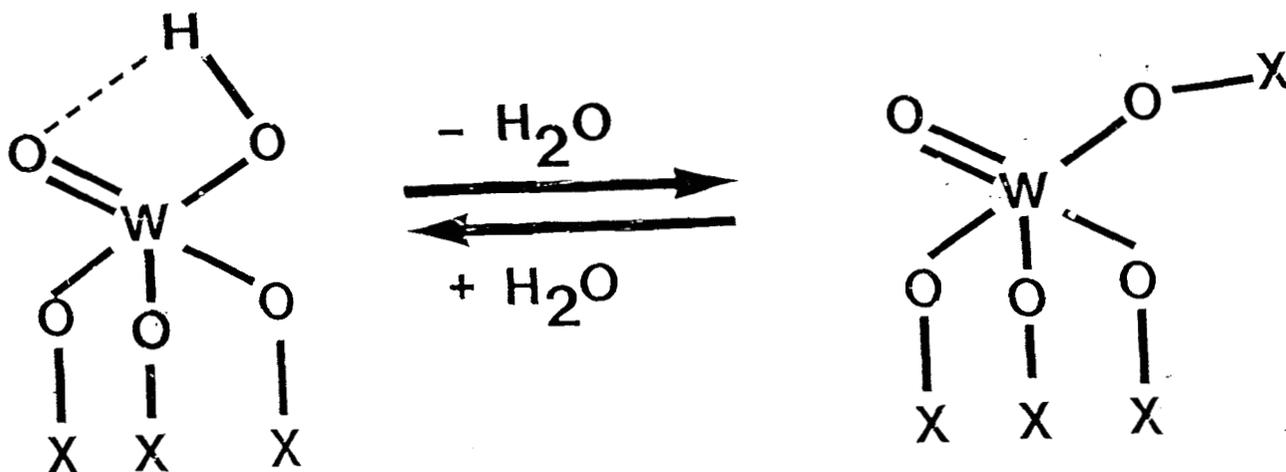
a - 150 mW

b - 800 mW

c - 1200 mW

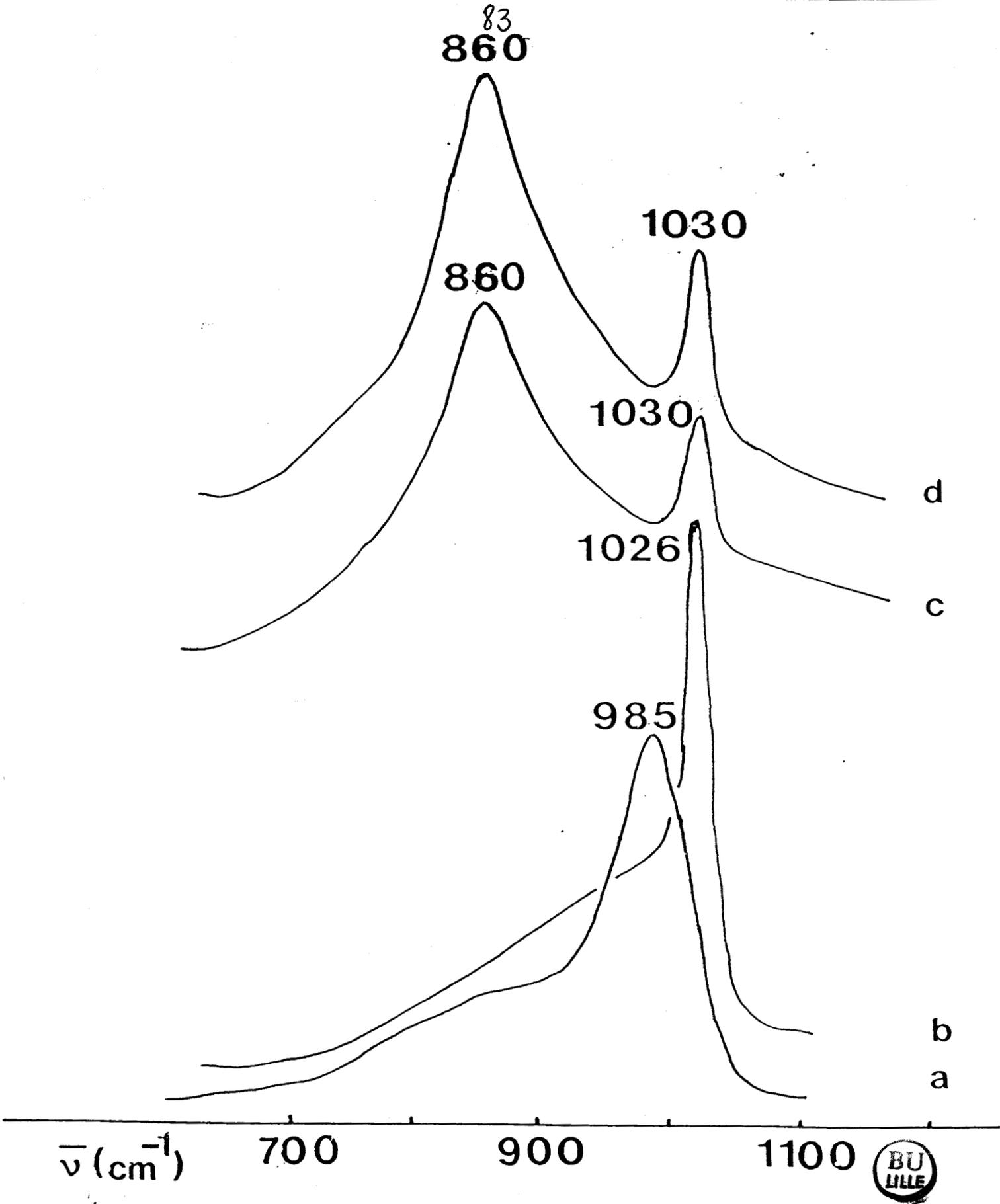


Cependant pour le système Ni-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la déshydratation est plus aisée et le déplacement est visible même en l'absence de promoteur. Ceci doit être lié à la nature de l'interaction du tungstène avec le support qui semble plus forte que celle du molybdène. Le processus de déshydratation s'effectuerait schématiquement de la façon suivante :



Pour une faible puissance Laser, on observe des raies fines à 810 et  $716\text{ cm}^{-1}$  et dont la détection dépend de la position du faisceau. Ces raies attribuables à  $\text{WO}_3$  massif [8, 11] sont dues à des petits cristallites isolés de  $\text{WO}_3$  libre déposé sans interaction avec le support. Des cristallites de  $\text{MoO}_3$  ont été également observés par KASZTELAN [21] sur des catalyseurs Ni-Mo et disparaissent (décomposition) si la température de calcination est augmentée. Ils sont observables à cause de la valeur très élevée de la section de diffusion de  $\text{WO}_3$  cristallin [29] et leur proportion est estimée à moins de 1% de la quantité totale de tungstène.

Les figures III.5 et III.7 montrent que le tungstène supporté est difficilement réductible puisqu'à la suite d'un traitement sous  $\text{H}_2$  à  $450^\circ\text{C}$  pendant 7 heures, la raie à  $1031\text{ cm}^{-1}$  ne disparaît pas. L'apparition de la raie à  $860\text{ cm}^{-1}$  est due au vibreur  $\text{W(V)}-\text{O}-\text{W(V)}$ , intermédiaire analogue à  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  observé dans le système  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**FIGURE III.7** : Spectres Raman du catalyseur GS3 oxyde.

a - 800 mW

b - après  $440^{\circ}\text{C}/5\text{h}$

c - après  $\text{O}_2/440^{\circ}\text{C}/4\text{h} + \text{H}_2/400^{\circ}\text{C}/3\text{h}$

d - après  $\text{O}_2/440^{\circ}\text{C}/4\text{h} + \text{H}_2/500^{\circ}\text{C}/7\text{h}$

L'absence des raies vers  $1046 - 1055 \text{ cm}^{-1}$  et la difficulté de réduire le tungstène excluent la formation de  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  puisque THOMAS et al. [30] montrent que même 1% de tungstène sous forme  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  peut être détecté contrairement au système  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  où la formation de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  a été rapportée par plusieurs auteurs [20, 31].

Cette étude RAMAN nous a permis de montrer que :

- La déshydratation du tungstate supporté est plus difficile que celle du molybdate. Ceci confirme l'idée (émise d'après les résultats SPX) d'une interaction plus forte entre le tungstène et l'alumine.
- La présence du promoteur favorise la déshydratation.
- La phase tungstate présente à la surface du support est difficilement réductible, témoignant d'une forte interaction avec l'alumine.
- D'après BILOEN et POTT [32], le tungstène interagit avec l'alumine pour former  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  mais HERCULES et al. [12] qui ont effectué des réductions sur  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  et  $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{H}_2$ -550°C - 6 h) trouvent que le tungstène dans  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  est pratiquement totalement réduit à l'état métallique alors que sur le catalyseur  $\text{Ni-W}/\text{Al}_2\text{O}_3$  seulement une très petite quantité de tungstène est réduite. Ils en déduisent, comme nous, que  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  n'est pas présent à la surface du catalyseur même si l'interaction du tungstène avec le support est très forte.

#### III.1.1.5. Conclusion

Les résultats obtenus avec les précurseurs oxydes montrent une forte interaction du tungstène avec le support sans formation de  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ . L'énergie de liaison du Nickel montre que celui-ci n'est pas sous forme  $\text{NiO}$  mais plutôt en interaction avec le support (énergie comparable à celle de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) ou avec le tungstène (proximité des énergies de liaison de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{NiWO}_4$  - sulfurabilité du Nickel dépendant de la teneur en tungstène).

### III.1.2. Catalyseurs sulfurés

#### III.1.2.1. Résultats SPX

Les échantillons du GS ont été sulfurés selon deux modes différents (voir Chapitre I) :

- 1 - En phase liquide : sulfuration CFR-C (lavés au toluène et non lavés).
- 2 - En phase gazeuse : sulfuration IRC-A2.

Nous étudierons donc séparément l'état de surface des catalyseurs sulfurés selon les deux méthodes.

#### a) Sulfures CFR-C

Les échantillons GS1 à 8 ont été sulfurés par cette méthode. Les catalyseurs GS1 à 5 ont été analysés avec ou sans lavage alors que GS6, 7 et 8 ont été étudiés uniquement après lavage au toluène. Les principaux résultats sont rassemblés sur les figures III.8 à III.10 et le tableau III.2 et se résumant ainsi :

Le soufre : L'énergie de liaison S2p caractérise un soufre de type sulfure ( $E_L = 162.2$  eV) dans le cas des non-lavés et dans aucun cas nous n'observons de traces d'oxydation sur cette série (GS1 à 5 non-lavés) puisque le soufre dans  $SO_4^{2-}$  est à 169 eV [33, 34]. Pour les "lavés" (conservés soit sous Argon : GS1 à 5, soit en suspension dans l'heptane), le soufre présente deux pics, l'un à  $162.0 \pm 0.2$  eV (pour tous les échantillons sauf GS2) et l'autre à 169 eV (pour les échantillons GS1 à 5). Le premier qui correspond à un sulfure représente la seule forme de soufre pour les échantillons GS6-8. Le second correspond à l'ion sulfate  $SO_4^{2-}$  et son pourcentage varie de 12 à 100% du soufre total.

Tableau III.2 : Energie de liaison des niveaux  $W_{4f7/2}$ ,  $Ni_{2p3/2}$ ,  $S_{2p3/2}$  et  $O_{1s}$  pour les catalyseurs GS1 - 8 sulfurés CFR-C.

Echantillons	Sulfuration - Traitements	$E_L$ (eV) - <L.M.H.> (Réf. $E_L(A_{2p}) = 74.8$ eV)				Remarques
		$W_{4f7/2}$	$Ni_{2p3/2}$	$S_{2p3/2}$	$O_{1s}$	
GS1	CFR-C	32.2<6.9>	854.3<5.0>	162.2<2.8>	531.5<2.9>	$\tau_S(W) \sim 38\%$ 44% $SO_4^{2-}$
	CFR-C (lavé)	32.2/36	856.7	{162.1<2.8> 169.2<2.9>	531.6<3>	
	IFP-C (extrudés)	32.5<5.0>	854.8<5.5>	162.2<2.9>	531.5<3.2>	
GS2	CFR-C		856.9<4.25> $\epsilon \sim 853$		531.6<4.3>	100% $SO_4^{2-}$
	CFR-C (lavé)		856.8/856.5 $\epsilon$ 852.7/852.4	168.5	531.6<3.2>	
GS3	CFR-C	32.2<7.4>		162.1<2.8>	531.5<2.8>	$\tau_S(W) \sim 48\%$ 12-16% $SO_4^{2-}$
	CFR-C (lavé)	32.4/35.7		162.2(+169)	531.5<3>	
GS4	CFR-C	32.2<6.9>	854.2<3.75>	162.2<2.7>	531.4<2.8>	$\tau_S(W) \sim 48\%$ 31% $SO_4^{2-}$
	CFR-C (lavé)	32.1/35.5		{161.9<3> 169.3<3.5>	531.5<2.8>	
GS5	CFR-C	32.3<7.0>	854.4<6.2>	162.3<3>	531.5<3.1>	$\tau_S(W) \sim 45\%$ 43% $SO_4^{2-}$
	CFR-C (lavé)	32.3/35.8		{162.1<3> 169.2<4>	531.7<3>	
GS6	CFR-C (lavé)	32.5/33.1	854.2	162.2/162.4 <3>	531.7<3>	
GS7	CFR-C (lavé)	32.3/32.5	854.5/854.8	162.1/162.5	531.8<3.2>	$\tau_S(W) \sim 67\%$ $\sim 7\% SO_4^{2-}$
GS8	CFR-C (lavé)	31.9	854.3	161.8<2.5>	531.5<2.6>	$\tau_S(W) \sim 61\%$ 0% $SO_4^{2-}$

\* La largeur à mi hauteur <L.M.H.> est particulièrement importante en raison d'une sulfuration incomplète. Il reste une composante due à l'oxyde résiduel.



Les échantillons ayant été sulfurés et lavés de la même façon, il semble que la sulfatation résulte du conditionnement et non des traitements effectués puisque trois échantillons présentent des résultats analogues entre lavés et non lavés. Il s'agit donc d'une réoxydation partielle due à l'oxygène de l'air (ou à l'oxygène dissout dans l'Argon dans lequel sont conservés les échantillons). Les résultats montrent surtout la grande réactivité des catalyseurs sulfurés vis-à-vis de l'oxygène quand ils sont lavés. Le Nickel est plus sensible et plus réactif quand il est déposé avec le tungstène sur l'alumine.

Malgré la même méthode de sulfuration, les catalyseurs lavés paraissent moins sulfurés même quand ils ne sont pas sulfatés ce qui laisse supposer que le lavage au toluène enlève du soufre probablement en plus du soufre adsorbé physiquement et sans interaction avec le support.

Le Nickel : Le pic principal  $Ni_{2p3/2}$  se situe à  $854.4 \pm 0.2$  eV, ce qui correspond à un Nickel de type sulfure [12, 35]. Le photopic est généralement très large, ce qui laisse présumer l'existence d'environnements soufrés différents et une sulfuration incomplète. A cet égard, il subsiste un épaulement correspondant - du point de vue position en énergie de liaison - à un Nickel dans un environnement oxygène (Fig. III.8).

Pour les lavés conservés sous Ar(GS1-5) le pic principal se situe à ( $856.6 \pm 0.2$  eV) et correspond à un Nickel à l'état oxyde mais pour l'échantillon GS2 ( $NiO/Al_2O_3$ ) un épaulement apparaît vers 852.7 eV témoignant de la présence de Nickel réduit à l'état métallique comme dans le cas du "non-lavé". Donc pour ces échantillons le Nickel n'est pas à l'état sulfuré. Par contre, pour les catalyseurs GS6, 7 et 8 (conservés en suspension dans l'heptane), l'énergie de liaison du niveau  $Ni_{2p3/2}$  est  $854.4 \pm 0.2$  eV (comme pour les "non-lavés") et correspond à un Nickel de type sulfure. Cette valeur de l'énergie de liaison peut correspondre à la fois à NiS,  $Ni_3S_2$  et même  $NiS_2$  mais aucun auteur, à notre connaissance, n'a rapporté l'existence de la phase  $NiS_2$  sur les catalyseurs  $Ni-W/Al_2O_3$ .

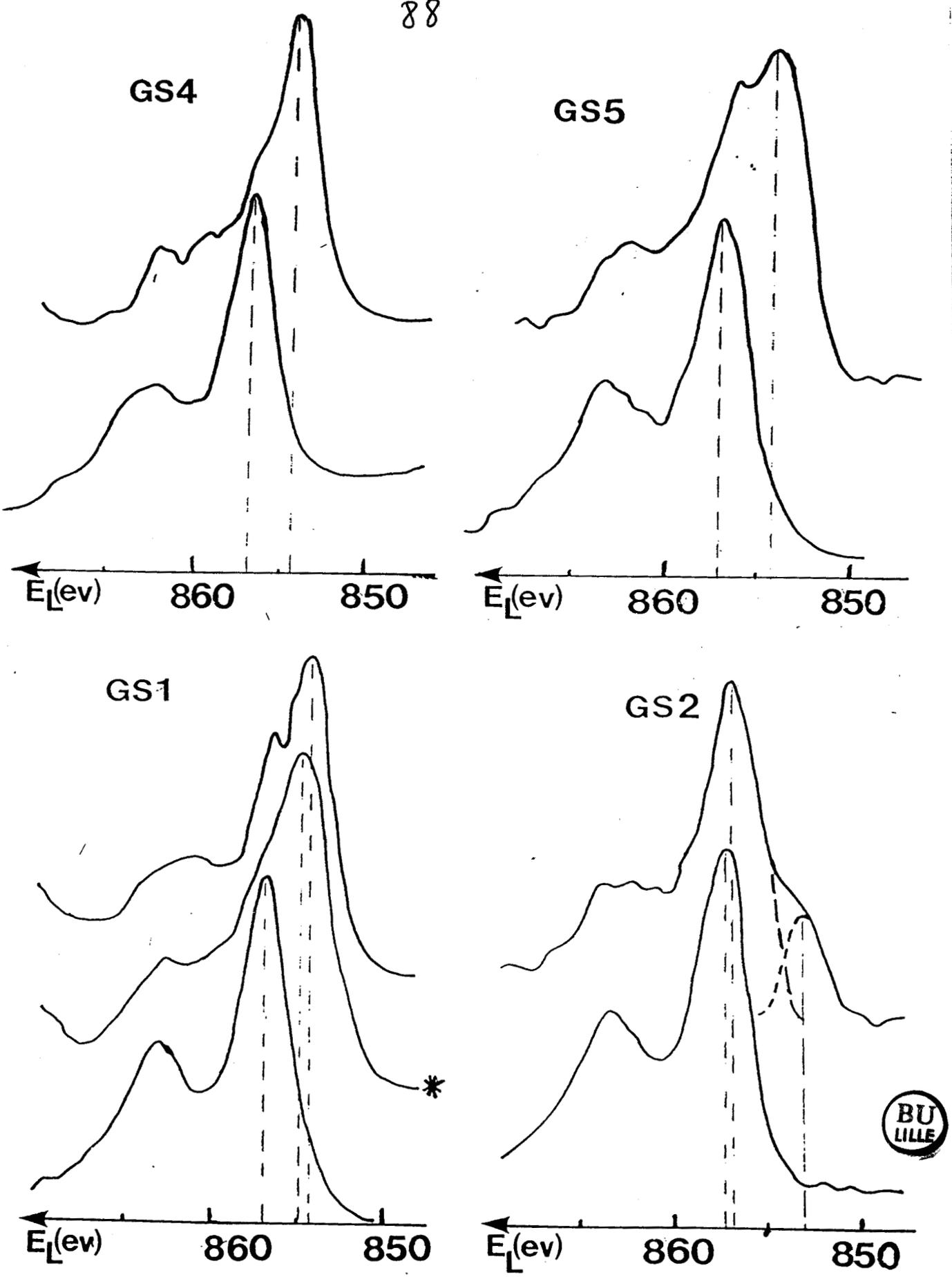


FIGURE III.8 : Spectres S.P.X. au niveau  $Ni_{2p_{3/2}}$  des catalyseurs GS oxydes et sulfures (CFR-C) (\*) : sulfure IFP-C

Remarque :

En ce qui concerne l'échantillon GS2 (3% NiO - 0%WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), il apparaît que la sulfuration ne s'effectue pas lorsque le Nickel est déposé seul sur l'alumine ; nous retrouvons, après sulfuration, la position Ni<sub>2p3/2</sub> caractéristique d'un Nickel à l'état oxyde Ni<sup>2+</sup> (E<sub>L</sub> = 857 eV). Par contre, il y a réduction partielle du Nickel à l'état métallique car nous relevons la présence d'un épaulement vers 853 eV qui correspond à la position du Nickel métallique [35, 36] (Fig. III.10). Par ailleurs le soufre n'est pas détecté sur cet échantillon.

Le Tungstène : Après sulfuration, le profil du pic W<sub>4f</sub> montre d'une part l'existence d'une composante due à la présence d'un tungstène W(IV) de type sulfure (W<sub>4f7/2</sub> à 32.2 eV) [12] et d'autre part la subsistance d'une composante due à la présence d'ions tungstène W(VI) de type oxyde non sulfuré (Fig. III.9). La présence d'oxysulfures n'est, toutefois, pas à exclure.

Pour les lavés, le tungstène (comme le Nickel), ne se comporte pas de la même façon en fonction du traitement subi (sulfuration CFR-C ⊕ lavage au toluène). Pour la série GS1-5, le tungstène est très peu sulfuré. Les pics sont mal résolus, correspondent aux espèces oxyde et sulfure (pics à 32.2 et 35.8 eV - Tableau III.2) et le taux de sulfuration n'excède pas 48% alors qu'il est de (75 ± 5)% dans le cas des "non-lavés". Pour les échantillons GS6-8, le taux de sulfuration dépasse 60% et les pics correspondant à l'espèce oxyde étant minoritaires, les spectres sont mieux résolus.

Sur la figure III.10, on remarque l'effet du tungstène sur la sulfuration du Nickel : plus la teneur en WO<sub>3</sub> augmente, plus le taux de sulfuration du Nickel est élevé. Ceci peut être dû à l'existence d'une phase de Nickel associée au tungstène.

b) Sulfuration IRC-A2

Seuls les échantillons à forte teneur en tungstène ont été sulfurés par cette méthode (GS81-85). L'échantillon GS1 a été sulfuré par cette méthode à 500°C (sulfuration B) et 560°C (sulfuration J).

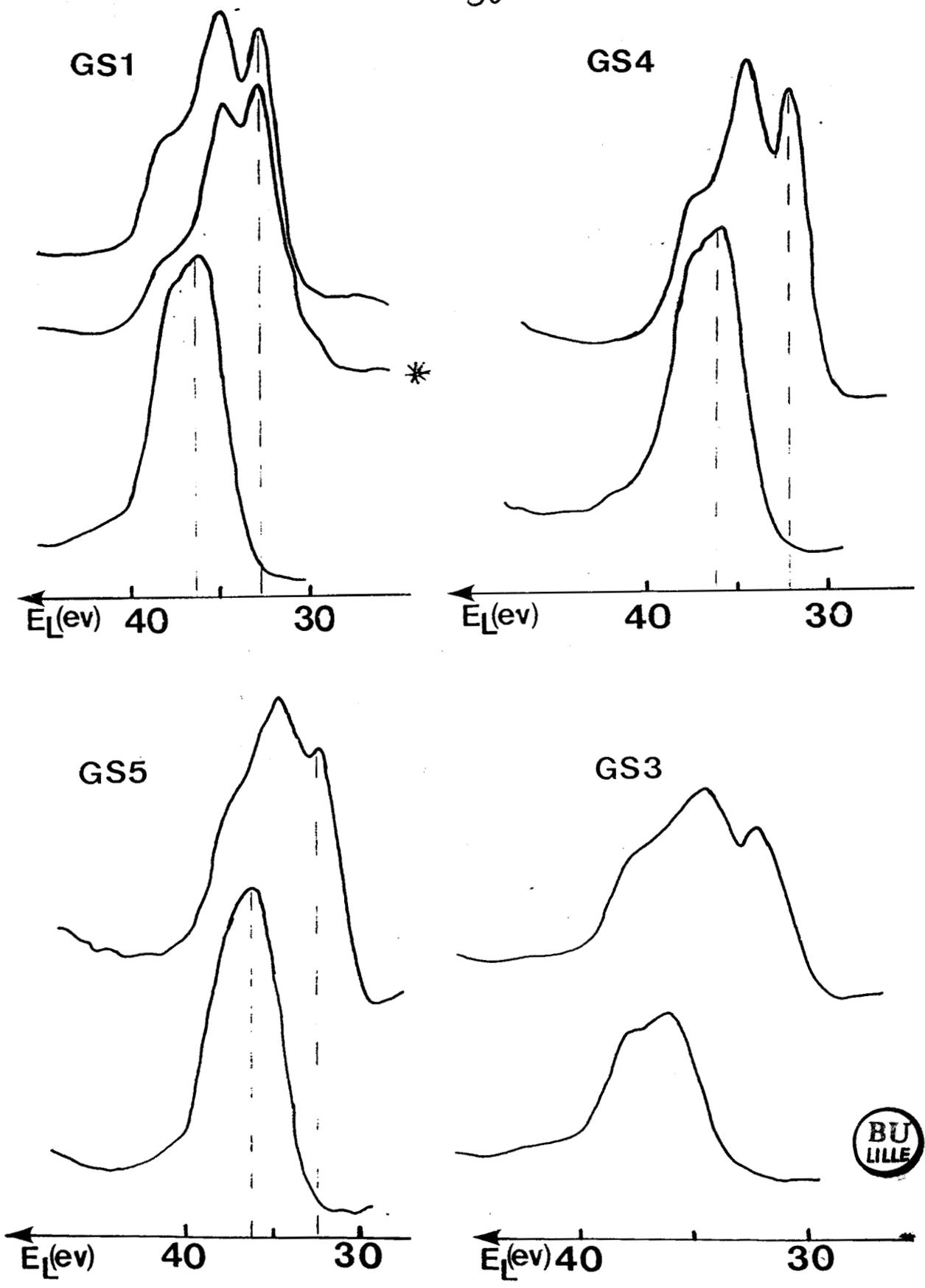
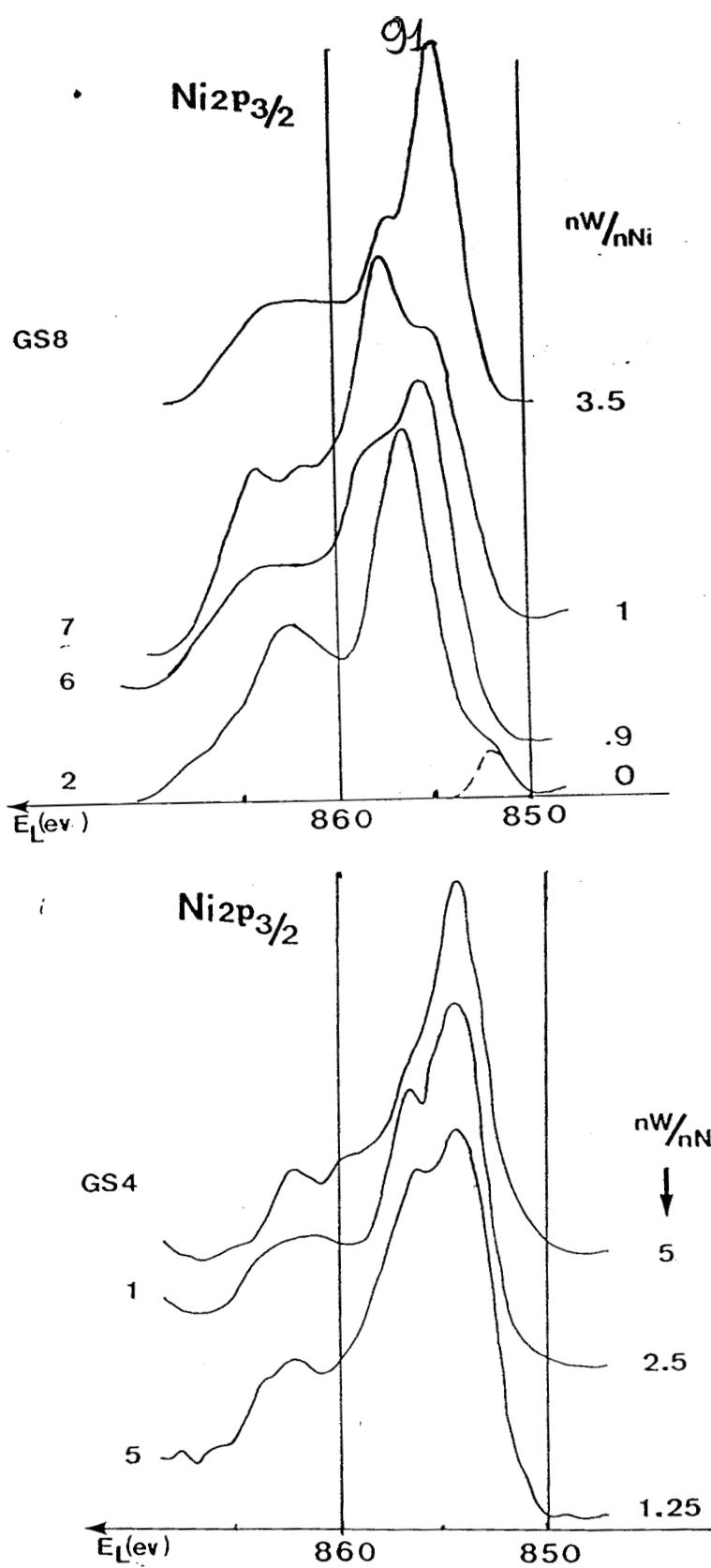


FIGURE III.9 : Spectres S.P.X. au niveau  $W_{4f}$  des catalyseurs GS oxydes et sulfures (CFR-C).



**FIGURE III.10** : Evolution du photopic Ni<sub>2p3/2</sub> en fonction de la teneur en WO<sub>3</sub>.  
Catalyseurs GS sulfurés (CFR-C)

a - catalyseurs non lavés

b - catalyseur lavés au toluène

• Pour l'échantillon GS1, dont nous étudierons la sulfuration au chapitre suivant, on peut noter que :

- 34% du soufre est sous forme de sulfate.
- 70% seulement du tungstène est apparemment sulfuré mais le rapport  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  est supérieur à 2 - si on considère la totalité du soufre - ce qui n'est pas le cas pour la sulfuration CFR-C comme on le verra aux paragraphes suivants. Il y a donc un excès de soufre même si on suppose les métaux sulfurés à 100% sous forme de  $WS_2$  et  $NiS_2$ . L'existence d'oxysulfures de tungstène et/ou de soufre lié au support ainsi que la présence d'une quantité non négligeable de soufre sous forme sulfate peut expliquer cet excès.

• Pour les échantillons GS81 à 85, les résultats sont rassemblés sur les figures III.11 et III.12 et le tableau III.3 et se résument comme suit :

- Le Tungstène : Pour tous les échantillons, le tungstène est sulfuré au moins partiellement ; un pic à  $(32 \pm 0.2 \text{ eV})$  est présent sur tous les spectres du tungstène au niveau  $4f_{7/2}$  mais les pics sont mal résolus pour la plupart. L'interpénétration des zones oxydes et sulfures ainsi que le taux de sulfuration ( $\leq 70\%$ ) montrent que le tungstène n'est pas totalement sulfuré et qu'il subsiste sinon des espèces oxydes du moins des oxysulfures en proportion importante.

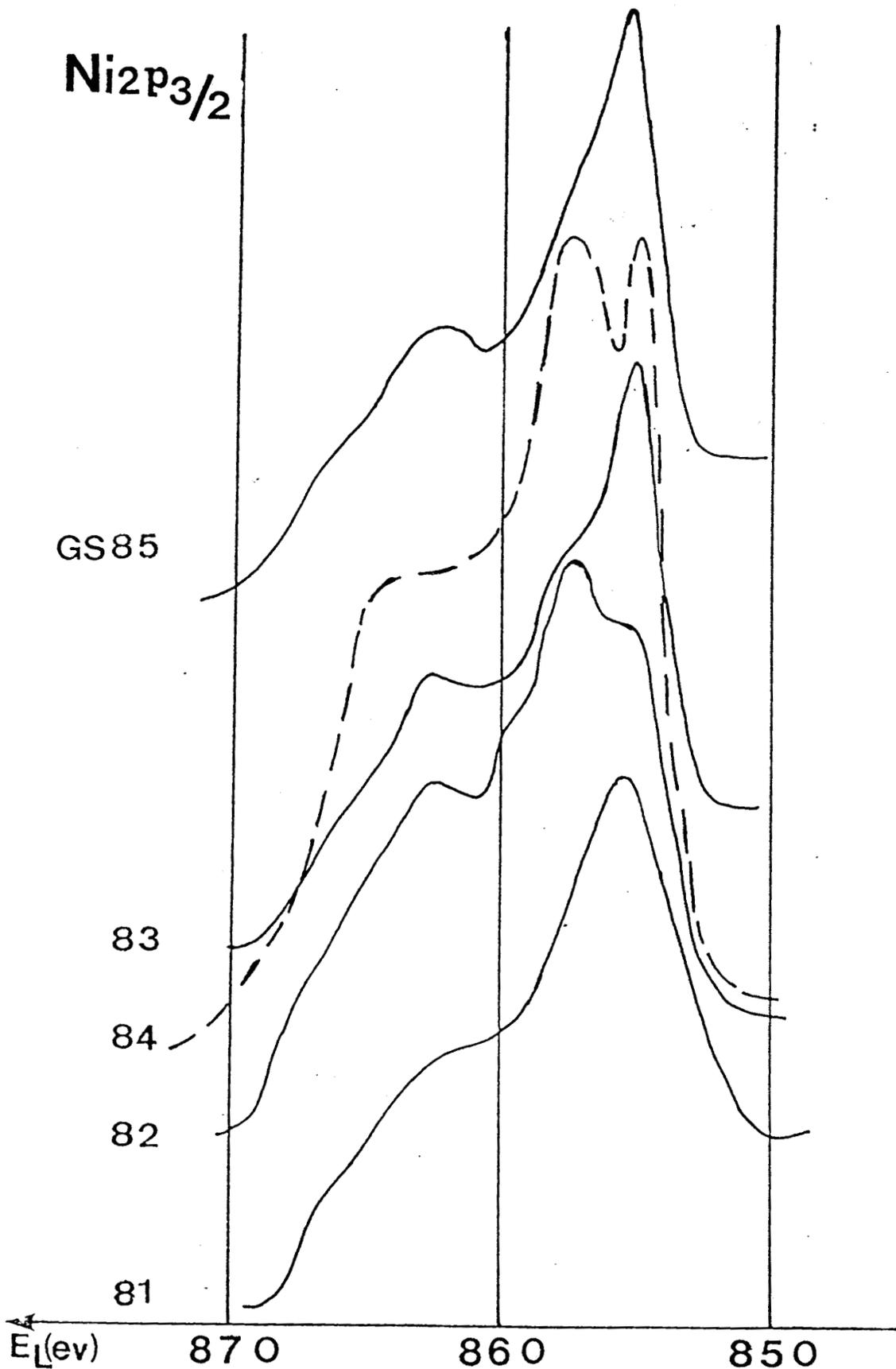
- Le Nickel : Les résultats diffèrent selon les échantillons (Tableau III.3 et Fig. III.9). Il existe toujours une composante due à l'espèce oxyde mais, comme pour la sulfuration CFR-C, son importance diminue avec la teneur en tungstène. Ainsi pour l'échantillon GS84 ( $46\% WO_3 - 2.86\% NiO/Al_2O_3$ ) l'espèce sulfurée est prédominante.

- Le Soufre : Pour tous les échantillons, le soufre est présent sous deux formes : la forme sulfure ( $E_L = (162.2 \pm 0.3) \text{ eV}$ ) et la forme sulfate ( $E_L \approx 169 \text{ eV}$ ). Comme on peut voir sur la figure III.12, la forme sulfure est dominante mais la proportion de  $SO_4^{2-}$  atteint jusqu'à 36% du soufre total. La présence de cette forme de sulfate peut avoir des origines diverses : elle peut provenir soit du conditionnement soit du bref contact avec l'air lors de l'introduction dans le spectromètre.

	$W_{f7/2} Ni_{2p3/2} S_{2p} O_{1s}$	$IS_{2p}/IA_{2p}$	$INI_{2p3/2}/IA_{2p}$	$INI_{4f+5p}/IA_{2p}$	$INI_{2p3/2}/IW_{4fep}$	$IS/I_{m\acute{e}t.}$	$IW/IS$	$INI/IS$	$nW/nS$	$nNi/nS$	$nS/nM\acute{e}t.$	$(nNi/nNi + nW)$
GS81 36.6 $WO_3$ - 1.4 NiO Sulf.-A2-IRC-(GACHET)	855.5 162.3 531.7 <4.4> <4.2> pics tr\es larges - mal r\esolus - \acute{e}cart 1 eV $Al_{2p}/C_{1s}$	0.81 (32% $SO_4^{2-}$ )	0.18	2.15	0.084	<u>0.348</u>	2.654	0.222	0.37	0.08	2.22	<u>0.178</u>
GS82 39.8 - 2.8 Sulf.-A2-IRC-(GACHET)	Tous les pics sont doubles, 32.1 857 162.5 531.8 + \acute{e}pault \epsilon \grave{a} 169.4 <4> <4.1>	1.10 (36% $SO_4^{2-}$ )	0.31	2.65	0.12	<u>0.372</u>	2.409	0.282	0.33	0.10	2.32	<u>0.232</u>
GS83 46.37 - 2.86 Sul.-A2-IRC-(GACHET)	32.1 855 161.9 532 \epsilon \grave{a} 169.3 <2.7> <3> Spectres bien r\esolus	1.19 (26% $SO_4^{2-}$ )	0.29	3.06	0.095	<u>0.355</u>	2.571	0.244	0.35	0.08	2.32	<u>0.186</u>
GS84 37 - 4.31 Sulf.-IRC-A2 (GACHET/Ar)	857.25 162.6 31.9 531.9 854.75 169.7 Les pics sont larges et mal r\esolus + h\et\erog\en\it\e de l'\acute{e}chantillon	0.82 (32% $SO_4^{2-}$ )	0.29	2.15	0.135	<u>0.336</u>	2.622	0.354	0.36	0.12	2.08	<u>0.250</u>
GS85 47 - 4.22 (Sul.-A2-IRC-(GACHET))	162.3 32.2 ? ~ 169.1 531.6 <3> <3> Pic $Al_{2p}$ largement disym\etricque mais nettement moins que GS84	0.92	0.29	2.21	0.131	<u>0.368</u>	2.402	0.315	0.33	0.11	2.27	<u>0.250</u>

Tableau III.3 : Principaux r\esultats SPX obtenus sur les catalyseurs GS81-85 sulfur\es (IRC-A2).





**FIGURE III.11** : Spectres S.P.X. au niveau  $Ni_{2p_{3/2}}$  des catalyseurs GS81-85 sulfures (IRC-A2).

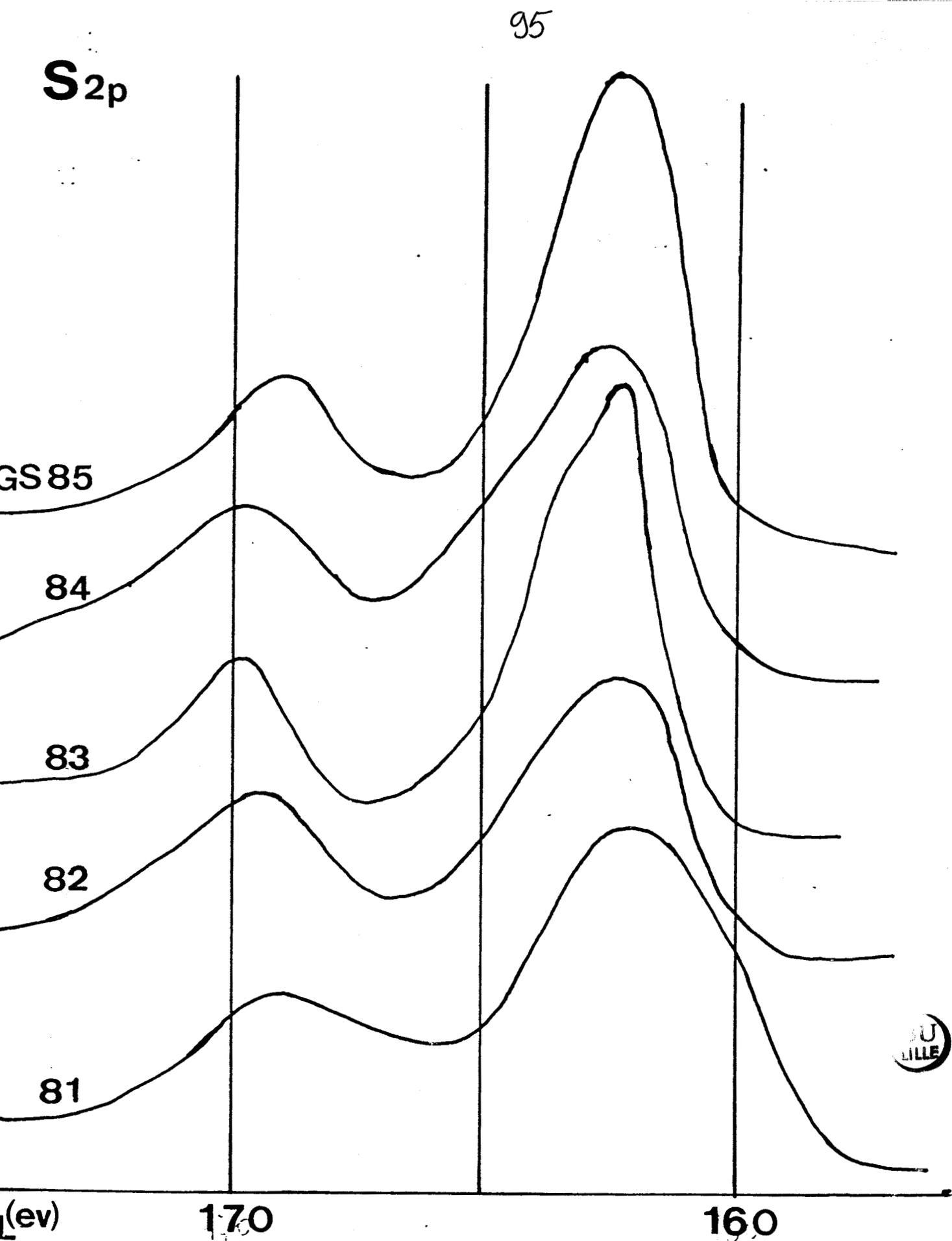
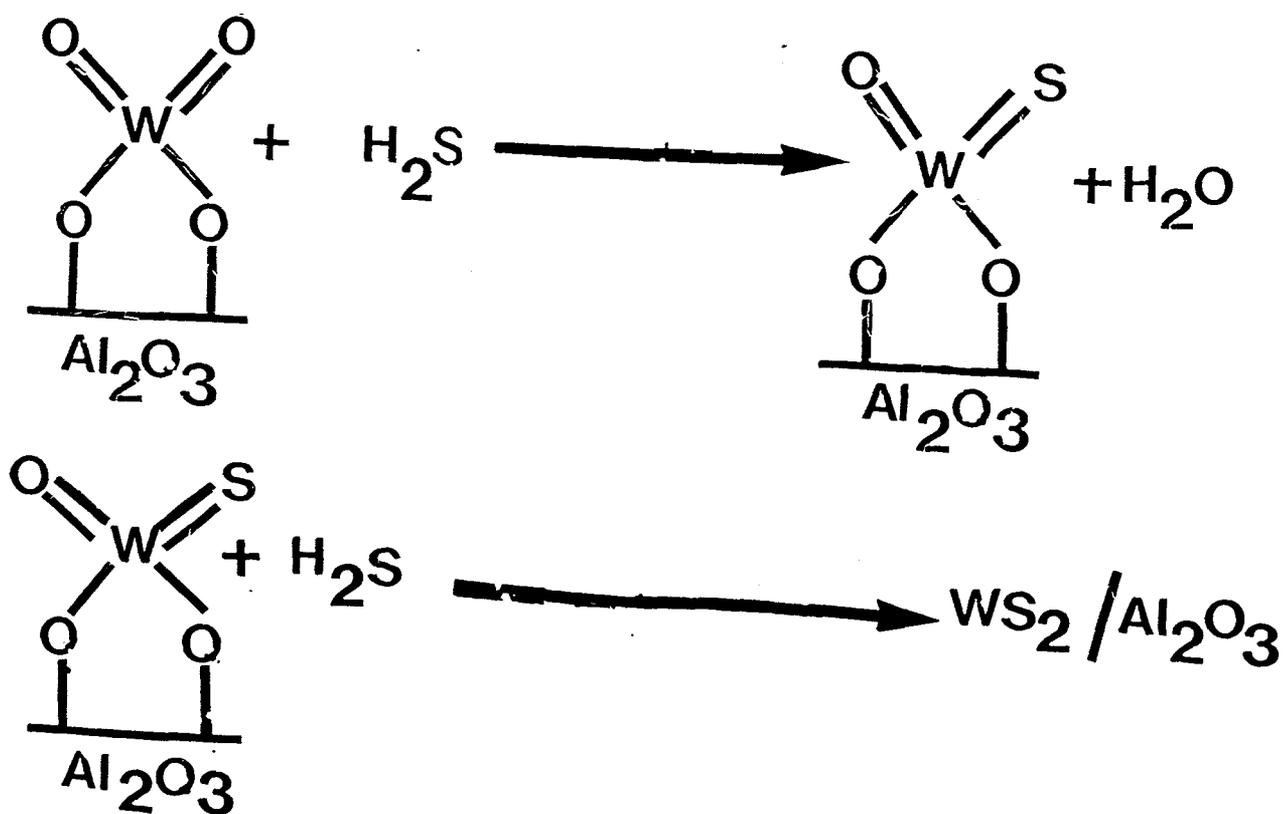


FIGURE III.12 : Spectres S.P.X. au niveau S<sub>2p</sub> des catalyseurs GS81-85 sulfures (IRC-A2).

Ces échantillons n'ayant été sulfurés que par cette méthode, on ne peut comparer les résultats obtenus avec d'autres. Cependant, on peut noter que :

- Le Nickel est plus réactif vis-à-vis de l'oxygène si on suppose qu'il a été sulfuré normalement.
- Le taux de sulfuration du tungstène est identique à celui obtenu par la méthode CFR-C.
- La stoechiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  est supérieure à 2 pour tous les échantillons (GS81-85). Il y a donc excès de soufre même si on suppose tout le tungstène sous forme de  $WS_2$  et tout le Nickel sous forme de  $NiS_2$ . Cet excès peut s'expliquer par la présence d'oxysulfures de tungstène en quantités importantes, le soufre de cette phase étant comptabilisé avec le soufre total sans pour autant intervenir avec le soufre associé aux espèces sulfures. Ceci est particulièrement vrai si l'on admet que la sulfuration se fait selon le mode proposé par HERCULES et al. [12] ; les intermédiaires étant présents en grandes quantités.



### III.1.2.2. Résultats ISS

#### a) Détection du soufre par ISS

Sur la figure III.13, on remarque que le pic du soufre n'est qu'un épaulement du signal d'Aluminium qui est très proche. Mais le soufre semble avoir une "mauvaise réponse" ISS car même sur des échantillons massiques, où la teneur en soufre est élevée, on observe un signal de faible intensité. Ceci est vraisemblablement dû à une probabilité de neutralisation des ions  $\text{He}^+$  très forte à l'impact des ions  $\text{S}^{2-}$ . Néanmoins, l'influence du soufre peut se voir d'une manière indirecte en comparant l'évolution des différents signaux obtenus sur les catalyseurs sulfurés.

#### b) Décapage ionique par $\text{He}^+$

Après sulfuration, si nous ne pouvons comparer directement les intensités entre elles, l'évolution de celles-ci en fonction du temps d'érosion montre quelques différences par rapport aux observations notées sur les précurseurs oxydes (Fig. III.14). La principale concerne le tungstène qui semble, dans ce cas, peu sensible au décapage : l'intensité du pic  $I(\text{W})$  reste en effet constante. Par contre, le Nickel et l'Aluminium conservent le même comportement (décroissance d'un facteur 5 de  $I(\text{Ni})$  et croissance de  $I(\text{Al})$  d'un facteur 1.6) que sur les précurseurs oxydes. L'oxygène reste peu sensible au décapage (variation de  $I(\text{O})$  de 20% au maximum) mais, dès les premiers instants d'érosion, nous remarquons une augmentation du signal dûe probablement au décapage du soufre.

### III.1.2.3. Discussion et conclusion

Quel que soit le mode de sulfuration (CFR-C lavés ou non et IRC-A2), le tungstène est incomplètement sulfuré mais la présence de 3 pics ( $5p3/2$ ,  $4f5/2$  et  $4f7/2$ ) et l'interpénétration en énergie de liaison des zones oxyde et sulfure de tungstène ne nous permettent pas de décomposer les raies, aussi nous sommes-nous contentés d'évaluer le taux de sulfuration qui est de 75% en moyenne, quelle que soit la composition alors que pour les sulfures mixtes non supportés, le tungstène est sulfuré à 90% [80] dans le cas des oxydes sulfurés (MOS) et 100% dans le cas des précipités sous forme sulfure (HSP). Cette difficulté de sulfuration est dûe à une forte interaction avec le support.

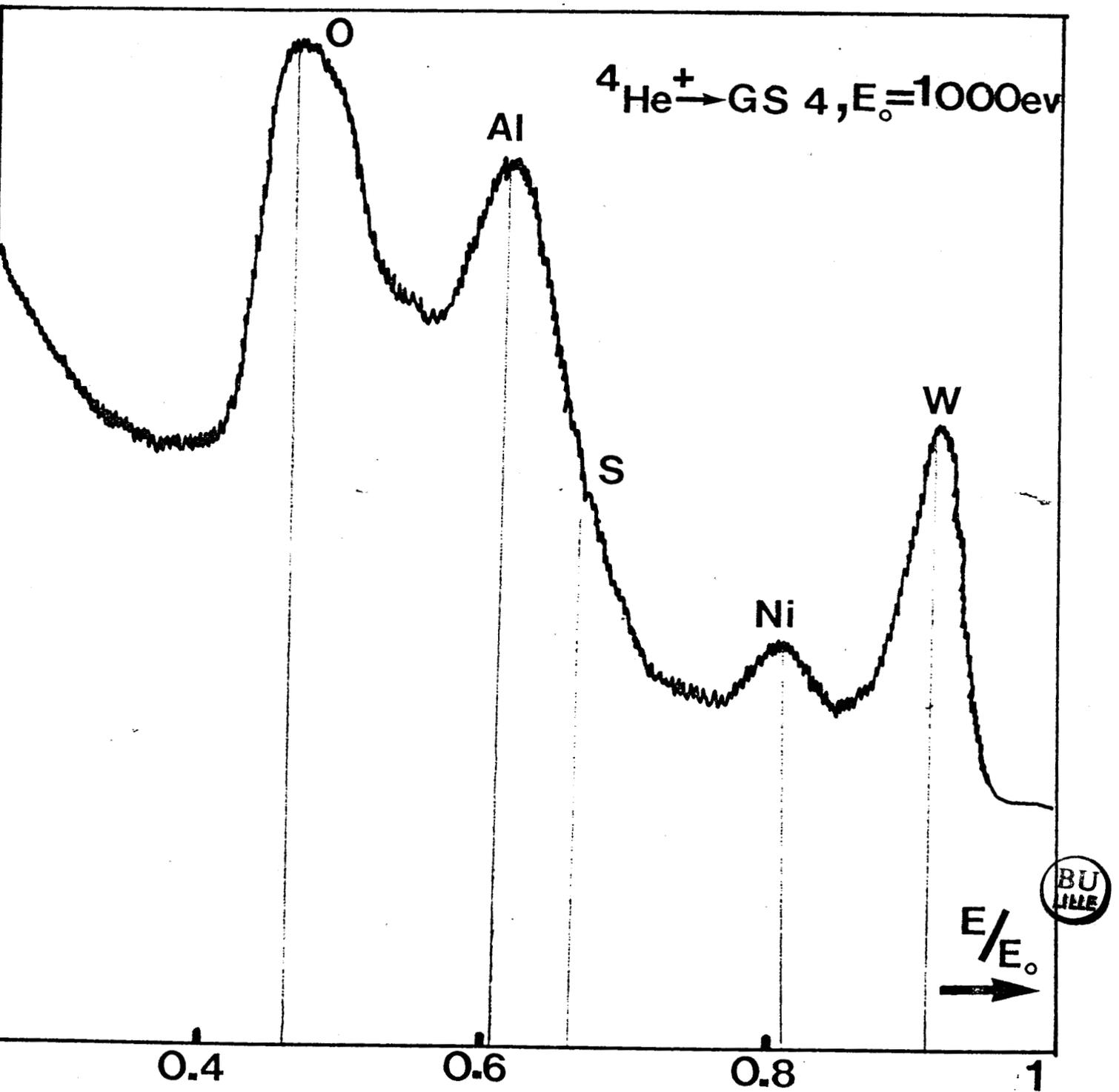


FIGURE III.13 : Spectre I.S.S. d'un catalyseur GS sulfure.

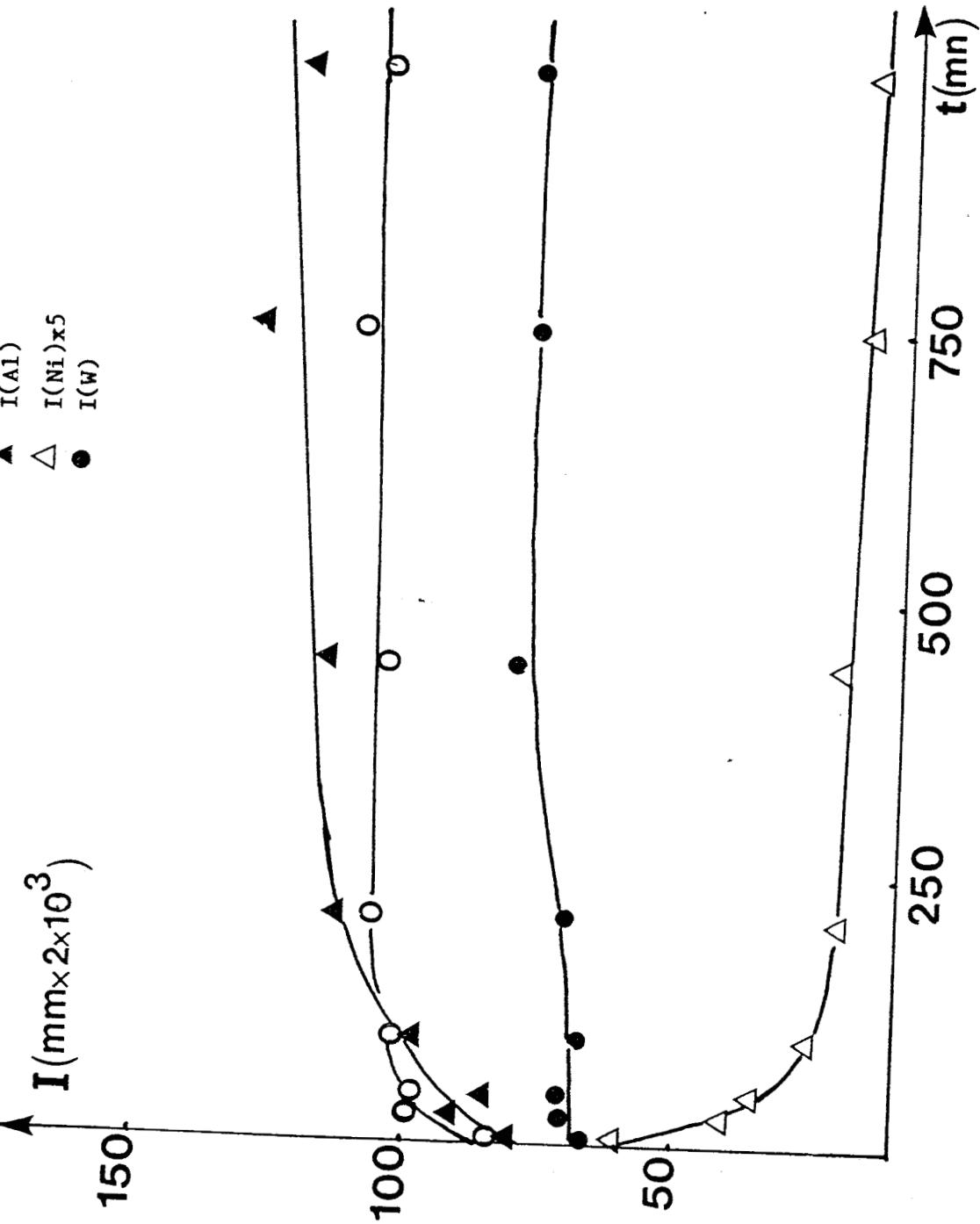


FIGURE III.14 : Décapage ionique par  $\text{He}^+$  d'un catalyseur GS sulfure



Dans le cas du Nickel, bien que nous ayons attribué le signal à 854.4 eV à une seule espèce de Nickel sulfuré, la largeur des raies (L.M.H.  $\sim 4-6$  eV) suggère l'existence de plus d'un type de Nickel. En plus du Nickel de la phase mixte Ni-W-S, la présence d'un sulfure de Nickel indépendant du tungstène et analogue à celui détecté sur les sulfures mixtes non supportés est plus que probable si on suppose que l'écart entre les énergies de liaison (854.4 eV contre 853.5 et 855.2 eV pour les non-supportés [80]) est dû à l'effet du support.

L'oxydation du Nickel observée sur les lavés est probablement due au contact avec l'oxygène durant la conservation et le transfert (puisque les catalyseurs conservés sous heptane semblent identiques aux non-lavés) plutôt qu'à une mauvaise sulfuration, le mode de sulfuration étant le même (CFR-C). La même explication peut être avancée dans le cas de la sulfuration selon le mode IRC-A2.

En conclusion donc,

- Le tungstène incomplètement sulfuré en  $WS_2$  ( $\sim 75\%$ ) ne se réoxyde pas aussi facilement que le Nickel au contact de l'air.
- Le Nickel sulfuré existe sous deux formes : l'une associée au tungstène dans une phase mixte Ni-W-S et l'autre, indépendante du tungstène, et probablement en interaction avec le support ou sous forme de sulfure de Nickel massique (si l'on admet que, malgré une température de  $350^\circ C$ , la sulfuration CFR-C est sévère à cause de la pression et du mode de sulfuration).

## III.2. REPARTITION DES ESPECES

### III.2.1. Recouvrement de l'Alumine : monocouche - empilement

#### III.2.1.1. Résultats SPX - Analyse quantitative

Nous avons procédé à une étude quantitative de la dispersion du Nickel et du tungstène en mesurant l'intensité relative (appelée réponse photoélectronique) des signaux,  $W_{4f,5p3/2}$  et  $Ni_{2p3/2}$  par rapport à celle du signal  $Al_{2p}$ . Dans le cas des catalyseurs sulfurés, nous essayerons d'établir la stoechiométrie Soufre/Métaux ( $nS/nNi + nW$ ) à partir des mesures des intensités des signaux  $S_{2p}$ ,  $W_{4f+5p3/2}$  et  $Ni_{2p3/2}$ .

Les rapports  $[I(W)/I(Al_{2p})]_{SPX}$  et  $[I(Ni_{2p3/2})/I(Al_{2p})]_{SPX}$  sont reportés sur les figures III.15 et III.16 en fonction des rapports atomiques  $nW/nAl$  et  $nNi/nAl$ .

Pour le Nickel (Fig. III.15), la réponse photoélectronique semble indiquer qu'il est bien dispersé en monocouche à la surface de l'Alumine et ce, quelle que soit la concentration (dans le domaine étudié) en Nickel et même en tungstène puisque les échantillons n'ont pas tous la même teneur en tungstène. La pente de la droite expérimentale correspond - aux incertitudes de mesure des intensités SPX près - à la pente déterminée d'après l'expression (I-8).

Pour les sulfures, la droite est au dessous de celle des précurseurs oxydes probablement à cause d'une modification de la structure de surface qui aurait formé des agrégats de sulfure de Nickel et éventuellement de Nickel métallique ( $Ni^0$ ) dans certains cas. Ceci est particulièrement vrai dans le cas du catalyseur GS6 qui contient 8.2% de NiO (en poids). Une autre explication, peu probable, serait la diffusion du Nickel dans le réseau de l'Alumine lors de la sulfuration.

Pour le tungstène (Fig. III.16), la réponse n'est pas la même selon le domaine de concentration. Le rapport  $[I(W)/I(Al)]_{SPX}$  est proportionnel à  $nW/nAl$  jusqu'à la valeur de  $15 \cdot 10^{-2}$  environ ( $\sim 7$  atomes de  $W/nm^2$ ) indiquant que pour les faibles concentrations, le tungstène est bien dispersé et se

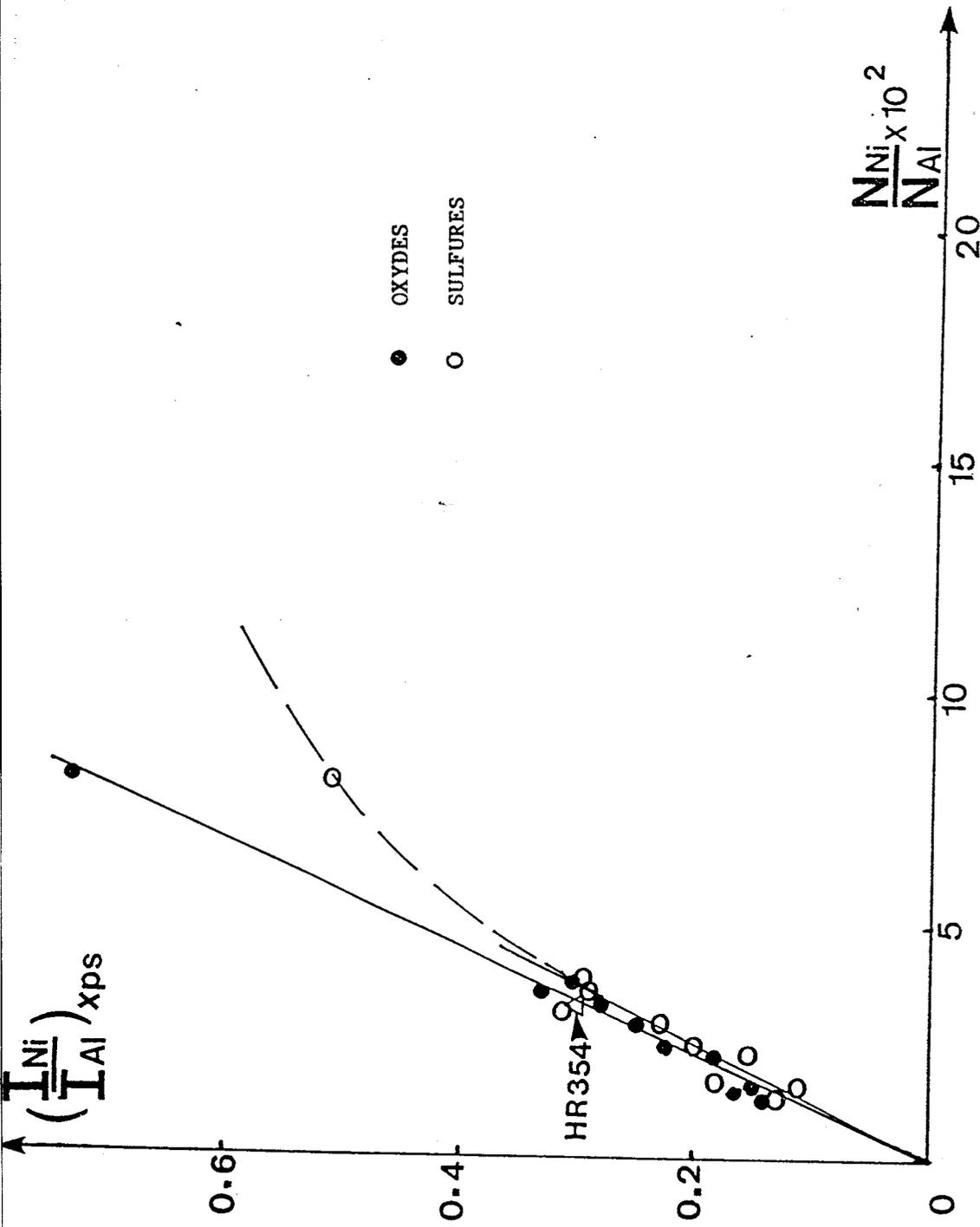


FIGURE III.15 : Réponse photoélectronique du nickel en fonction du taux de nickel déposé sur l'alumine



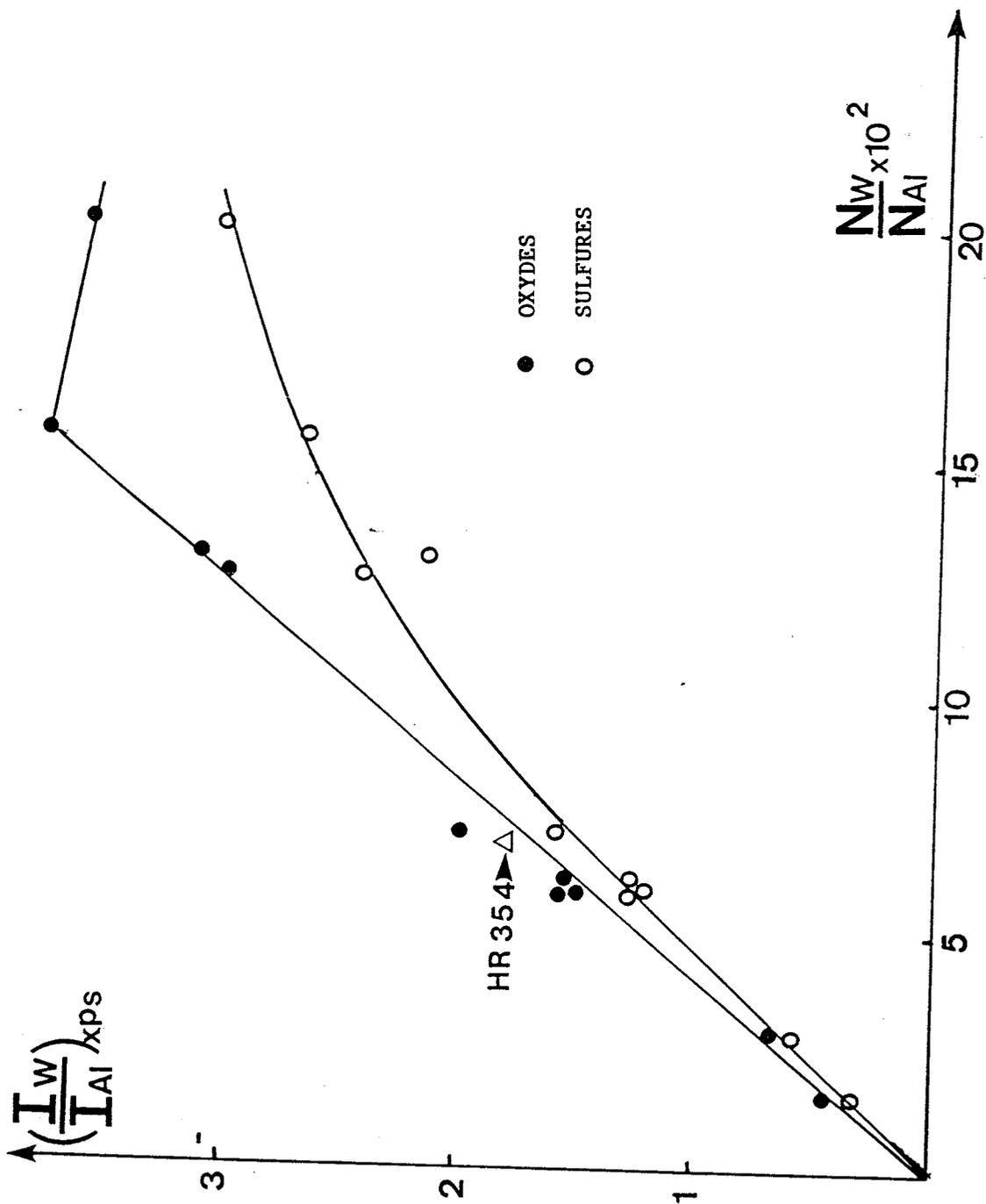


FIGURE III.16 : Réponse photoélectronique du tungstène en fonction du taux de tungstène déposé sur l'alumine



répartit en monocouche uniforme à la surface de l'Alumine [39] indépendamment de la teneur en Nickel. Pour  $nW/nAl \geq 15 \times 10^{-2}$  ( $\sim 7$  atomes de  $W/nm^2$ ), apparaît le début d'un plateau indiquant la saturation. Le même phénomène a été observé dans le cas du système  $Mo/Al_2O_3$  [21, 35] à partir de  $nMo/nAl = 10 \times 10^{-2}$  ( $\sim 5$  atomes de  $Mo/nm^2$ ) et a été interprété par la formation de cristallites tridimensionnels de  $MoO_3$  et confirmée par RAMAN. Dans le cas du système  $WO_3/Al_2O_3$ , les mêmes observations ont été faites par RAMAN et l'on peut dire que le plateau observé indique la formation de  $WO_3$  mal dispersé.

La sulfuration change la nature des composés à la surface de l'Alumine, leurs réponses photoélectroniques peuvent, par conséquent, être sensiblement modifiées. Il apparaît que la réponse  $[I(W)/I(Al)]_{SPX}$  devient inférieure à celle relevée sur les précurseurs oxydes (Fig. III.16). Si l'on suppose la formation de  $WS_2$  - qui a une structure lamellaire - la baisse d'intensité du signal du tungstène s'explique par un empilement des feuillets de  $WS_2$ . L'épaisseur ainsi obtenue serait de l'ordre ou supérieure au libre parcours moyen des électrons. Des observations en microscopie électronique ont confirmé l'existence de feuillets de  $WS_2$  empilés (nombre moyen de feuillets par empilement  $\sim 3$  à 4).

#### III.2.1.2. Résultats ISS - Approche semi-quantitative

D'un échantillon à l'autre, la comparaison des intensités ISS absolues ne peut se faire en raison de l'hétérogénéité du matériau étudié. Aussi est-il nécessaire d'utiliser une référence interne pour suivre l'évolution relative des réponses ISS en fonction du taux de tungstène et de Nickel déposés. Nous avons pris l'oxygène qui, contrairement à l'Aluminium, est peu sensible à l'effet d'écran et l'intensité du signal  $I(O)$  ne varie pas beaucoup au cours du décapage ionique (Fig. III.4 et III.14). Nous avons donc suivi l'évolution des intensités relatives  $I(W)/I(O)$ ,  $I(Ni)/I(O)$  en fonction de la charge du support en W et Ni, et ceci extrapolé au temps d'érosion  $t = 0$ .

Nous donnons sur la figure III.17 les résultats obtenus avec les précurseurs oxydes et les catalyseurs sulfurés. Nous constatons, pour les précurseurs oxydes, que le rapport  $[I(W)/I(O)]_{ISS}$  croît de manière continue avec

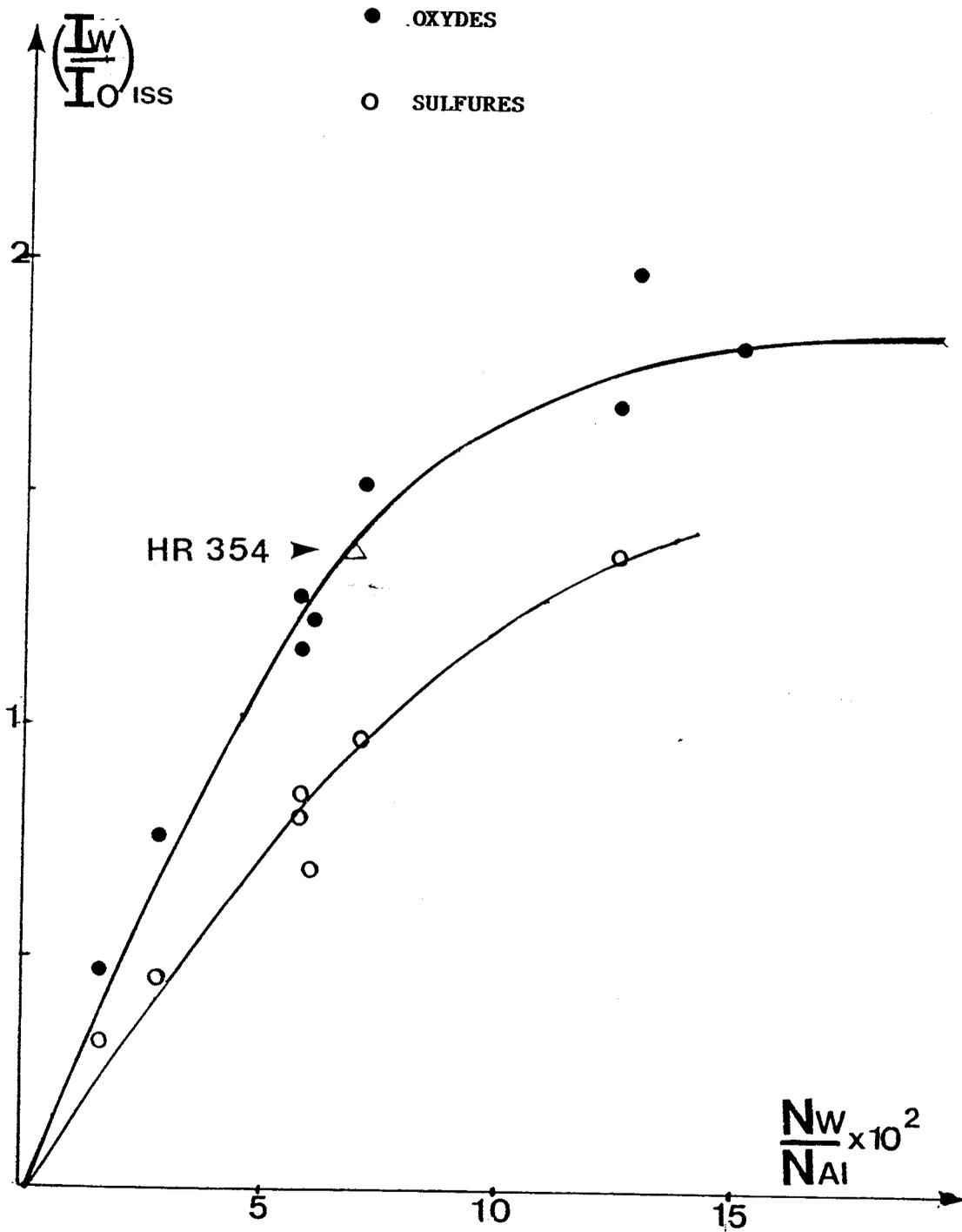


FIGURE III.17 : Réponse I.S.S. du tungstène en fonction du taux de tungstène déposé sur l'alumine.

le taux de tungstène jusqu'à  $(nW/nAl) \approx 10 \times 10^{-2}$  (valeur comparable à celle trouvée pour le système  $Mo/Al_2O_3$ ) soit environ 4.7 atomes de W/nm<sup>2</sup>. Jusqu'à cette teneur en W, et indépendamment de la teneur en Nickel, l'ISS montre la bonne dispersion du W à la surface du support. Parallèlement le rapport  $[I(Al)/I(O)]_{ISS}$  décroît quand  $[I(W)/I(O)]_{ISS}$  augmente, ce qui montre que le tungstène se répartit bien à la surface du support et atténue le signal de l'Aluminium en lui faisant écran. Pour des concentrations plus élevées, l'apparition du plateau sur la courbe confirme le début d'une croissance tridimensionnelle (multicouche) qui masque les autres éléments (effet d'écran) qui deviennent moins accessibles et plus particulièrement le Nickel comme nous le verrons par la suite.

Pour les catalyseurs sulfurés, comme pour les oxydes, l'oxygène a été pris comme référence pour les intensités relatives. Nous obtenons pour le tungstène le même type de réponse que pour les précurseurs oxydes : une réponse croissante en fonction du taux de tungstène témoignant d'une bonne dispersion aux faibles teneurs mais l'intensité relative  $[I(W)/I(O)]_{SPX}$  semble toutefois plus faible que celle des oxydes. Ceci est dû d'une part à l'effet d'écran du soufre et d'autre part à la formation des feuillets  $WS_2$  ayant un taux de recouvrement de l'Alumine plus faible que celui de la phase oxyde. Le rapport  $[I(Al)/I(O)]_{ISS}$  ne décroît pas de manière importante, comme ce fût le cas pour les oxydes ; l'effet d'écran du tungstène semble moins important (empilement des feuillets  $WS_2$ ).

Pour la réponse  $[I(Ni)/I(O)]_{ISS}$ , le Nickel étant très sensible au décapage, on tiendra compte de la teneur en tungstène puisque la technique ISS - contrairement à la SPX dont la profondeur d'analyse est de 50 Å environ - n'analyse que la dernière couche.

Pour les oxydes, les résultats se placent dans un domaine limité par deux droites mais l'échantillon le plus chargé en Nickel (GS6) ainsi que les échantillons à forte teneur en tungstène apparaissent nettement en dehors de ce domaine. Pour le GS6, la dérivation par rapport aux autres échantillons est probablement due à une moins bonne dispersion du Nickel alors que pour les fortes teneurs en tungstène, c'est la formation de cristallites  $WO_3$  qui masque le Nickel.

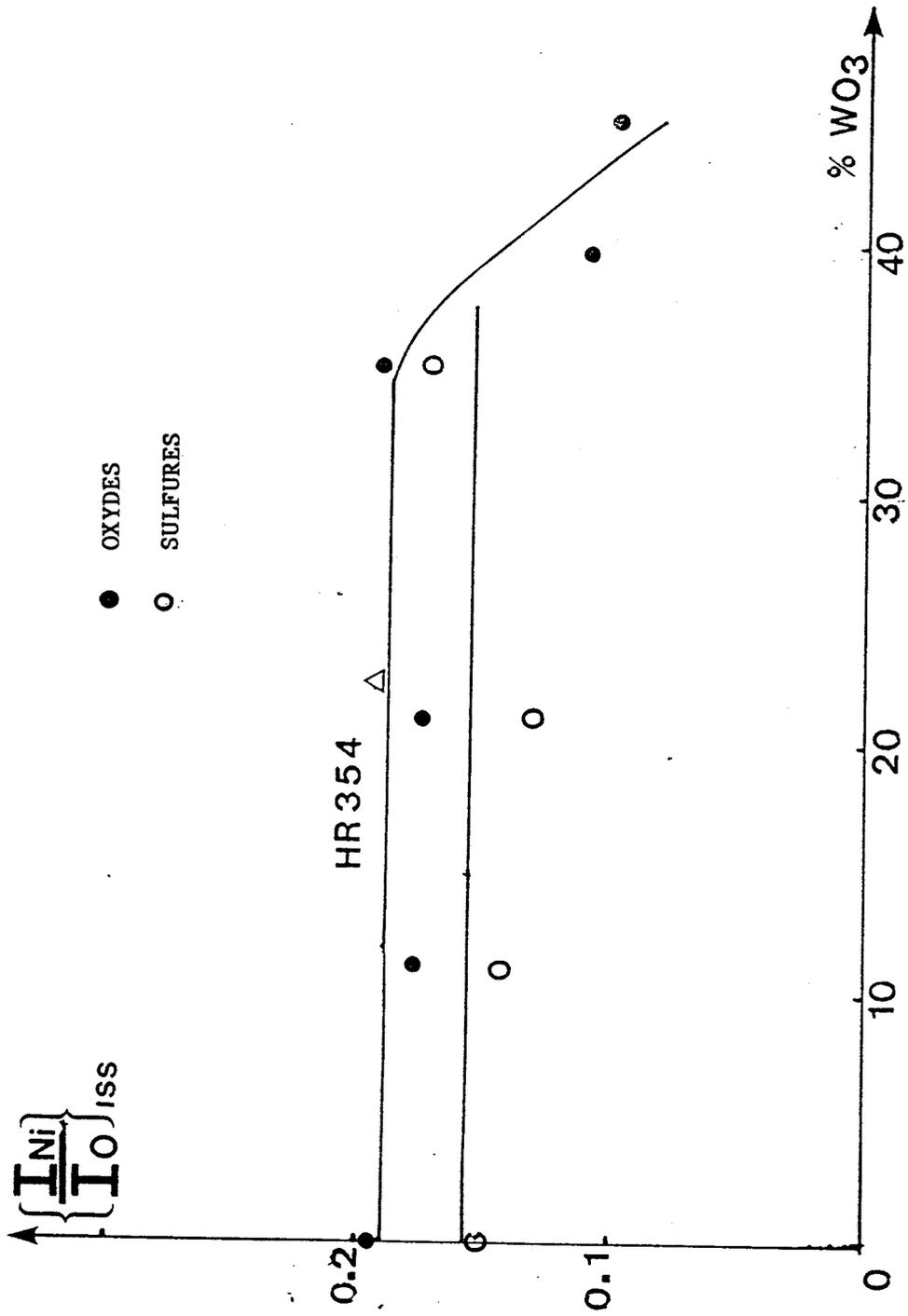


FIGURE III.18 : Réponse I.S.S. du nickel en fonction de la teneur en WO<sub>3</sub>.



Ce dernier point apparaît de façon plus claire sur la figure III.18 dans laquelle est représentée la réponse  $[I(\text{Ni})/I(\text{O})]_{\text{ISS}}$  en fonction de la teneur en  $\text{WO}_3$  pour une série d'échantillons à teneur en NiO constante ( $\sim 3\%$ ). Jusqu'à 35% en  $\text{WO}_3$ , l'intensité du Nickel est peu affectée, elle est sensiblement la même que pour l'échantillon ne comportant pas de tungstène (GS2). Par contre, pour les échantillons de plus forte teneur en  $\text{WO}_3$ , et correspondant au palier de la réponse  $[I(\text{W})/I(\text{Al})]_{\text{SPX}} = f(n\text{W}/n\text{Al})$  (Fig. III.16), l'intensité relative  $[I(\text{Ni})/I(\text{O})]_{\text{ISS}}$  est plus faible ; les cristallites de  $\text{WO}_3$  masquent le Nickel présent à la surface de l'Alumine.

Pour les catalyseurs sulfurés, nous obtenons pratiquement la même réponse quel que soit le taux de tungstène (Fig. III.18). Il semble donc que la quantité de Nickel vu par ISS soit constante après sulfuration.

### III.2.2. Taux de sulfuration du tungstène et du Nickel - Stoechiométrie Soufre/Métaux

La réponse photoélectronique du soufre exprimée par le rapport  $[I(\text{S}_{2p})/I(\text{Al}_{2p})]_{\text{SPX}}$  est d'autant plus importante que la charge en oxydes est élevée (Tableau III.4). Il est alors intéressant de voir comment évoluent les stoechiométries  $(n\text{S}/n\text{Ni} + n\text{W})_{\text{SPX}}$  et  $(n\text{Ni}/n\text{Ni} + n\text{W})_{\text{SPX}}$  mais les valeurs seront à prendre avec précaution puisque - comme nous le verrons - le tungstène et le Nickel ne sont pas totalement sulfurés.

Après sulfuration, le profil du pic  $\text{W}_{4f}$  semble, apparemment, identique pour tous les échantillons (Fig. III.9), compte tenu de l'intensité relative sensiblement constante, de l'épaulement dû à l'espèce oxyde résiduelle et d'une largeur à mi-hauteur variant peu (sauf pour GS1 sulfuré IFP où l'épaulement et la L.M.H. sont plus faibles).

Le calcul du taux de sulfuration du tungstène (mode de calcul présenté au Chapitre I) confirme cette constatation et l'on a un tungstène sulfuré à  $70 \pm 5\%$ .

La figure III.10 montre que le taux de sulfuration du Nickel est d'autant plus élevé que le rapport atomique  $n\text{W}/n\text{Ni}$  est grand puisque le profil du pic  $\text{Ni}_{2p3/2}$  présente un épaulement vers 857 eV dû aux espèces oxydes et qui est d'autant plus faible que le rapport  $n\text{W}/n\text{Ni}$  est plus élevé.

L'état de sulfuration du Nickel dépend donc fortement de la teneur en tungstène. Le Nickel seul sur alumine n'est pas sulfuré mais partiellement réduit à l'état métallique. Quand le tungstène est en forte proportion ( $nW/nNi = 5$  pour GS4), la stoechiométrie  $nS_{Ni}/nNi$  est égale à 2.15 ( $nS_{Ni}$  est le nombre d'atomes de soufre associés au Nickel), ce qui présume une sulfuration complète du Nickel sous la forme de  $NiS_2$ . Pour les plus faibles proportions, le rapport  $nS_{Ni}/nNi$  est inférieur à 2, la totalité du Nickel n'est pas sulfuré, comme le montre le profil des photopics correspondants (Fig. III.10).

Lorsqu'il y a sulfuration du Nickel, il semble qu'il n'y ait pas formation de Nickel métallique, mais ceci est difficile à prouver dans la mesure où la quantité de Nickel métallique formé peut être faible et donc difficilement décelable, du fait que la résolution en énergie entre les espèces  $NiS_2$  et  $Ni^0$  est assez faible (de l'ordre de 1'eV).

Puisque le taux de sulfuration du Nickel augmente avec la teneur en tungstène, la présence de deux phases (ou environnements) de Nickel est vraisemblable : une phase sulfurable qui correspond à un Nickel en interaction avec le tungstène et une phase non sulfurable correspondant au Nickel en interaction avec le support. Se basant sur une stoechiométrie  $nS/nW = 2$ , la stoechiométrie  $nS/nNi$  est de l'ordre de 2, ce qui semble indiquer la présence d'une phase  $xNiS_2$ ,  $yWS_2$  bien définie et similaire à la phase Co-S-Mo-S décrite par TOPSØE et al. [40].

Si on compare la stoechiométrie  $nS/nNi$  des catalyseurs GS à celle déterminée sur les sulfures mixtes Ni-W ( $nS/nW \approx 1.35$ ), on s'aperçoit que la différence est très importante mais elle peut être expliquée par une stoechiométrie  $nS/nW$  supérieure à 2.

En effet, KASZTELAN et al. [41] trouvent dans une modélisation géométrique (corrélée par des mesures en catalyse) que le rapport  $nSoufre/nMétal$  (W ou Mo) peut être supérieur à 2 dans le cas de petits cristallites de  $MoS_2$  ou  $WS_2$  complètement saturés en soufre sur les bords. C'est ainsi que le rapport  $nS/nW$  atteint 2.4 pour un pavé comportant de l'ordre de 40 atomes de W.

Echantillons	Sulfuration Traitement	$\tau_s (W)$	$\left[ \frac{I(S_{2p})}{I(A_{2p})} \right]_{SPX}$	$\left( \frac{nS}{nNi+nW} \right)_{SPX}$	$\left( \frac{nNi}{nNi+nW} \right)_{SPX}$	$\left( \frac{nS}{nNi+nW} \right)_{théor.}^a$	$\alpha$	$\gamma$
GS1	IFP-C	93	0.40	1.64	0.31	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 1.21	0.32	0.13
	CFR-C	73	0.38	1.51	0.32	NiS + 1.31		
	CFR-C lavé au toluène	38 44% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.48	2.27	0.34	NiS <sub>2</sub> + 1.63		
GS2	CFR-C	0	0.03	0.55	1	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 0.67	1	0.04
	CFR-C lavé au toluène conservé sous Ar	0	0.03	0.49	1	NiS 1 NiS <sub>2</sub> 2		
GS3	CFR-C	70	0.29	1.59	0	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> } NiS } 1.40 NiS <sub>2</sub> }	0	0.09
	CFR-C lavé au toluène conservé sous Ar	44 16% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.25	1.41	0			
GS4	CFR-C	74	0.36	1.69	0.19	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 1.33	0.18	0.11
	CFR-C lavé au toluène conservé sous Ar	48 31% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.44	/	/	NiS + 1.39 NiS <sub>2</sub> + 1.57		
GS5	CFR-C	77	0.20	1.49	0.44	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 1.15	0.45	0.09
	CFR-C lavé au toluène conservé sous Ar	45 43% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.22	/	/	NiS + 1.30 NiS <sub>2</sub> + 1.75		
GS6	CFR-C lavé au toluène conservé dans l'heptane	/	0.55	1.39	0.44	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 1.01	0.53	0.20
	CFR-C lavé - filtré - vieilli en atmosphère inerte	/	0.62	1.54	0.46	NiS + 1.19		
	CFR-C lavé - fraîchement filtré	/	0.62	1.47	0.44	NiS <sub>2</sub> + 1.72		
GS7	CFR-C lavé au toluène conservé dans l'heptane	67 7% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.11	1.35	0.47	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 1.01 NiS + 1.17 NiS <sub>2</sub> + 1.66	0.49	0.06
GS8	CFR-C lavé au toluène conservé dans l'heptane	61	0.73	1.67	0.31	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 1.09 NiS + 1.17 NiS <sub>2</sub> + 1.40	0.23	0.20

Tableau III<sup>4</sup>: Taux de sulfuration du tungstène ( $\tau_s(W)$ ) et stoechiométrie  $(nS/nNi+nW)_{SPX}$  pour les catalyseurs GS sulfurés CFR-C.

<sup>a</sup> Stoechiométrie  $(nS/nNi+nW)_{théorique}$  calculé sur la base d'un tungstène sulfuré en WS<sub>2</sub> à  $\tau_s(W)$ .



Le tableau III.4 montre qu'il y a un excès de soufre puisqu'en réalité tout le tungstène n'est pas sulfuré. Cet excès de soufre peut s'expliquer par une sursaturation des bords des feuillets (les cristallites étant de petites tailles), par  $H_2S$  fortement adsorbé sur le support, ou par l'existence d'oxy-sulfures de tungstène (puisque'il subsiste toujours des liaisons W-O-Al).

### III.2.3. Conclusion

L'étude des catalyseurs sous leurs formes oxyde et sulfure (CFR-C et IRC-A2) nous a permis d'établir que :

Pour les oxydes :

- L'énergie de liaison du tungstène comparable à celle de  $Al_2(WO_4)_3$  suggère une interaction très forte avec le support.
- L'énergie de liaison du Nickel montre que celui-ci n'est pas sous forme NiO mais plutôt en interaction avec le support (énergie comparable à celle de  $NiAl_2O_4$ ) ou avec le tungstène (proximité des énergies de liaison de  $NiAl_2O_4$  et  $NiWO_4$  - sulfurabilité du Nickel dépendant de la teneur en tungstène).
- L'analyse quantitative des résultats SPX et ISS montre la bonne dispersion du tungstène pour les faibles teneurs et l'existence de trois domaines de concentration en tungstène :

- ①  $(nW/nAl) \leq 8.10^{-2}$  : Bonne répartition en monocouche.
- ②  $8 \times 10^{-2} < (nW/nAl) \leq 15 \times 10^{-2}$  : Début de croissance tridimensionnelle (multicouche) sans apparition de  $WO_3$ .
- ③  $(nW/nAl) > 15.10^{-2}$  : Formation de  $WO_3$  très mal dispersée.

Pour les sulfures :

- Formation de feuillets de  $WS_2$  et empilement de ceux-ci.

- Le tungstène est incomplètement sulfuré.
- Présence d'une phase mixte du type Ni-W-S schématiquement symbolisé par  $xNiS_2-yWS_2$ .

### III.3. REACTIVITE DES CATALYSEURS SULFURES - TRAITEMENT/H<sub>2</sub>

#### III.3.1. Introduction

Dans le but d'étudier la labilité du soufre et la comparer avec celle des sulfures mixtes massiques et en corrélation avec les manipulations d'adsorption d'ammoniac suivies par gravimétrie, nous avons procédé à des traitements réducteurs sous H<sub>2</sub> de catalyseurs GS sulfures et étudiés par SPX.

En effet, il est bien établi dans la littérature que les catalyseurs d'hydrotraitement sulfurés sont constitués de cristallites de WS<sub>2</sub> (ou MoS<sub>2</sub>) formés de feuilletts où le promoteur Ni (ou Co) est probablement localisé sur les bords [42, 46]. D'autre part, il est bien admis que les lacunes de soufre sont les sites actifs en HDS [47, 48]. KONINGS et al. [49] rapportent que ce sont les ions W<sup>3+</sup> (Mo<sup>3+</sup>) de surface associées aux vacances anioniques qui jouent le rôle de centres actifs en HDS. BACHELIER [50] trouve une bonne corrélation entre la chimisorption de CO et l'activité HDS de MoS<sub>2</sub> et puisque CO se chimisorbe préférentiellement sur les vacances de soufre, il devient évident que ce sont ces vacances qui jouent le rôle des sites actifs.

Récemment, des tests d'activité réalisés dans le laboratoire [51] sur les sulfures Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après traitement sous H<sub>2</sub>, ont montré une bonne corrélation entre la température de réduction et l'activité catalytique.

Par ailleurs l'adsorption d'hydrogène semble donner les meilleurs renseignements sur la détermination des sites actifs d'HDS. En effet, il a été montré que la quantité d'hydrogène chimisorbée irréversiblement sur les catalyseurs réduits ou sulfurés était proportionnelle au nombre de vacances anioniques [52] dont la concentration augmenterait avec la température de réduction [53].

Les traitements sous  $H_2$  sont cumulés sauf dans certains cas signalés par un astérisque sur le tableau III.5

### III.3.2. Modification des spectres SPX

Les principaux résultats SPX des différents traitements effectués sur les catalyseurs GS1-6 et GS8 sont reportés sur la figure III.19 et se résument ainsi :

Le tungstène : Pour tous les échantillons étudiés et quel que soit le traitement subi, l'état du tungstène n'est pas modifié par rapport au sulfure initial. On n'observe pas d'évolution notable de la forme ni de la position des pics  $W_{4f \oplus 5p}$ . L'énergie de liaison correspond toujours à un  $W^{4+}$  témoin de la présence de  $WS_2$  ( $E_L \sim 32.3 \pm 0.2$  eV).

Le soufre : Il est essentiellement sous forme sulfure ; le pic  $S_{2p}$  est pointé à 162 eV sauf pour GS4 où on observe une légère sulfatation avant traitement due probablement au conditionnement et qui disparaît totalement après un traitement à 400°C pendant 4 heures. Pour GS2 ( $Ni/Al_2O_3$ ), le soufre disparaît totalement après le traitement à 400°C/4h.

Le Nickel : La réactivité du Nickel semble différente selon les échantillons. Pour les catalyseurs GS4 et GS8 ( $\alpha = Ni/Ni+W = 0.184$  et  $0.225$ ), on n'observe pas d'évolution notable de la forme, ni de la position des pics au niveau  $Ni_{2p3/2}$ , si ce n'est un léger glissement de l'énergie de liaison de 854 vers 853 eV (Fig. III.19) probablement dû à une réduction partielle du Nickel. Cet effet est plus visible sur le catalyseur GS8 qui a une teneur en tungstène plus élevée (38%  $WO_3$  contre 20.9% pour GS4). Pour les autres échantillons, par contre, on observe nettement l'évolution et l'apparition d'une composante à  $(856.2 \pm 0.2$  eV) due à la présence d'une espèce oxyde (probablement  $Ni(OH)_2$ ) en plus de l'espèce sulfure ( $\sim 854$  eV) sauf dans le cas de GS2 ( $Ni/Al_2O_3$ ) où l'épaule observé à l'état sulfure initial et dû à la présence de Nickel métallique disparaît dès 300°C pour laisser place à l'espèce oxyde (Fig. III.19).

Tableau III.5 : Evolution de la dispersion du Nickel en fonction de la température de réduction sous H<sub>2</sub>.

Echantillons	Température (°C) Durée du traitement (h)	$\left( \frac{nNi}{nNi+nW} \right)_{SURF}$	$\alpha$
GS1	sans traitement	0.307	0.320
	400 (4)	0.279	
	500 (4)	0.269	
GS4	sans traitement	0.214	0.184
	300 (4)	0.173	
	400 (4.25)	0.177	
	500 (24) <sup>⊗</sup>	0.158	
GS6	sans traitement	0.454	0.532
	300 (4.5)	0.493	
	400 (4) <sup>⊗</sup>	0.413	
	500 (4)	0.366	
	500 (24)	0.336	
GS8	sans traitement	0.256	0.225
	300 (5.5)	0.251	
	400 (4) <sup>⊗</sup>	0.246	
	500 (4)	0.217	
	500 (24) <sup>⊗</sup>	0.184	

⊗ Nouveau dépôt de catalyseur.



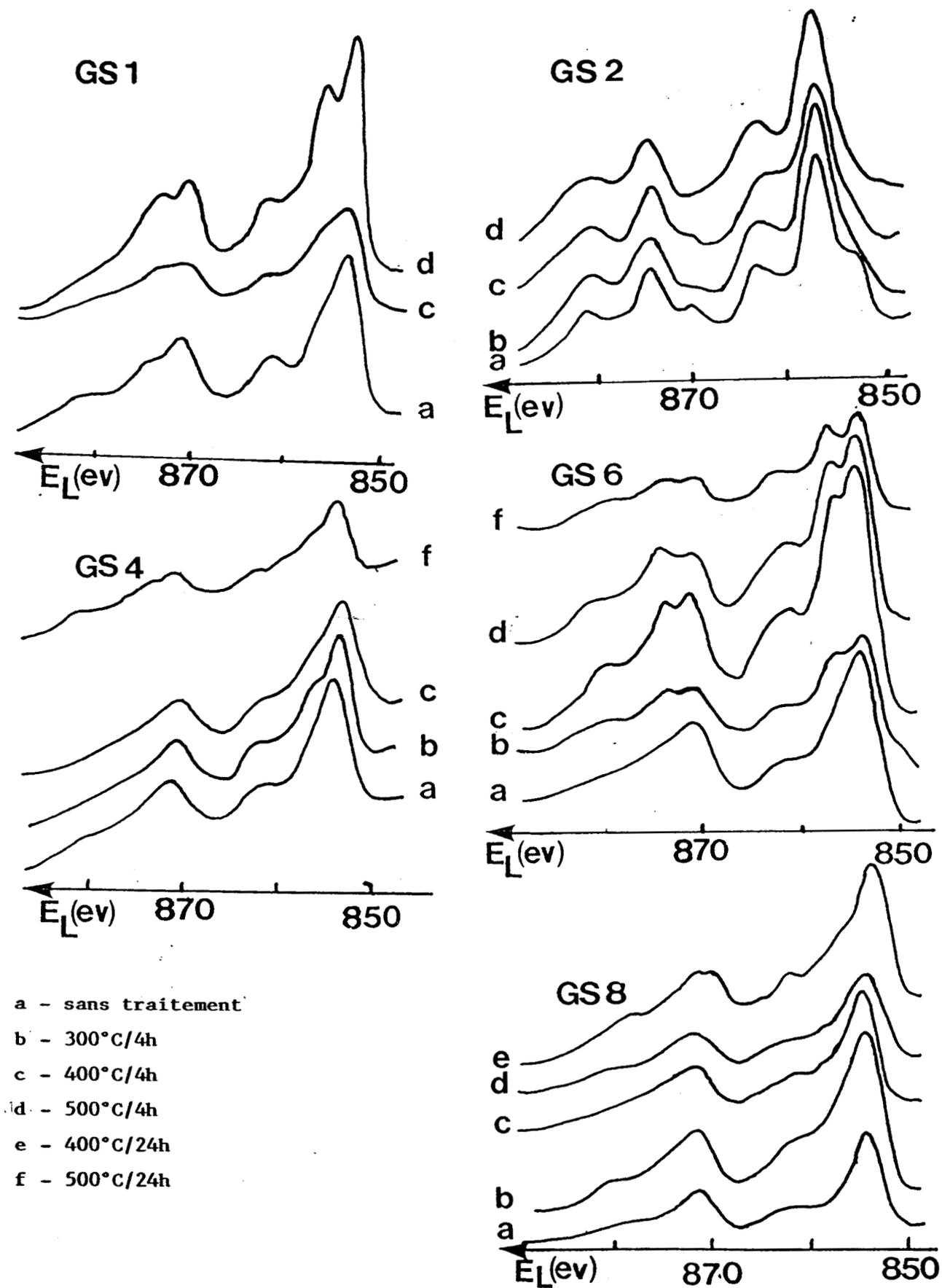


FIGURE III.19 : Evolution des spectres S.P.X. au niveau  $Ni_{2p_{3/2}}$  au cours des traitements sous  $H_2$  - Catalyseurs GS sulfurés (CFR-C)

Ce résultat est surprenant, d'autant plus que la présence simultanée de pics à 854 et 856 eV suggère la présence de NiO - après traitement sous H<sub>2</sub> - mais l'absence du pic à 854 eV sur GS2 et l'interférence en énergie de liaison des espèces Ni<sub>x</sub>S<sub>y</sub> et NiO nous permettent d'affirmer qu'il ne s'agit pas de la formation de NiO mais probablement de la présence d'espèces hydroxydes de type Ni(OH)<sub>2</sub> dues à la libération de groupements OH<sup>-</sup> du support ou de traces d'eau contenues dans les gaz utilisés et qui réagissent facilement avec le Nickel sous l'influence de l'effet thermique.

### III.3.3. Analyse quantitative

#### Le tungstène :

La dispersion du tungstène (Fig. III.20) n'est pas modifiée par un traitement réducteur (en accord avec l'allure des spectres SPX inchangée). Les écarts observés par rapport à l'état sulfuré sont dans les limites des incertitudes de mesure et l'on peut dire que la structure en feuillets de WS<sub>2</sub> n'a pas été très altérée. Un calcul du nombre de feuillets empilés, selon le modèle de MOULIJN-KERKHOFF [54], donne le même résultat pour les échantillons sulfurés qu'ils aient subis un traitement sous H<sub>2</sub> ou non (5 à 6 feuillets environ).

#### Le Nickel :

L'intensité relative du Nickel, par contre, évolue avec le traitement réducteur. Sur la figure III.21, on voit nettement la décroissance du rapport  $[I(\text{Ni})/I(\text{Al})]_{\text{SPX}}$  quand la température de réduction augmente. Ainsi on arrive à une diminution de l'ordre de 30% après un traitement de 24 heures à 500°C (GS4).

Cette diminution peut s'expliquer soit par une réduction en Nickel métallique avec formation de cristallites dont on ne détecterait que la surface, ou par une modification de structure analogue à celle relevée sur les sulfures mixtes massiques (Chapitre II) : le Nickel de la phase mixte Ni-W-S diffuse vers le volume et se transforme en sulfure de Nickel massique NiS<sub>x</sub>. La stoechiométrie  $(n\text{Ni}/n\text{Ni}+n\text{W})_{\text{SPX}}$  diminue (Tableau III.5) elle aussi, témoignant d'un déficit de Nickel à la surface des catalyseurs (par rapport à la composition théorique) inexistant lors de l'étude des échantillons dans leur état sulfure initial (Tableau III.4). La formation de Nickel métallique n'est

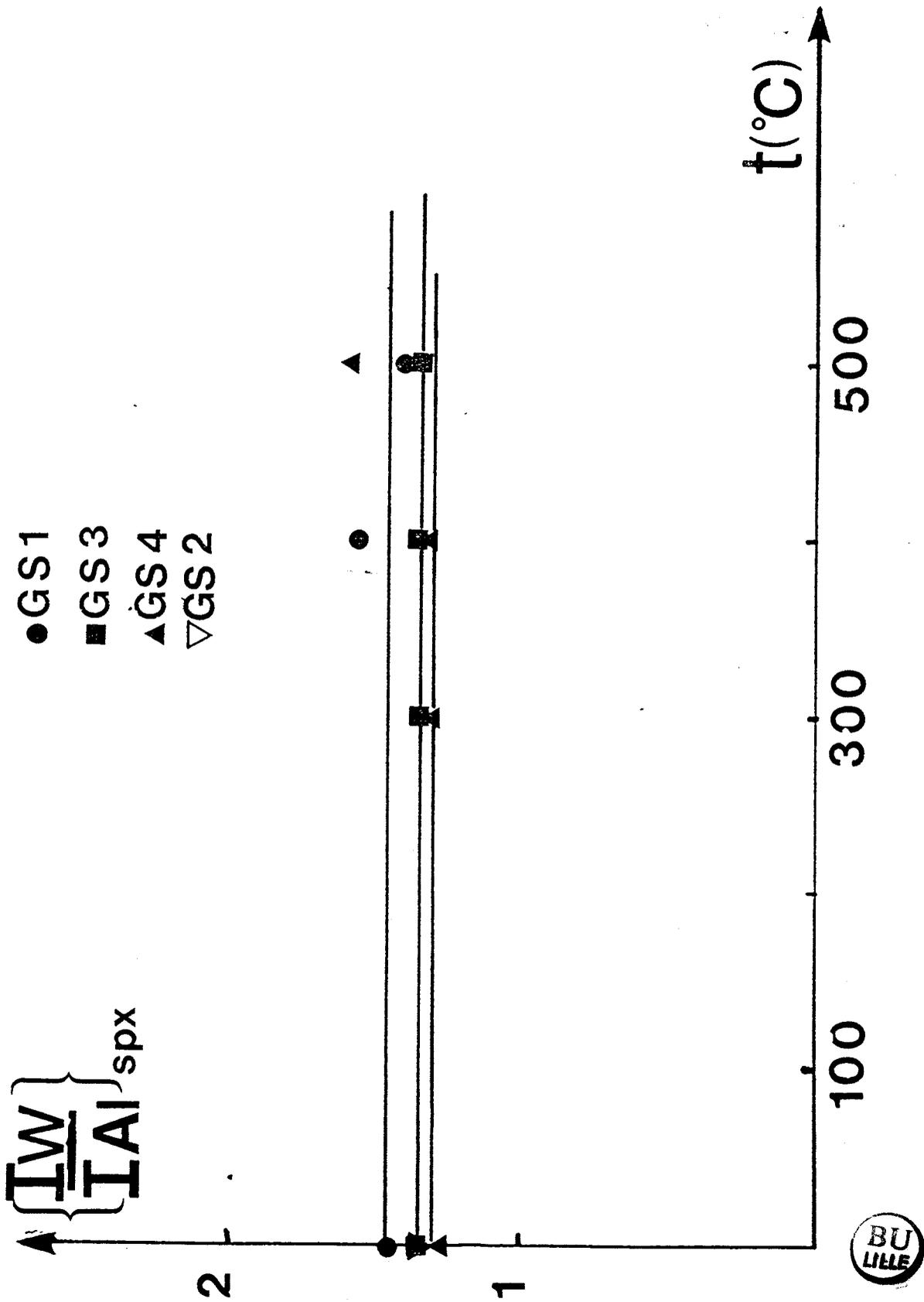


FIGURE III.20 : Evolution de la réponse photoélectronique du tungstène au cours des traitements sous  $H_2$

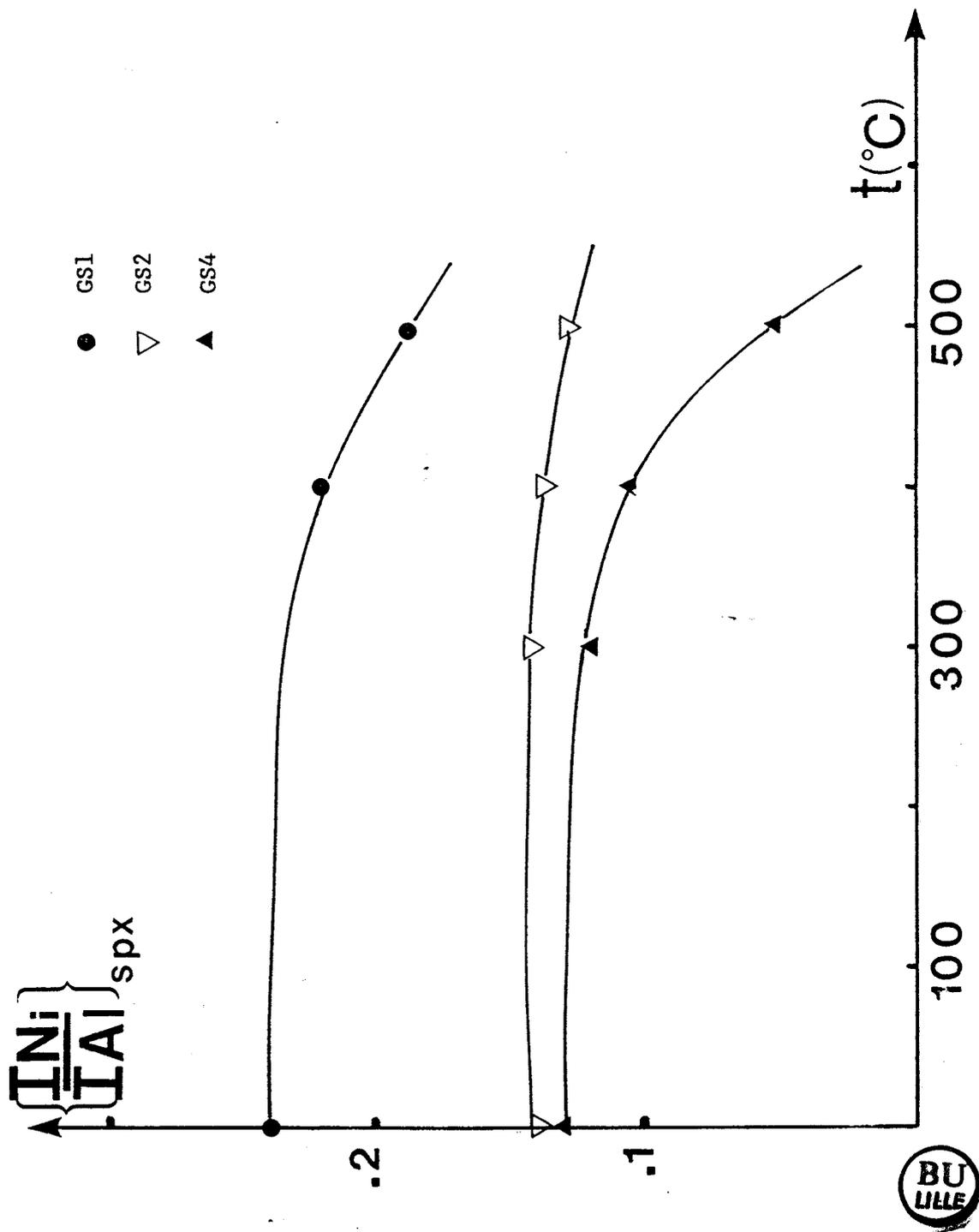


FIGURE III.21 : Evolution de la réponse photoélectronique du nickel au cours des traitements sous  $H_2$

pas à exclure puisque BLANCHARD [39], qui a étudié la réduction d'un catalyseur oxyde  $\text{NiO-WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , trouve que des cristallites de Nickel métallique se forment à partir du Nickel préalablement réparti en monocouche à la surface de l'alumine. Dans notre cas, cependant, la résolution en énergie limitée ne permet pas de séparer nettement les pics du Nickel sulfuré et réduit [35].

#### Le soufre :

Pour tous les échantillons étudiés, le rapport  $[I(S)/I(Al)]_{SPX}$  décroît dès  $300^\circ\text{C}$  et le soufre continue de disparaître à  $500^\circ\text{C}$  (Fig. III.22). La diminution atteint 50% de la valeur initiale dans certains cas. Mais comme, d'après les réponses  $[I(W)/I(Al)]_{SPX}$  et le calcul des nombres de feuillets de  $\text{WS}_2$ , la structure lamellaire n'est pas détruite, une partie de ce soufre labile doit être du soufre excédentaire qui peut être celui des bords des feuillets de  $\text{WS}_2$  ou de la phase mixte Ni-W-S. La perte en soufre crée les vacances anioniques et fait baisser la stoechiométrie  $(nS/nNi+nW)_{SPX}$  d'une valeur voisine de 2 à 1. Cette stoechiométrie a tendance à se stabiliser pour les traitements à haute température ( $500^\circ\text{C}$  ; Fig. III.23).

Cette apparente stabilité peut être due à la disparition complète des sulfures labiles. Le soufre qui n'est pas sur les bords des feuillets est beaucoup moins labile. En effet, des résultats récents [55] montrent que pour le système  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (avec ou sans Ni), le soufre des plans basaux part moins facilement que celui des bords après traitement sous  $\text{H}_2$  (on commence à l'extraire à  $700^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ ).

#### III.3.4 Discussion et conclusion

La principale modification constatée au cours des traitements réducteurs concerne le Nickel et le taux de sulfuration global puisque le tungstène ne semble pas évoluer (allure des spectres et rapport  $[I(W)/I(Al)]_{SPX}$  inchangés) tout comme il l'était dans le cas des sulfures mixtes Ni-W (Chapitre II).

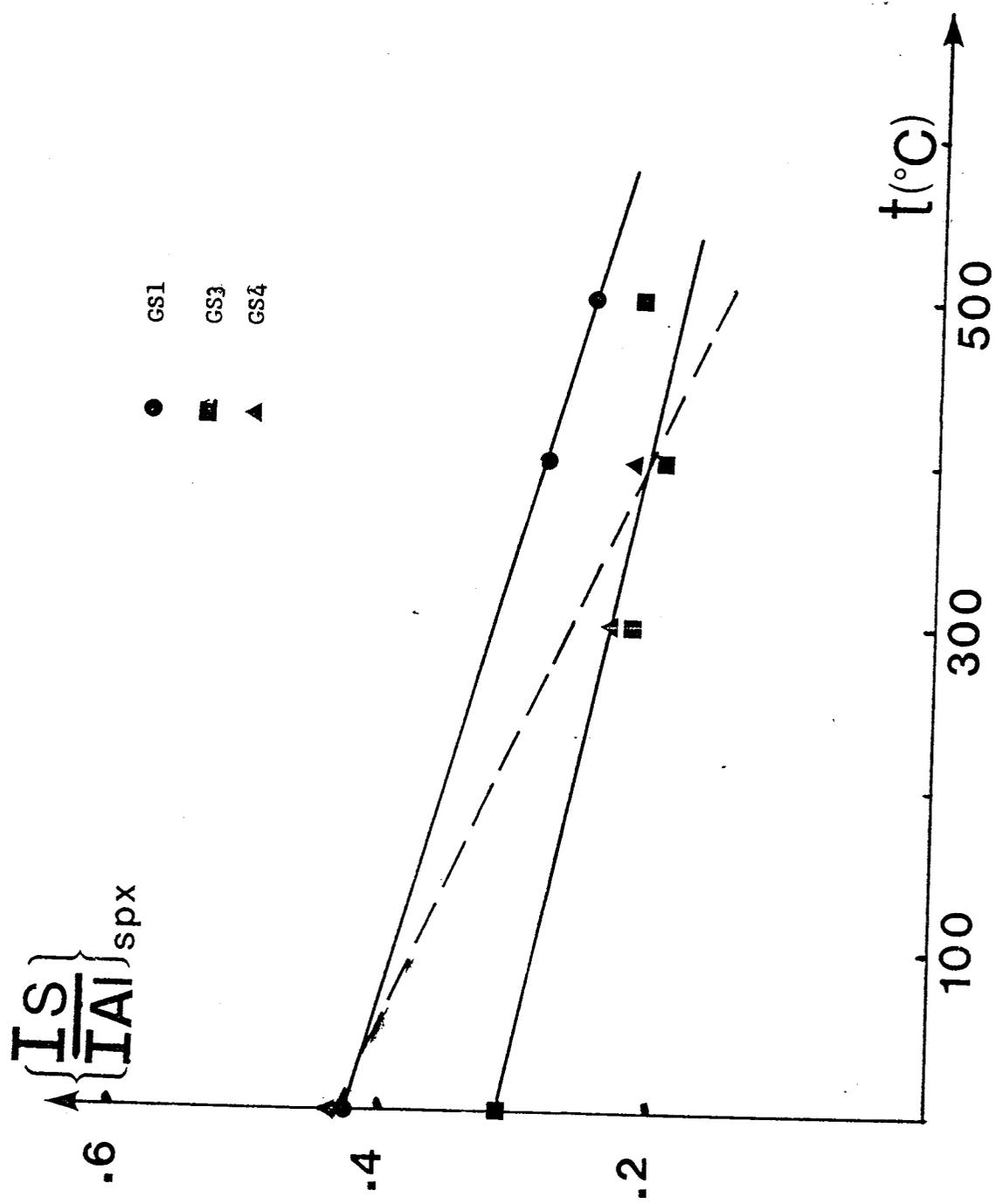
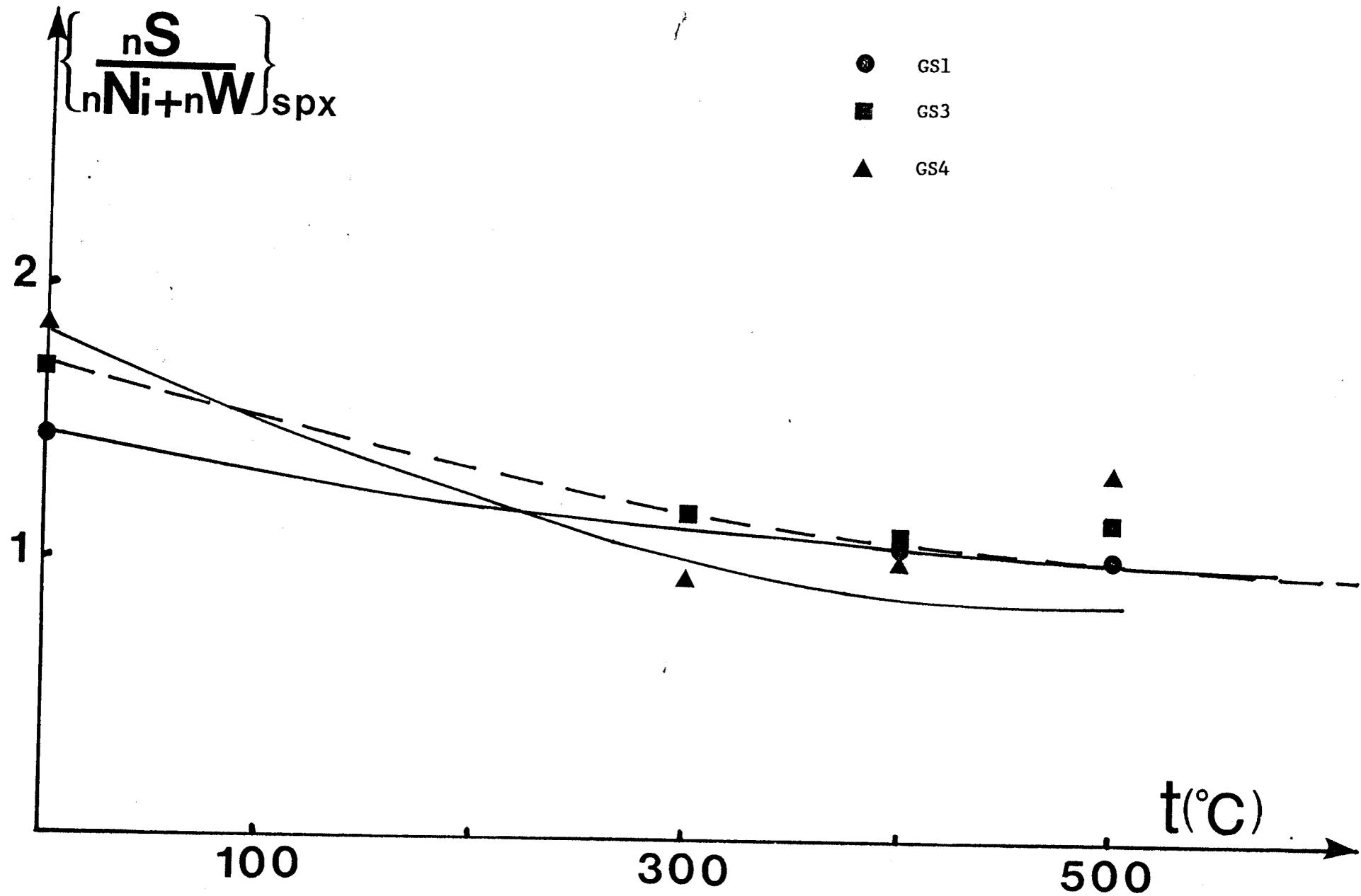


FIGURE III.22 : Evolution de la réponse photoélectronique du soufre au cours des traitements sous  $H_2$





121

FIGURE III.23 : Evolution de la stoechiométrie (soufre/métaux)<sub>SPX</sub> au cours des traitements sous H<sub>2</sub>



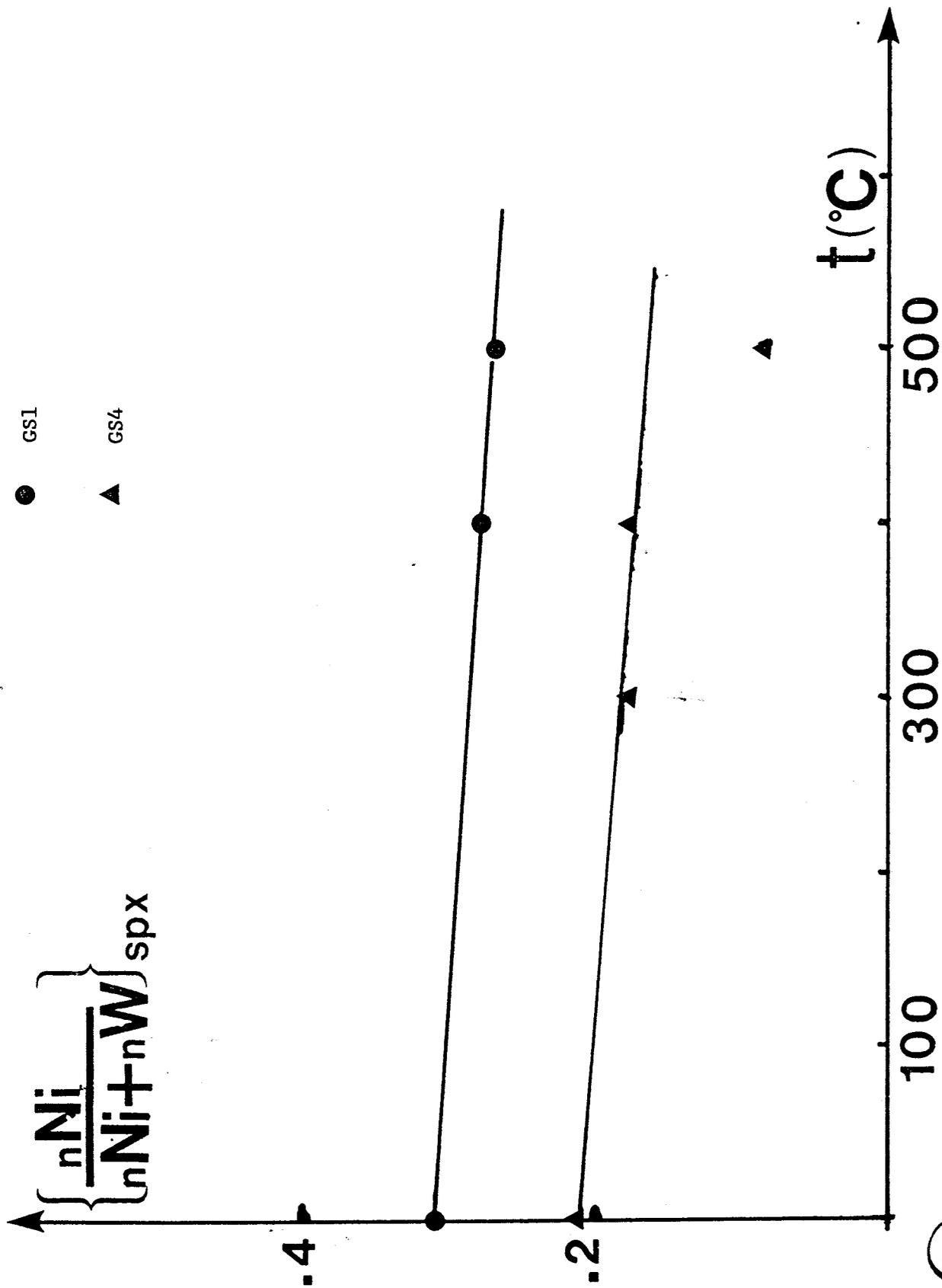


FIGURE III.24 : Evolution de la stoechiométrie  $(n\text{Ni}/n\text{Ni}+n\text{W})_{\text{spX}}$  au cours des traitements sous  $\text{H}_2$

Le Nickel, quant à lui, évolue de façon analogue à celle des sulfures mixtes non supportés, à savoir un glissement de l'énergie de liaison du niveau  $Ni_{2p3/2}$  vers 853 eV et une diminution du rapport  $(nNi/nNi+nW)_{SPX}$  (Tableau III.5 et Fig. III.24) d'ue probablement à la migration du Nickel de la phase mixte Ni-W-S vers le volume pour former des cristallites de sulfure massique  $NiS_x$  ou tout simplement dans le réseau de l'alumine puisque les traitements sous  $H_2$  ont été faits jusqu'à 500°C alors que la sulfuration a été effectuée à 350°C. Cependant, l'apparition d'espèces oxydes de Nickel ( $E_L \sim 857$  eV) plaide en faveur d'une réduction partielle suivie par une réoxydation superficielle des cristallites métalliques de telle sorte que la SPX ne voit que la couche oxyde qui enveloppe la partie réduite, l'oxydation étant d'ue à la présence de traces d'oxygène dans les gaz utilisés ou à des  $OH^-$  provenant de l'alumine. Contrairement au cas des sulfures mixtes non supportés où on a conclu sans ambiguïté à la diffusion du Nickel de la phase mixte Ni-W-S vers les cristallites  $NiS_x$ , pour les catalyseurs GS, l'oxydation du Nickel - avec ou sans passage par l'état réduit - pose problème. Toutefois, on peut retenir en conclusion trois hypothèses qui peuvent expliquer la diminution du signal du Nickel :

- Une diffusion dans le réseau de l'alumine favorisée par les traitements cumulatifs, les échantillons ayant été sulfurés à 350°C.

- Une modification de la phase sulfure de Nickel associée au tungstène par la migration et la formation de sulfure de Nickel massique.

- La réoxydation superficielle du Nickel massique sous sa forme sulfure ou après réduction en Nickel métallique et formation de cristallites.

### III.4. GRAVIMETRIE, ACIDITE

#### III.4.1. Introduction

L'activité catalytique étant considérée comme dépendant fortement de l'acidité des catalyseurs en surface [57, 58], de nombreux travaux ont été faits pour la caractériser.

Pour doser l'acidité des catalyseurs, plusieurs méthodes sont employées. L'utilisation des amines et des indicateurs colorés [59 - 64] sont généralement les plus répandues mais leur limite d'application - notamment avec les catalyseurs colorés - a permis le développement d'autres techniques d'investigation. J. TAKE et al. [65] utilisent la spectroscopie électronique après adsorption d'indicateurs de Hammett. Les spectroscopies photoacoustique et I.R. sont souvent employées pour l'estimation de la nature et des forces des sites acides [66 - 68].

L'utilisation d'une base en phase gazeuse - Ammoniac, pyridine, par exemple - est largement utilisée [69 - 73]. Une des méthodes utilisant  $\text{NH}_3$  comme sonde consiste à mesurer la quantité adsorbée à la surface du catalyseur. Selon la force des sites acides, la liaison base-site est plus ou moins stable thermiquement. Le catalyseur est évacué à différentes températures et les quantités de gaz désorbées sont mesurées par volumétrie ou gravimétrie. C'est cette méthode gravimétrique de thermodésorption que nous avons utilisée.

### III.4.2. Résultats et discussion

#### III.4.2.1. Précurseurs oxydes

La figure III.25 représente les quantités d'Ammoniac chimisorbées irréversiblement par le support  $\text{GSO}(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$  et par les précurseurs oxydes  $\text{GS2}(\text{NiO}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3)$  et  $\text{GS3}(\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ . L'alumine pure chimisorbe  $\text{NH}_3$  et la retient jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  et l'imprégnation de  $\text{NiO}$  ne modifie pas l'acidité du support. Contrairement à BLANCHARD [39] qui trouve que  $\text{NiO}$  pur retient environ 2 molécules de  $\text{NH}_3/\text{nm}^2$  à  $20^\circ\text{C}$ , et en accord avec BAIKER et al. [72] et TEICHNER et al. [73], la courbe de désorption de  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  est identique à celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pure [74]. J. LAINE et al. [75] trouvent des courbes identiques avec le système  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . On pourrait penser que l'introduction de  $\text{Ni}$  sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne modifie pas l'acidité totale de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - qui est essentiellement de type LEWIS [76, 77] mais intervient sur leur nature mais les résultats de OUAFI [77] et de BAIKER et al. [72] montrent que l'acidité du support est insensible à l'addition du Nickel bien que les sites de LEWIS soient de deux types sur l'alumine. Par contre, l'imprégnation de  $\text{WO}_3$  accentue l'acidité totale (Fig. III.25) et semble intervenir sur la nature des sites. En effet, pour le système  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , LAINE et al. [75] trouvent que le Molybdène intervient sur la distribution de la force des sites et la rend plus homogène. De plus,  $\text{Mo}$  crée une acidité de BRONSTED, ce qui a été observé dans le cas des catalyseurs GS par l'équipe de

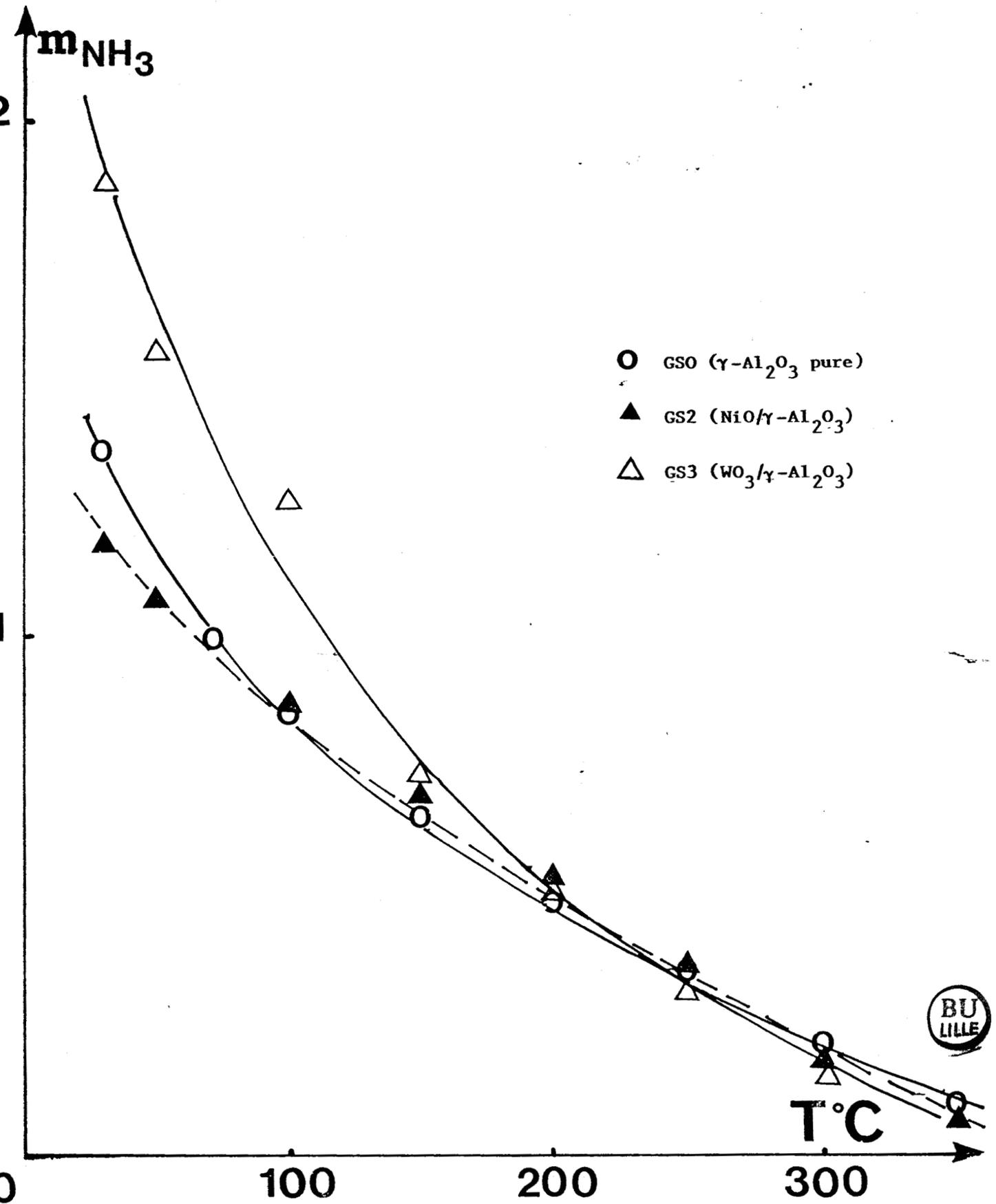


FIGURE III.25 : Quantités d'ammoniac chimisorbées irréversiblement sur GS0, GS2 et GS3 oxydes.

CAEN (par I.R.) lors de l'addition du tungstène.

Pour les catalyseurs Ni-W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'acidité totale est augmentée mais puisque la teneur en W et celle en Ni varient simultanément, on a représenté les quantités de NH<sub>3</sub> chimisorbées irréversiblement en fonction de  $\alpha$  ( $\alpha = [\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{W}])$  - Fig. III.26.a). On observe sur cette figure un effet de synergie semblable à celui qu'on retrouve sur la courbe  $V_{\text{HDS}}/\gamma = f(\alpha)$  (résultat équipe IRC-Lyon), le précurseur le plus acide étant le GS1 ( $\alpha \approx 0.32$ ). De même si l'on représente  $m_{\text{NH}_3}$  (irréversible) en fonction de  $\gamma$  ( $\gamma = [\text{Ni}] + [\text{W}]$  pour 100 g de catalyseur), on obtient une bonne corrélation avec la courbe  $V_{\text{HDS}} = f(\gamma)$  (Fig. III.26.b) et les courbes sont croissantes avec  $\gamma$ . On retrouve les mêmes corrélations entre  $V_{\text{HDS}}$ , HDN, HYD et  $m_{\text{NH}_3}$  (irréversible). GS1 présente le maximum d'activité et si l'on représente l'acidité en fonction de la teneur en Ni (à  $[\text{WO}_3] \approx \text{cste}$ ) ou W (avec  $\text{NiO} \approx \text{cste}$ ), on retrouve une bonne corrélation avec l'activité HDS (Fig. III.27).

L'évolution de  $m_{\text{NH}_3}$  (irréversible) est pratiquement linéaire au delà de 200°C, nous avons donc choisi arbitrairement la température de 200°C pour distinguer l'acidité faible (NH<sub>3</sub> désorbée pour  $T < 200^\circ\text{C}$ ) de l'acidité forte ( $T \geq 200^\circ\text{C}$ ). La figure III.28 présente l'évolution de l'acidité forte et de l'acidité faible en fonction des teneurs en Nickel et en tungstène. L'échantillon GS1 se trouve nettement au maximum pour l'acidité faible et minimum pour l'acidité forte. L'échantillon GS2 (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) présente les caractéristiques inverses. De plus pour les températures supérieures à 200°C, tous les catalyseurs retiennent moins d'ammoniac que le support seul, donc possèdent moins de sites acides forts.

#### III.4.2.2. Catalyseurs sulfurés (CFR-C)

Pour des raisons opératoires, les catalyseurs sulfurés ont, préalablement à l'adsorption d'ammoniac, subi un traitement sous H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> à 300°C pendant 4 heures, suivi d'une purge à l'azote sec à 400°C jusqu'à stabilisation de la masse. Ce traitement permet de s'affranchir du problème de la réoxydation mais peut éliminer une certaine quantité de soufre - le plus labile - pour créer des vacances anioniques.

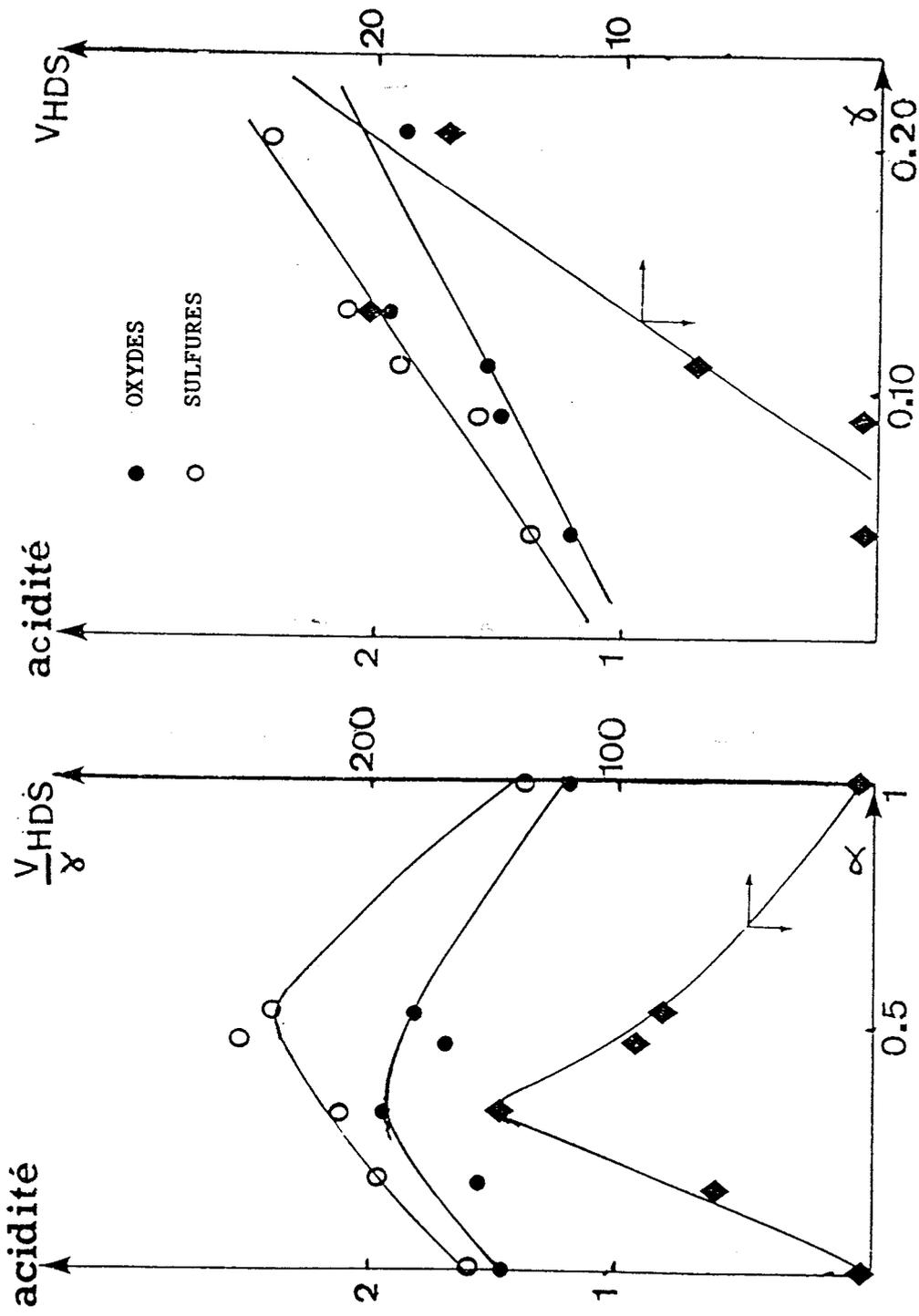


FIGURE III.26 : Variation de l'acidité des catalyseurs GS en fonction de

a -  $\alpha$  (= (Ni/Ni+W) atom.)

b -  $\gamma$  (= [Ni]+[W] pour 100g de catalyseur)



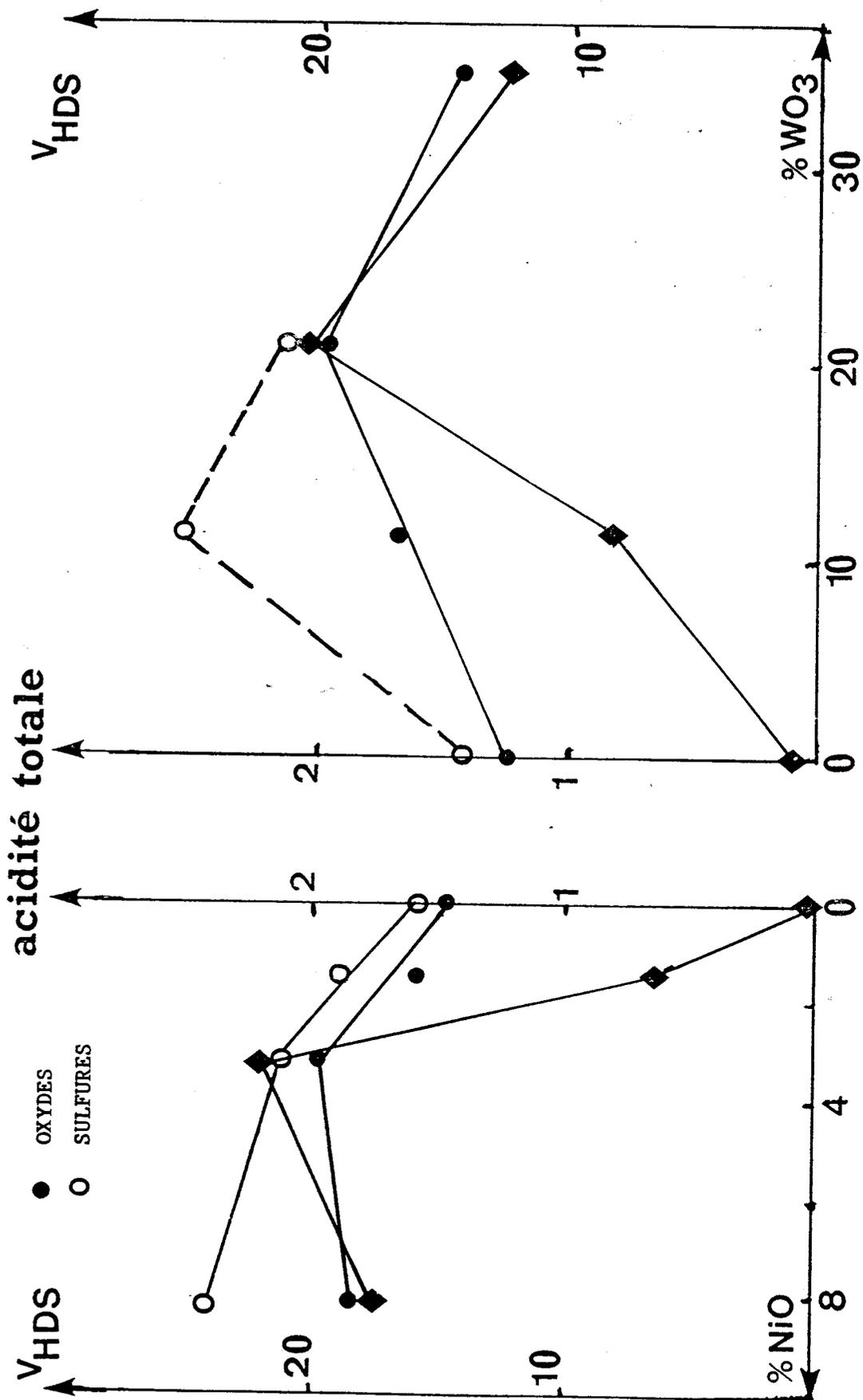


FIGURE III.27 : Variation de l'acidité des catalyseurs GS en fonction de la teneur en NiO (avec  $[WO_3] \approx cste$ ) et  $WO_3$  (avec  $[NiO] \approx cste$ ).



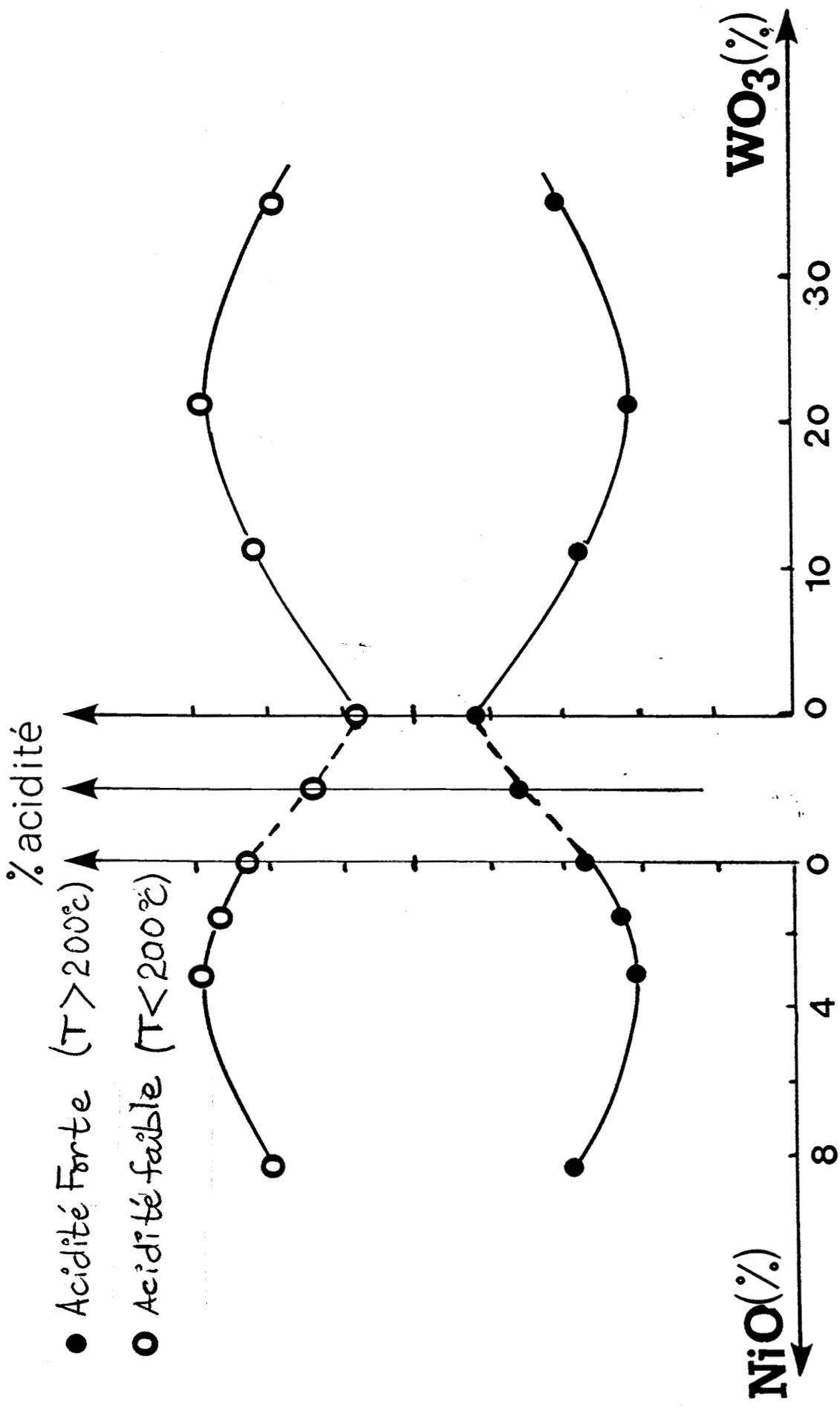


FIGURE III. 28: Répartition de l'acidité en sites forts et faibles -

Variation en fonction de :  
 a -  $[\text{WO}_3]$  (avec  $[\text{NiO}] \approx \text{cte}$ )  
 b -  $[\text{NiO}]$  (avec  $[\text{WO}_3] \approx \text{cte}$ ).



Les catalyseurs sulfurés ainsi traités fixent  $\text{NH}_3$  en quantités plus importantes que les précurseurs oxydes (Fig. III.26 et III.27). La série étudiée GS1-6 semble présenter un maximum de synergie mais la figure III.26.b suggère que l'on peut atteindre une meilleure activité HDS, en augmentant la teneur globale en métaux [ $\gamma = [\text{Ni}] + [\text{W}]$ ] dans des proportions telles que  $\alpha$  soit dans la région où l'on observe la synergie. On pourrait donc obtenir une bonne activité avec des taux de recouvrement plus importants à condition que  $\alpha$  soit de l'ordre de 0.30.

Par ailleurs, les résultats semblent indiquer qu'il y a une certaine corrélation entre la quantité d'ammoniac fixée et l'activité HDS, ce qui prouve que les sites actifs sont atteints par la molécule de  $\text{NH}_3$ . En effet MASSOTH [52] trouve une relation directe entre l'adsorption de  $\text{NH}_3$  - donc de l'acidité - et la concentration des vacances anioniques dans  $\text{MoO}_3$ . Ceci suggère une corrélation entre l'acidité et l'activité HDS par l'intermédiaire des vacances anioniques puisque l'activité HDS semble être directement liée aux vacances anioniques [78]. Cependant, il semble que plus d'un type de sites intervient dans le mécanisme de l'HDS ; SCHUIT et al. [79] rapportent que, pour l'hydrogénolyse du thiophène et l'hydrogénation des oléfines, les sites actifs ne sont pas du même type.

Par rapport aux précurseurs oxydes, la sulfuration se traduit par une augmentation de la proportion d'acidité "forte" pour les catalyseurs promus mais même pour des catalyseurs sulfurés non promus ( $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), RATNASAMY et al. [67] rapportent que malgré la diminution - par rapport aux oxydes - de la quantité d'ammoniac adsorbée, il y a création de nouveaux sites acides plus forts que ceux du support. Ces sites acides forts seraient les vacances anioniques présentes sur les feuillets  $\text{MoS}_2$ . Cependant, selon RATNASAMY, l'introduction du promoteur (Co) inhibe la formation de telles vacances probablement par la formation de nouveaux sites moins forts mais en nombre beaucoup plus important. Ces auteurs accordent aux vacances anioniques un rôle important dans la création des sites acides forts dont le nombre diminuerait avec l'introduction du promoteur (Co) qui, par la même occasion empêche la désactivation des sites forts restants. Pour LAINE et al. [75], qui attribuent l'activité HDS aux sites acides forts (de types LEWIS et BRONSTED), les sites acides forts sont essentiellement de type LEWIS pour les catalyseurs sulfurés alors qu'ils sont de type BRONSTED pour les précurseurs oxydes.

Pour notre part, l'augmentation de l'acidité totale des catalyseurs sulfurés - par rapport aux oxydes, (Fig. III.26 et III.27), est probablement due, au moins en partie, au traitement réducteur qu'ont subi les catalyseurs et qui crée des vacances de soufre supplémentaires qui compensent la perte d'acidité que causerait l'introduction du promoteur. Cependant, si on sépare acidité faible et acidité forte, il apparaît clairement que cette dernière est supérieure à celle des précurseurs oxydes. Les résultats obtenus par gravimétrie ne nous permettent pas de trancher quant à la nature des sites mais la corrélation entre l'activité HDS (HDN, HYD) et la quantité d'ammoniac chimisorbée irréversiblement à 25°C serait liée à la présence de vacances de soufre plutôt qu'à une acidité du même type que celle des précurseurs oxydes.

D'autres résultats obtenus par I.R. (équipe de CAEN) semblent indiquer que le Nickel a un effet promoteur "négatif" sur le tungstène et que la sulfuration diminue le nombre de sites de LEWIS ; mais les conditions de prétraitements des échantillons étant différentes (précalcination à 500°C et resulfuration sous  $H_2-H_2S(10\%)$  à 400°C), on ne peut comparer les résultats.

#### III.4.3. Conclusion

Les résultats de thermodésorption d'ammoniac suivie par gravimétrie nous ont permis de voir que :

- La présence de Nickel ne modifie pas l'acidité du support.
- L'imprégnation du W seul modifie peu l'acidité totale par rapport au support mais la nature des sites et le rapport (nombre de sites acides forts/nombre de sites acides faibles) sont modifiés.
- L'acidité totale augmente en présence de Nickel et de tungstène et la répartition forte/faible est modifiée : l'acidité faible est accentuée alors que l'acidité forte est diminuée.
- La sulfuration suivie d'un traitement réducteur sous  $H_2$ , augmente l'acidité totale des catalyseurs (formation de vacances anioniques).
- L'acidité des catalyseurs sulfurés réduits peut être, dans une première approche corrélée avec les activités HDS, HDN et HYD.

### III.5. CONCLUSION

La caractérisation des catalyseurs GS sous leur forme oxyde et sulfure par SPX, ISS et thermogravimétrie nous a permis d'établir que :

\* Pour les précurseurs oxydes :

- Le tungstène présente une bonne répartition en monocouche à la surface de l'alumine jusqu'à  $nW/nAl \approx 8 \times 10^{-2}$  soit 4 atomes de  $W/nm^2$
- Pour  $8 \times 10^{-2} < nW/nAl \leq 15 \times 10^{-2}$  (soit  $\sim 7$  atomes de  $W/nm^2$ ) il y a début de croissance tridimensionnelle sans apparition de  $WO_3$ .
- Pour  $nW/nAl > 15 \times 10^{-2}$ , il y a formation de  $WO_3$  mal dispersé.
- L'acidité peut être corrélée avec l'activité en HDS du dibenzothiophène, l'HDN de la pyridine et l'HYD du biphényle ; mais l'état des catalyseurs n'étant pas le même,  $NH_3$  est plutôt une sonde pour la dispersion dans le cas des précurseurs oxydes.

\* Pour les catalyseurs sulfures :

- La monocouche est détruite et  $WS_2$  est formé.
- Le tungstène est incomplètement sulfuré.
- La stoechiométrie soufre/métaux de l'ordre de 2 suggère la présence d'une phase mixte de type  $Ni_x W_{1-x} S_{2+y}$
- Il y a corrélation entre l'acidité des catalyseurs et leurs activités catalytiques en HDS, HDN et HYD.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.E. MASSOTH, *Adv. Catal.*, 27, 265 (1978).
- [2] B.C. GATES, J.R. KATZER, G.C.A. SCHUIT, in "Chemistry of Catalytic Process, Ed. Mc. Graw-Hill, Inc. Chap. V (1979).
- [3] B. DELMON, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prep.*, 22, 503 (1977).
- [4] P. GRANGE, *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 21 (1), 35 (1980).
- [5] J.F. LEPAGE, in "Catalyse de Contact", Chapitre 4, Edt. Technip., Paris (1978).
- [6] L.W. BRUNN, A.A. MONTAGNA and J.A. PARASKOS, *Preprints, Div. Petr. Chem. Inc. ACS*, 21, 173 (1976).
- [7] I.E. WACHS, C.C. CHERSICH and P.L. VILLA, *Appl. Catal.*, 13, 335 (1985).
- [8] L. SALVATI Jr., L.E. MAKOVSKY, J.M. STENCEL, F.R. BROWN and D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.*, 85, 3700 (1981).
- [9] P. TITTARELI, A. IANNIBELLO and P.L. VILLA, *J. Sol. Stat. Chem.*, 37, 95 (1981).
- [10] S. SOLED, L.L. MURRELL, I.E. WACHS, L.G. SHERMAN, S.S. CHAN, N.C. DISPENZIERS JR. and R.T.K. BAIKER, *ACS Symp. Ser., (Solid State Chem. Catal.)*, 279, 165 (1985).
- [11] S.S. CHAN, I.E. WACHS, L.L. MURRELL and N.C. DISPENZIERS JR., *J. Catal.*, 92, 2 (1985).
- [12] K.T. NG and D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.*, 80, 2094 (1976).
- [13] M. WU, R. CHIN and D.M. HERCULES, *pectroscopy Letters*, 11, 615 (1978).

- [14] J.C. VEDRINE, G. HOLLINGER and T.M. DUC, *J. Phys. Chem.*, 82, 1515 (1978).
- [15] K.S. KIM and N. WINOGRAD, *Surf. Sc.*, 43, 625 (1974).
- [16] M. LO JACONO, M. SCHIAVELLO and A. CIMINO, *J. Phys. Chem.*, 75, 1044 (1971).
- [17] M. LO JACONO, M. SCHIAVELLO and A. CIMINO, *J. Phys. Chem.*, 79, 243 (1975).
- [18] M. WU and D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.*, 83, 2003 (1979).
- [19] L.W. BURGGRAF, D.E. LEYDEN, R.L. CHIN and D.M. HERCULES, *J. Catal.*, 78, 360 (1982).
- [20] D.S. ZINGG, L.E. MAKOVSKY, R.E. TISCHER, F.R. BROWN and D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.*, 84, 2898 (1980).
- [21] S. KAZSTELAN, Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 340, Lille (1984).
- [22] W.L. BAUN, *Appl. Surf. Sc.*, 13, 198 (1982).
- [23] S. KASZTELAN, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE, E. PAYEN, H. TOULHOAT and Y. JACQUIN, *Appl. Catal.* 7, 91 (1983).
- [24] A. IANNIBELLO, S. MARENGO, F. TRIFIRO and P.L. VILLA, in "Preparation of Catalysts II, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts" B. DELMON, P. GRANGE, P. JACOBS and G. DONCELET Eds. Elsevier, p. 65 (1979).
- [25] R. THOMAS, M.C. MITTELMELJER-HAZELEGER, F.P.J.M. KERKHOF, J.A. MOULIJN, J. MEDEMA and V.H.J. DEBEER, 3<sup>rd</sup> Climax Conf. p. 85 (1979).
- [26] J.M. STENCEL, L.E. MAKOVSDY, T.A. SARKUS, J. DE VRIES, R. THOMAS and J.A. MOULIJN, *J. Catal.* 90, 314 (1984).

- [27] J.M. STENCEL, L.E. MAKOVSKY, J.R. DIEHL and T.A. SARKUS, *J. Ram. Spectrosc.*, 15, 282 (1984).
- [28] E. PAYEN, S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE, *J. Ram. Spectrosc.*, in press.
- [29] S.S. CHAN, I.E. WACHS and L.L. MURELL, *J. Catal.*, 90, 150 (1984).
- [30] R. THOMAS, J.A. MOULIJN and F.P.J.M. KERKHOF, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 96, M134 (1977).
- [31] Y. OKAMOTO, H. TOMIOKA, Y. KATOH, T. IMANAKA and S. TERANISHI, *J. Phys. Chem.*, 84, 1833 (1980).
- [32] P. BILOEN and G.T. POTT, *J. Catal.*, 30 169 (1973).
- [33] T.A. PATTERSON, J.C. CARVER, D.E. LEYDEN and D.M. HERCULES, *J. Phys. Chem.*, 80, 1700 (1976).
- [34] B.J. LINDBERG, K. HAMRIN, G. JOHASSON, U. GELIUS, A. FAHLMAN, C. NORDLING and K. SIEGBAHN, *Phys. Scripta*, 1, 286 (1970).
- [35] P. DUFRESNE, Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 260, Lille (1981).
- [36] J.C. FUGGLE and N. MARTENSSON, *J. Electr. Spectrosc.*, 21, 275 (1980).
- [37] E. TAGLAUER, *Applications Surf. Sci.*, 13, 80 (1982).
- [38] P. DESIKAN and C.H. AMBERG, *Can. J. Chem.*, 42, 843 (1964).
- [39] L. BLANCHARD, Thèse de 3<sup>ème</sup> Cycle, n° 1182, Lille (1984).
- [40] I. ALSTRUP, I. CHORKENDORFF, R. CANDIA, B.S. CLAUSEN and H. TOPSØE, *J. Catal.*, 77, 397 (1982).
- [41] S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE, *Appl. Catal.*, 13, 127 (1984).
- [42] G.C.A. SCHUIT, *Int. J. Quant. Chem.*, XII, 43 (1977).

- [43] F.E. MASSOTH and G. MURALIDHAR, in "Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conference on Chemistry and Uses of Molybdenum", Golden, U.S.A. (M.F. BARRY and P.C.H. MITCHELL, Eds.), p. 343 (1982).
- [44] H. TOPSØE, in "Proc. of NATO ISI on Surface Properties and Catalysis by Non-Metals", Lille, FRANCE", (J.P. BONNELLE, B. DELMON and E. DEROUANE Eds., Riedel, Dordrecht, p. 329 (1982).
- [45] P. RATNASAMY and S. SIVASANKER, Catal. Rev. Sc. Eng., 22, 401 (1980).
- [46] S.S. POLLACK, J.V. SANDERS and R.E. TISCHER, Appl. Catal., 8, 383 (1983).
- [47] R.R. CHIANELLI, in "Surface Properties and Catalysis by Non-Metals", J.P. BONNELLE et al. Eds., D.R.P. Company, p. 131 (1983).
- [48] O. WEISSER and S. LANDA, in "Sulfide Catalysts : their properties and applications", Pergamon Press, Oxford (1973).
- [49] A.J.A. KONINGS, W.L. BRENTJENS, D.C. KONINGSBERGER and V.H.J. DE BEER, J. Catal., 67, 145 (1981).
- [50] J. BACHELIER, Thèse d'Etat, Caen (1982).
- [51] A. WAMBEKE, Communication personnelle, Lille, (1986).
- [52] F.E. MASSOTH, J. Catal., 36, 164 (1975).
- [53] M. LO JACONO and W.K. HALL, J. Colloid. Interface Sci., 58, 76 (1977).
- [54] F.P.J.M. KERKHOF and J.A. MOULIJN, J. Phys. Chem., 83, 1612 (1979).
- [55] A. WAMBEKE, Communication personnelle, Lille, (1986).
- [56] J.W. WARD, J. Catal., 9, 225 (1967).
- [57] M.W. TAMELE, Discussions Faraday Soc., 8, 270 (1950).

- [58] H.A. BENESI, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5490 (1956).
- [59] H.A. BENESI, J. Phys. Chem., 61, 970 (1957).
- [60] A.E. HIRSCHLER, J. Catal., 2, 428 (1963).
- [61] K. TANABE, in "Solid Acids and Bases", Academic Press, New-York (1970).
- [62] H.A. BENESI and B.H.C. WINQUIST, Adv. Catal., 27, 97 (1978).
- [63] J. TAKE, T. TSURUYA, T. SATO and Y. YONEDA, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3409 (1972).
- [64] K. JAGANNATHAN, P. GANGULY and C.N.R. RAO, J. Catal., 75, 262 (1982).
- [65] J.A. LERCHER and H. NOLLER, J. Catal., 77, 152 (1982).
- [66] W. POHLE and P. BRAUER, J. Catal., 77, 511 (1982).
- [67] S. SIVASANKER, A.V. RAMASWAMY and P. RATNASAMY, 3<sup>rd</sup> Climax, p. 98 (1979).
- [68] G.A. MILLS, E.R. BOEDECKER and A.G. OBLAD, J. Am. Chem. Soc., 72, 1554 (1950).
- [69] J.J. CHESSIK and A.C. ZETTLEMOYER, J. Phys. Chem., 62, 1217 (1958).
- [70] J.J. CHESSIK and A.C. ZETTLEMOYER, J. Phys. Chem., 64, 1131 (1960).
- [71] J. LAINE, S. YUNES, J. BRITO and P. ANDREU, J. Catal., 62, 157 (1980).
- [72] A. BAIKER and D. MONTI, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 87, 602 (1983).
- [73] A. SAYARI, G. GHORBEL, G.M. PAJONK and S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. Franc., 1-2, I-7 (1981).
- [74] S.A. SURIN, R.R. ALIEV and B.K. NEFEDOV, Kinet. Katal., 22, 1327 (1981).

- [75] J. LAINE, J. BRITO and S. YUNES, 3<sup>rd</sup> climax, p. 111 (1979).
- [76] F.E. KIVIAT and L. PETRAKIS, J. Phys. Chem., 77, 1232 (1973).  
Voir aussi les références [2] et [5] citées dans [76].
- [77] D. OUAFI, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, Caen (1986).
- [78] J.M.J.G. LIPSCH and G.C.A. SCHUIT, J. Catal., 15, 179 (1969).
- [79] G.C.A. SCHUIT and B.C. GATES, AICHE J., 19, 417 (1973).
- [80] L. BLANCHARD, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE, J. Catal., 98, 229 (1986).

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA SULFURATION  
DU CATALYSEUR GS1 PAR SPX

TABLE DES MATIERES

	Page
IV. I - INTRODUCTION -----	142
IV. II - <u>ETUDE SPX</u> -----	144
IV. II.1 : ASPECTS QUALITATIFS -----	144
IV. II.2 : ANALYSE QUANTITATIVE : -----	150
IV. II.2.A - DISPERSION DU NICKEL ET DU TUNGSTENE -----	150
IV. II.2.B- TAUX DE SULFURATION DU TUNGSTENE STOECHEOMETRIE Soufre/Métaux (nS/nNi + nW) <sub>SPX</sub> -----	154
IV. II.3 : ETUDE DE LA SULFURATION DU GS3 (WO <sub>3</sub> /AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). -----	158
IV. II.3.A - SULFURATION DE GS3 -----	159
IV. II.3.B - COMPARAISON DES SULFURATIONS DE GS1 ET GS3 -----	162
IV. III - <u>COMPARAISON DES DIFFERENTS MODES DE SULFURATION - DISCUSSION</u> --	164
IV. III.1 : RESULTATS SPX -----	164

IV.III.2 : DISCUSSION	166
IV.III.2.A - RESULTATS DE LA LITTERATURE	166
IV.III.2.B - DISCUSSION	168
IV.IV - <u>CONCLUSION</u>	170
BIBLIOGRAPHIE	171

#### IV. I- INTRODUCTION

Nous avons vu, lors de l'étude des échantillons sulfurés selon la méthode CFR-C que les catalyseurs étaient incomplètement sulfurés et le tungstène mal réparti. Vue l'importance de l'état de sulfuration de la phase active dans les réactions d'hydrotraitements, il est apparu nécessaire d'étudier le processus de sulfuration afin d'établir l'importance de certains paramètres pour obtenir une phase active parfaitement définie (taux de sulfuration, taille et empilement des feuillets  $WS_2$ , etc...).

Par ailleurs, lorsque l'on compare les activités des catalyseurs (résultats obtenus à l'Institut de Recherche sur la Catalyse) obtenues après les sulfurations CFR-C (en phase liquide) et IRC-A2 (en phase gaz), on constate une différence importante. La sulfuration du catalyseur GSI par le mélange  $H_2-H_2S$  15% (IRC) conduit à des masses catalytiques ayant toujours une teneur globale en soufre supérieure à celle mesurée sur le catalyseur sulfuré par la méthode CFR-C. Pour la réaction d'HDS, une augmentation de la vitesse de montée de température ou du temps de sulfuration amène une amélioration de l'activité hydrodésulfurante. La sulfuration à haute température ( $500^\circ C$ ) entraîne une augmentation de 50% de l'activité en hydrogénéolyse C-S et C-N. Donc, d'après les résultats de l'IRC, il semble exister un parallélisme entre l'activité catalytique et le taux de soufre.

L'ensemble des résultats (mesure de l'activité catalytique) des équipes de Caen et de l'IRC montrent l'importance de la méthode de sulfuration sur les propriétés catalytiques des échantillons  $Ni-W/Al_2O_3$ . Il semble que, contrairement au système  $Co-Mo/Al_2O_3$ , les catalyseurs  $Ni-W/Al_2O_3$  nécessitent une sulfuration beaucoup plus sévère pour atteindre une activité catalytique optimale. Ceci repose le problème de l'optimisation des conditions de traitement de ces catalyseurs indépendamment de leur teneur en tungstène et en Nickel.

Afin de mieux cerner les facteurs influençant le taux de sulfuration du tungstène et sa dispersion, nous avons entrepris l'étude de la sulfuration

par  $H_2-H_2S$  des catalyseurs GS1 et GS3. Parallèlement et pour déterminer la taille et le degré d'empilement des feuillets  $WS_2$ , des observations en microscopie électronique ont été faites par l'IRC sur ces échantillons sulfurés de façon similaire.

La comparaison des différentes méthodes de sulfuration utilisées, ainsi que les résultats XPS obtenus sur les catalyseurs GS1 ( $NiO-WO_3/Al_2O_3$ ) et GS3 ( $WO_3/Al_2O_3$ ) complètent cette étude.

IV.II- ETUDE SPXIV.II.1 : ASPECTS QUALITATIFS :- Le Tungstène :

Les figures IV.1 et IV.2 représentent les spectres  $W_{4f_{5/2}, 7/2} - 5p_{3/2}$  en fonction des traitements effectués à LILLE. Sur la figure IV.1 qui représente l'évolution du tungstène au cours de la sulfuration en fonction de la température, on constate que la sulfuration commence vers 300°C et n'est jamais complète même si l'allure des spectres et l'énergie de liaison au niveau  $4f_{7/2}$  ( $32.8 \pm 0.1$  eV) indiquent la présence de tungstène à l'état sulfuré ( $WS_2$ ).

Si l'on prétraite l'échantillon sous  $O_2$  à 400°C pendant 4 heures (déshydratation de la phase polytungstate - fig. IV.2a), l'allure des spectres  $W_{4f}, 5p_{3/2}$  n'est pas modifiée. Par ailleurs, la recalcination (sous  $N_2$  à 500°C) du même échantillon (GSI) avant sa sulfuration n'a pas d'effet sur son activité HDS [1]. Un traitement sous  $H_2$  à 300°C pendant 3 heures après sulfuration sous  $H_2-H_2S$  (90-10) ne modifie en rien l'état du tungstène (allure du spectre inchangée).

- Le Nickel :

La figure IV.3 représente l'évolution des spectres  $Ni_{2p_{1/2-3/2}}$  en fonction de la température de sulfuration effectuée à LILLE (sous  $H_2-H_2S$  (90-10) - 4h). Contrairement au tungstène, le nickel est affecté dès la température ambiante. Le nickel sulfuré est prédominant dès 300°C et la sulfuration semble être complète pour une température de 500°C.

L'énergie de liaison qui évolue de 853.8 à 854.3 eV indique qu'il s'agit bien d'un Nickel sulfuré et que la phase présente pourrait être  $NiS_{1+x}$  si on se réfère aux résultats obtenus sur les sulfures mixtes Ni-W (Chapitre II) ou a ceux obtenus par DUFRESNE [2] lors de son étude sur les catalyseurs Ni-Mo/ $Al_2O_3$ .

De la même façon que pour le tungstène, le prétraitement sous  $O_2$  avant

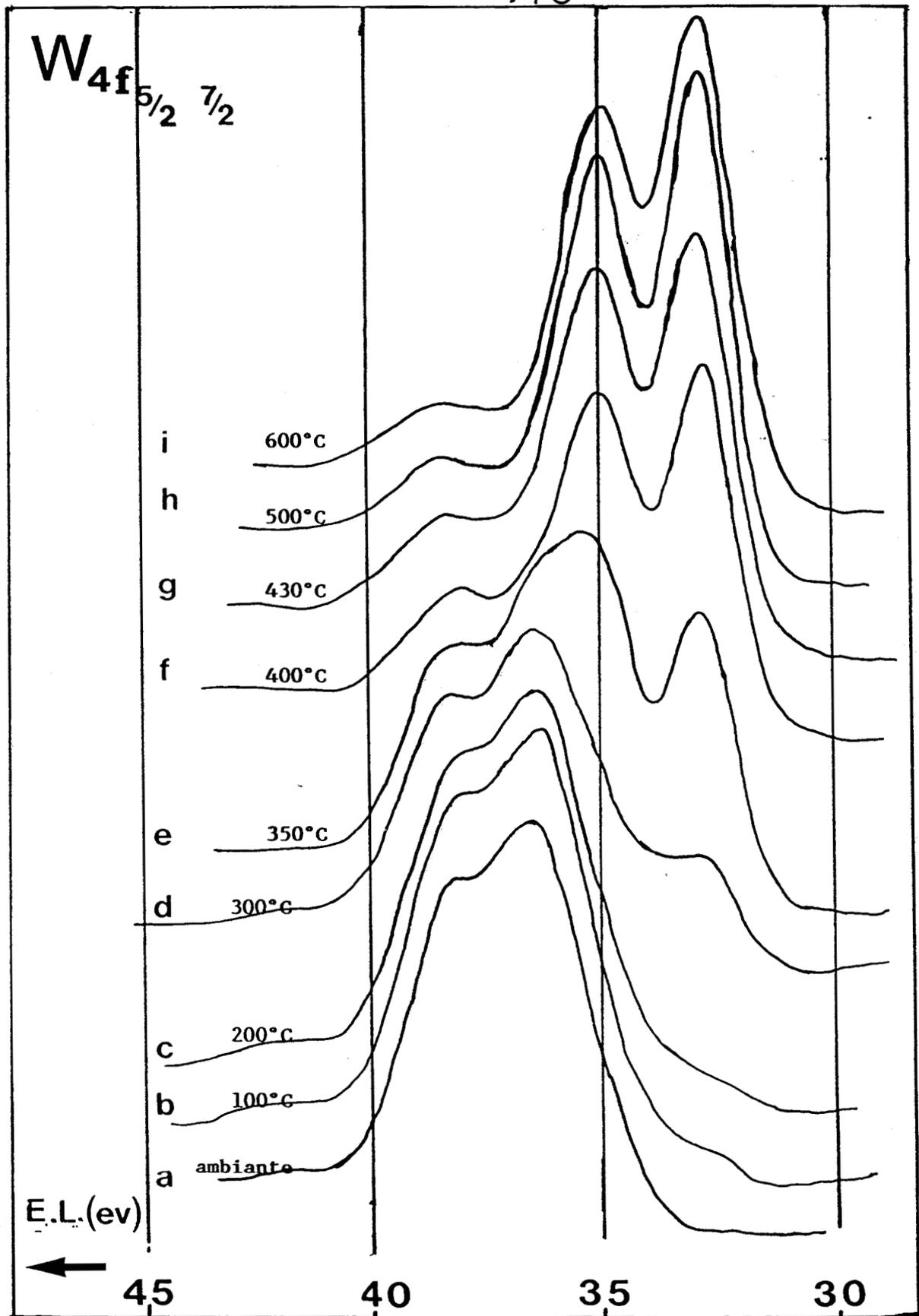


FIGURE IV.1 : Evolution des spectres S.P.X. au niveau  $W_{4f}$  du catalyseur GSl au cours de la sulfuration par  $H_2-H_2S$  (90-10) pendant 4 heures.

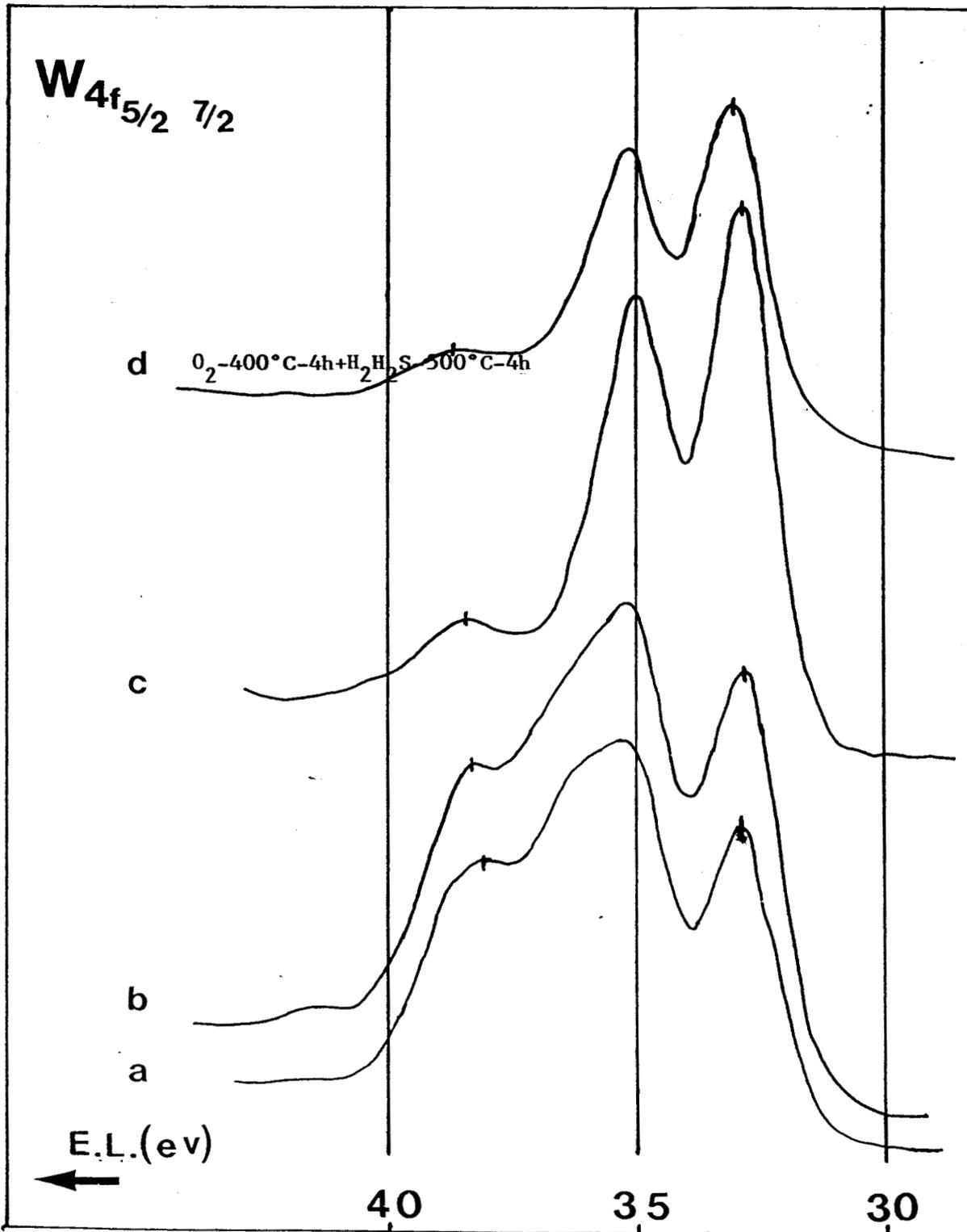


FIGURE IV.2 : Effet d'un prétraitement sous  $O_2$  sur la sulfuration du catalyseur GSl.  
Spectres S.P.X. au niveau  $W_{4f}$ .

- a -  $H_2/H_2S(90-10)-350^\circ C-4h$  (non prétraité)
- b -  $O_2-400^\circ C-4h + H_2H_2S-350^\circ C-4h$
- c -  $H_2/H_2S-500^\circ C-4h$  (non prétraité)
- d -  $O_2-400^\circ C-4h + H_2/H_2S-500^\circ C-4h$



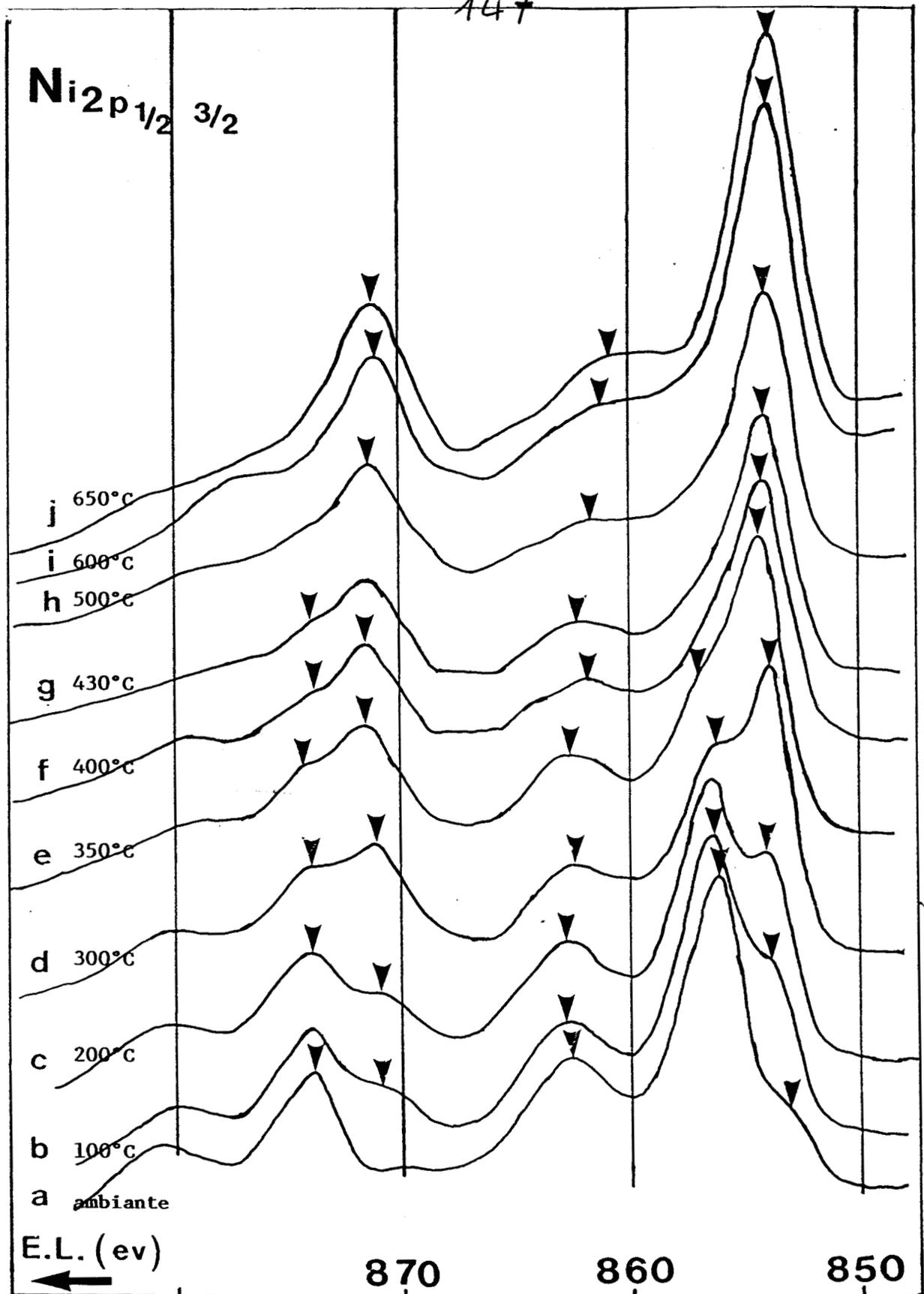
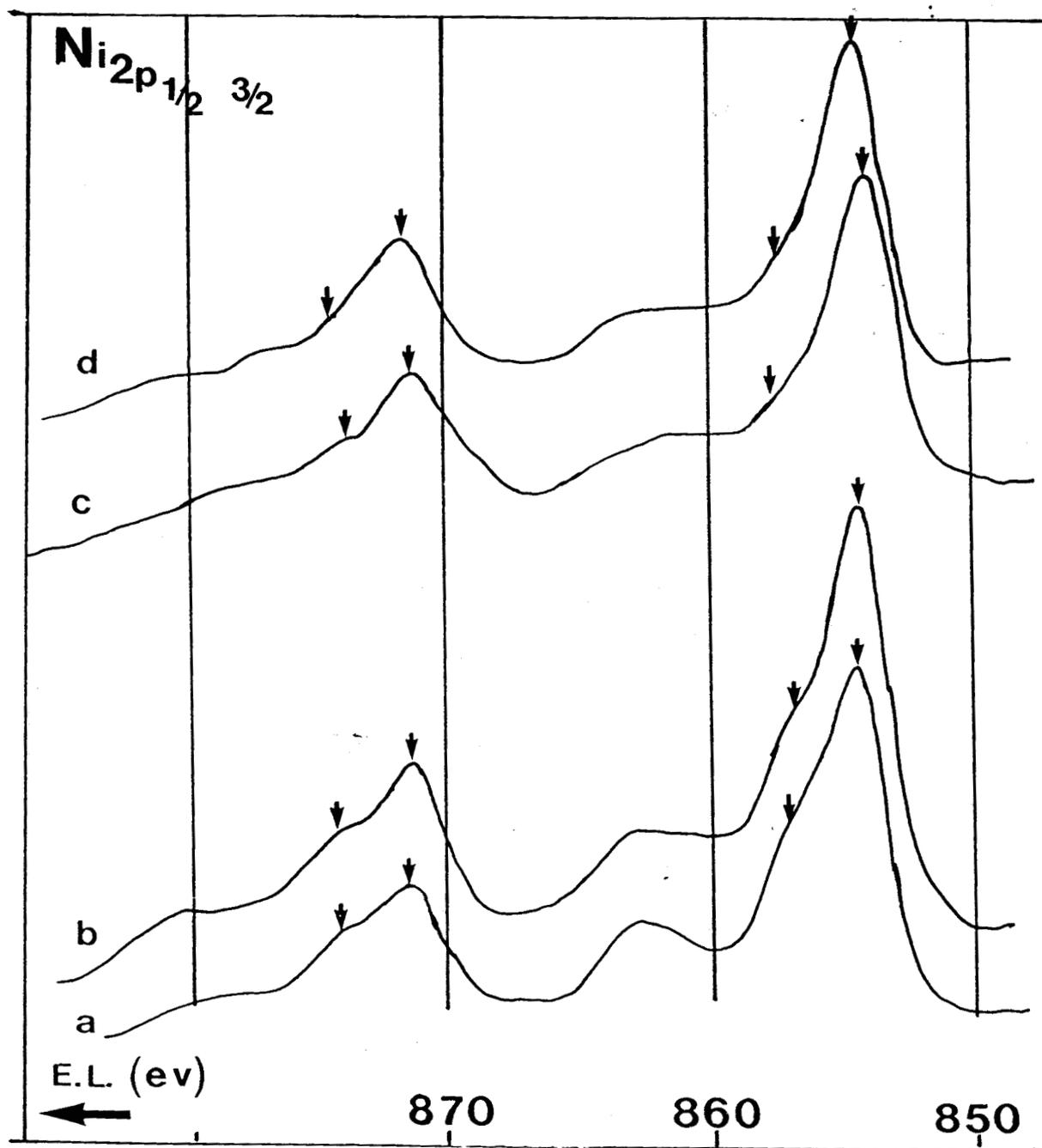


FIGURE IV.3a : Evolution des spectres S.P.X. au niveau Ni<sub>2p1/2-3/2</sub> du catalyseur GSl au cours de la sulfuration par H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S (90-10) pendant 4 heures.



**FIGURE IV.3b** : Effet du prétraitement sous  $O_2$  sur la sulfuration du catalyseur GSl - Spectres S.P.X. au niveau  $Ni_{2p_{1/2-3/2}}$

- a -  $H_2H_2S(90-10)-350^\circ C-4h$  (non prétraité)
- b -  $O_2-400^\circ C-4h + H_2H_2S-350^\circ C-4h$
- c -  $H_2-H_2S-500^\circ C-4h$
- d -  $O_2-400^\circ C-4h + H_2H_2S-500^\circ C-4h$



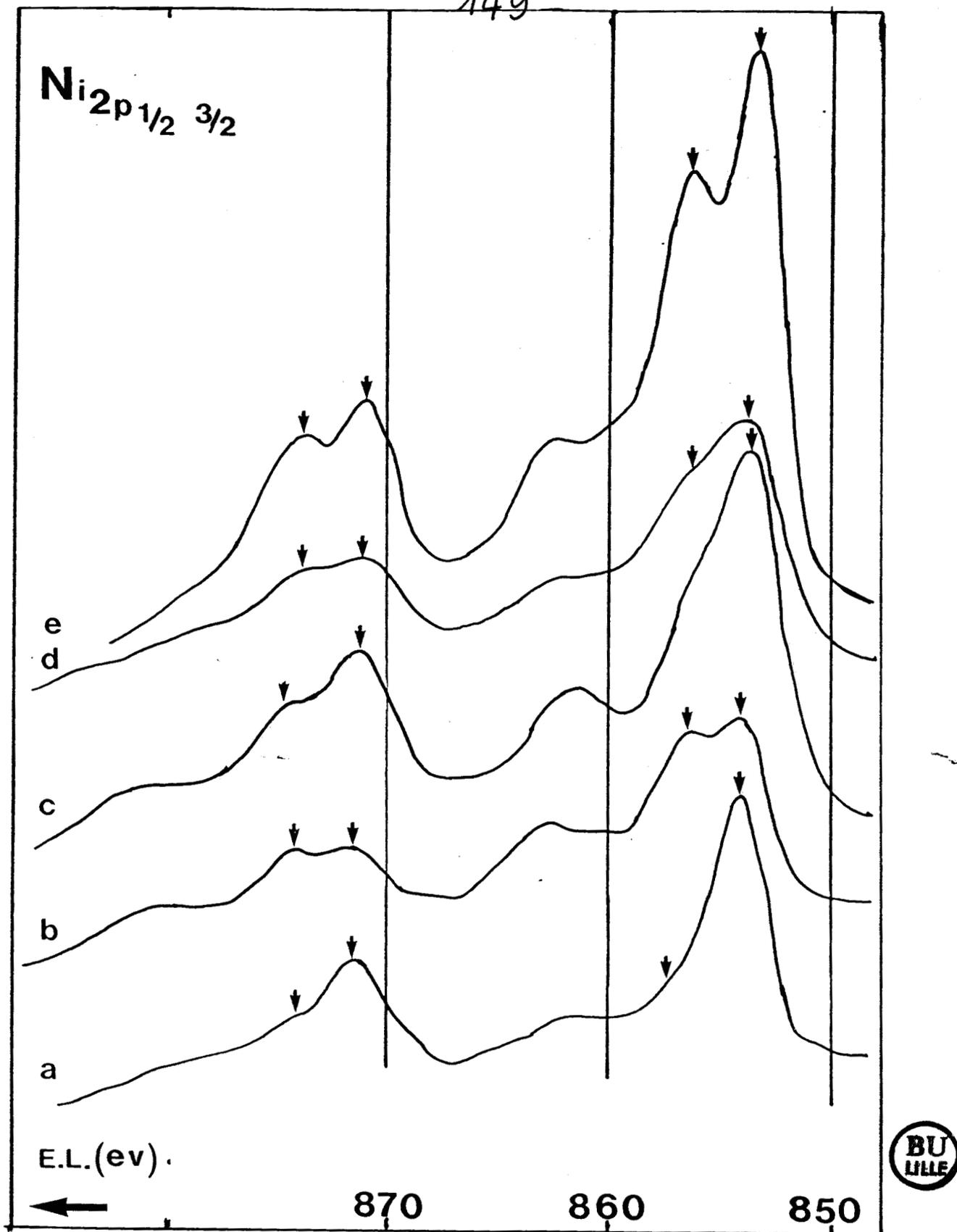


FIGURE IV.4 : Effet d'un traitement sous  $H_2$  après sulfuration sur les spectres S.P.X. au niveau  $Ni_{2p_{1/2-3/2}}$  - Catalyseur GSl

- a -  $H_2/H_2S(90-10)-500^\circ C-4h$
- b -  $H_2/H_2S(90-10)-500^\circ C-4h + H_2-350^\circ C-24h$
- c - Sulfuration CFR-C "vieilli"
- d - Sulfuration CFR-C "vieilli" +  $H_2-400^\circ C-4h$
- e - Sulfuration CFR-C "vieilli" +  $H_2-500^\circ C-4h$

la sulfuration n'a pas d'effet sur l'allure du spectre  $\text{Ni}2p_{1/2-3/2}$  (Fig. IV.2b). Par contre, le traitement sous  $\text{H}_2$  ( $350^\circ\text{C} - 24\text{h}$ ) après sulfuration modifie notablement le spectre  $\text{Ni}2p$  (Fig. IV-4). En effet, une nouvelle composante réapparaît vers  $856.5 \text{ eV}$ . Cette énergie est caractéristique d'une espèce oxydée ou hydroxylée [ 3 ]. Cette réoxydation, déjà rencontrée lors des traitements sous  $\text{H}_2$  effectués sur les catalyseurs sulfurés selon la méthode CFR-C (Chapitre III) peut être dûe soit à des traces de  $\text{O}_2$  (ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans l'azote ou encore à la réactivité avec des groupements OH présents sur le support.

- Le Soufre :

Le spectre du soufre au niveau 2p ne présente aucune trace de sulfate. L'énergie de liaison vaut  $162.6 \pm 0.2 \text{ eV}$  et la largeur à mi-hauteur  $2.8 \pm 0.2 \text{ eV}$  mais la position et la symétrie du pic évoluent au cours de la sulfuration témoignant de la présence du soufre sous forme  $\text{S}^{2-}$  dans un environnement évolutif.

IV. II.2 : ANALYSE QUANTITATIVE :

IV. II.2.A- Dispersion du Tungstène et du Nickel :

Les figures IV.5 et IV.6 représentent les variations des rapports d'intensités XPS  $(I(\text{W}4f-5p)/I(\text{Al}_{2p}))_{\text{SPX}}$  et  $(I(\text{Ni}2p_{1/2-3/2})/I(\text{Al}_{2p}))_{\text{SPX}}$ . Le tungstène semble légèrement mieux dispersé par rapport à l'oxyde initial quand la température de sulfuration ne dépasse pas  $300^\circ\text{C}$ . Par RAMAN, on voit des transformations du polytungstate supporté dans cette gamme de température. Cependant dès que le sulfure de tungstène commence à se former ( $T \geq 350^\circ\text{C}$ ), la réponse  $(I(\text{W}_{4f-5p_{3/2}})/I(\text{Al}_{2p}))_{\text{SPX}}$  chute brutalement témoignant d'une dispersion moins bonne. Cette intensité se stabilise pour les températures au-delà de  $500^\circ\text{C}$ . La chute de l'intensité relative du tungstène s'explique par la formation et l'empilement de feuillets de  $\text{WS}_2$  dont les dimensions seraient de l'ordre de ou supérieures au libre parcours moyen des photoélectrons provenant de ces cristallites. Le palier observé pour les hautes températures indique qu'on ne change plus le nombre de feuillets empilés ; on ne sulfurera plus davantage si on augmente encore la température.

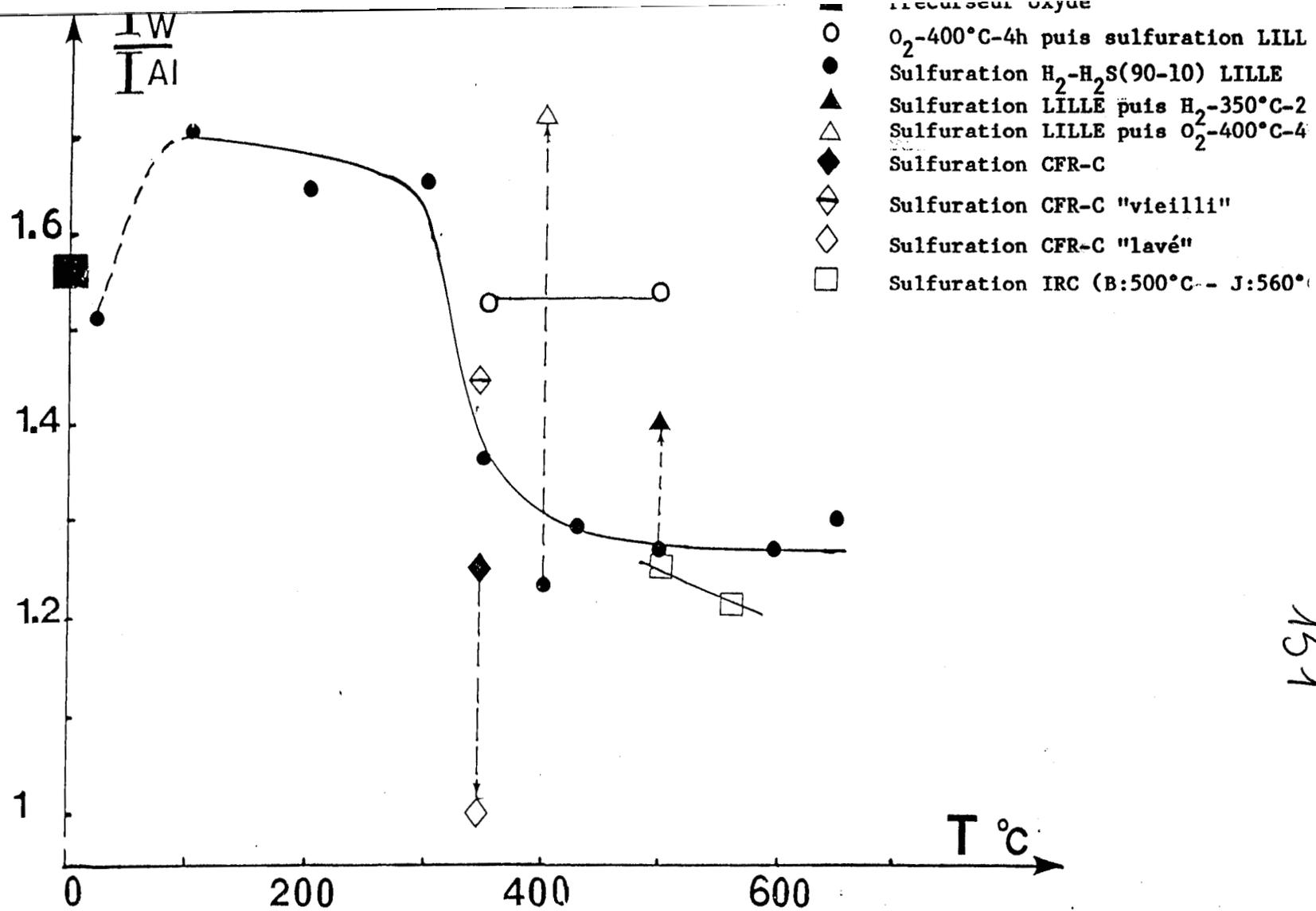


FIGURE IV.5 : Variations de la réponse photoélectronique du tungstène ( $\frac{[I_{W_{4f,5p}}]}{[I_{Al_{2p}}]_{SPX}}$ ) en fonction de la température de sulfuration - Catalyseur GSl.



151

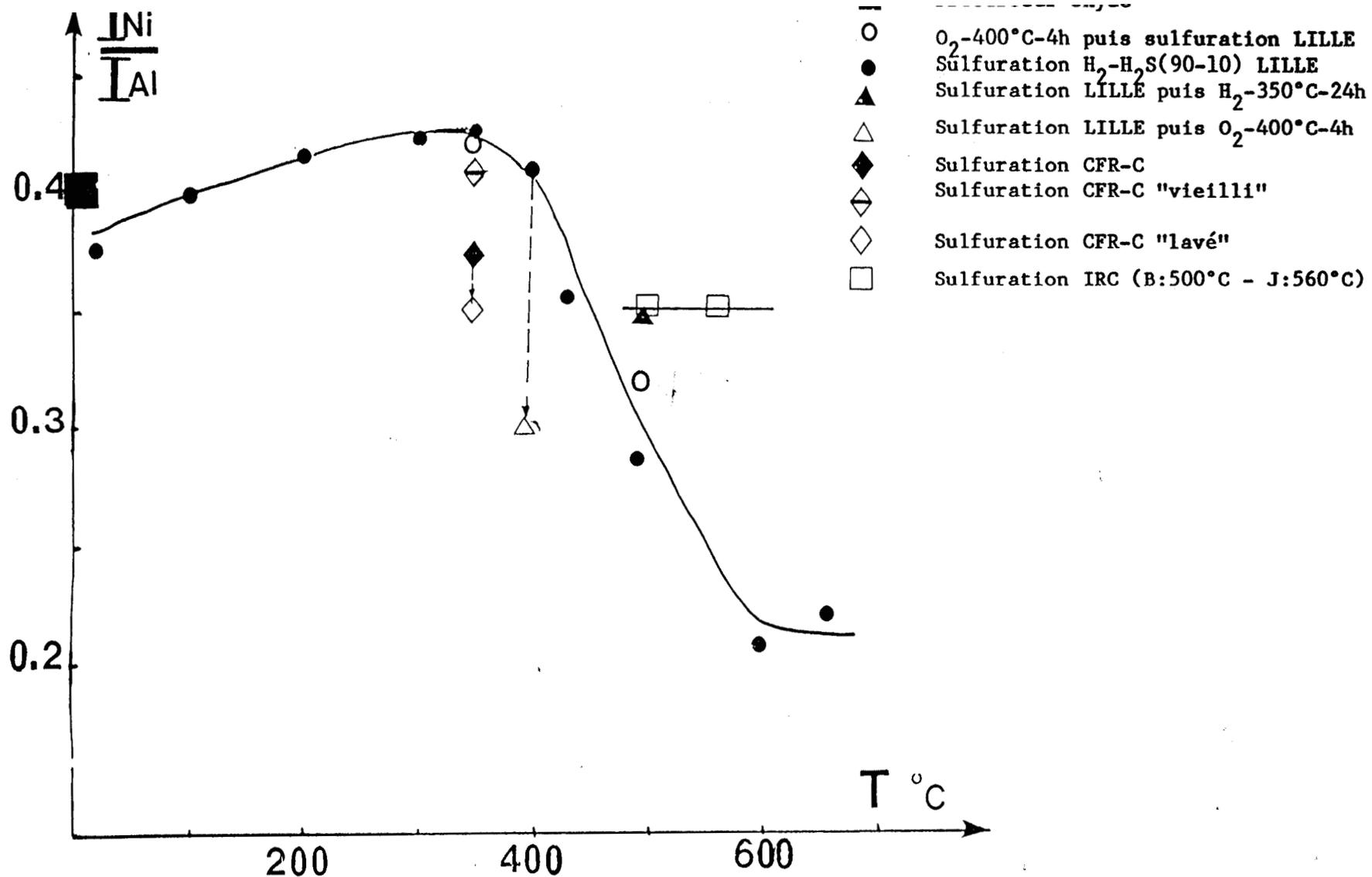


FIGURE IV.6 : Evolution de la réponse photoélectronique du nickel ( $[INi]_{2p}/[IAI]_{2p}$ )<sub>SPX</sub>) en fonction de la température de sulfuration et de traitements divers - Catalyseurs GSl.



152

A partir du modèle théorique de KERKHOF-MOULIJN [4], on peut déduire la taille des cristallites formés. En effet, on peut relier le rapport des intensités relatives de tungstène à l'épaisseur moyenne des agrégats des feuillets par la relation :

$$\frac{(I(W_{4f-5p3/2}) / I(Al_{2p}))_{\text{cristallites}}}{(I(W_{4f-5p3/2}) / I(Al_{2p}))_{\text{monocouche}}} = \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha}$$

où  $\alpha = c/\lambda$

$c$  : épaisseur de l'empilement

$\lambda$  : libre parcours moyen des photoélectrons.

On trouve  $c/\lambda = 0.6$  et, estimant  $\lambda$  à 50 Å, on en déduit une taille de l'ordre de 30 Å soit environ 5 feuillets empilés en moyenne.

IL est à noter que l'on a observé cet empilement des feuillets par microscopie électronique [1], le nombre moyen de feuillets étant de l'ordre de 3 à 4 selon la température de sulfuration. La formation de  $WS_2$  a été aussi observée par RAMAN [5]. Notons enfin que la déshydratation préalable de l'échantillon ( $O_2 - 400^\circ C - 4h$ ) permet d'améliorer la dispersion de la phase  $WS_2$  formée alors que la réoxydation de la phase sulfurée ( $O_2 - 400^\circ C - 4h$ ) conduit à une phase tungstate bien dispersée. Il ne reste aucune trace de soufre (détectable par SPX) après ce traitement et l'échantillon redevient sous forme oxyde (de couleur initialement noire, il devient blanc comme l'oxyde). La structure en feuillets est totalement détruite après ce traitement. L'amélioration de la dispersion de la phase sulfurée sur l'échantillon préalablement déshydraté est due à une plus forte interaction de la phase polytungstate avec le support. Le traitement sous  $H_2$  ( $350^\circ C - 24h$ ) après sulfuration améliore la dispersion des feuillets.

Pour le Nickel (Fig. IV-6), l'intensité relative  $(I(Ni_{2p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$  augmente légèrement et régulièrement par rapport au précurseur oxyde jusqu'à une température de l'ordre de  $350^\circ C$ . Cette amélioration relative peut être due soit à une déshydratation, soit à la diffusion du Nickel vers l'extérieur du

réseau de l'alumine pour s'insérer dans les feuillets de  $WS_2$ . A partir de  $400^\circ C$ , la dispersion chute notablement (50%), probablement à la suite de la formation de sulfure de Nickel massique, puisque les spectres  $Ni_{2p3/2}$  ne montrent pas l'existence d'espèces réduites (agrégation de Nickel métallique) ou oxydes. De la même façon que pour le tungstène, la réponse du Nickel se stabilise pour les hautes températures ( $T \approx 600^\circ C$ ), mais contrairement au tungstène, la calcination préalable sous  $O_2$  ne modifie pas la dispersion du Nickel. Le même traitement après sulfuration fritte le Nickel ; sa réponse photoélectronique  $(I(Ni_{2p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$  diminue de 25%.

#### IV.II.2.B- TAUX DE SULFURATION DU TUNGSTENE - STOECHEOMETRIE SOUFRE/METAUX

$$((nS/nNi + nW)_{SPX}):$$

La figure IV.7 (a et b) représente l'intensité relative du signal du soufre  $(I(S_{2p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$  (Fig. IV.7a) et le taux de sulfuration du tungstène  $\tau_S(W)$  (Fig. IV.7b) en fonction de la température de sulfuration.

##### Taux de sulfuration du tungstène :

L'intensité du signal du soufre reste très faible jusqu'à  $250^\circ C$  ; l'échantillon ne consomme que très peu de soufre (début de la sulfuration du Nickel qui est présent en faible quantité). A partir de  $300^\circ C$ , cette intensité augmente très rapidement jusqu'à  $500^\circ C$  et tend à se stabiliser. Cette évolution correspond à la sulfuration du tungstène puisque celle-ci ne commence que vers  $300^\circ C$  et semble ne plus évoluer à partir de  $550^\circ C$ .

La figure IV-7b représente le taux de sulfuration du tungstène :  $\tau_S(W)$ . Comme on l'a vu sur les spectres, le tungstène ne commence à être sulfuré qu'à partir de  $300^\circ C$ . Cette sulfuration évolue avec la température, le taux de sulfuration atteint 90 à 95% pour  $600^\circ C$ , alors qu'il est de l'ordre de 75% pour la sulfuration CFR-C qui est équivalente à une sulfuration à  $400^\circ C$  sous  $H_2-H_2S$  (90-10).

La calcination préalable de l'échantillon ( $O_2-400^\circ C - 4h$ ) ne modifie pas  $\tau_S(W)$ , de même qu'un traitement sous  $H_2$  ( $350^\circ C - 24h$ ) après sulfuration.

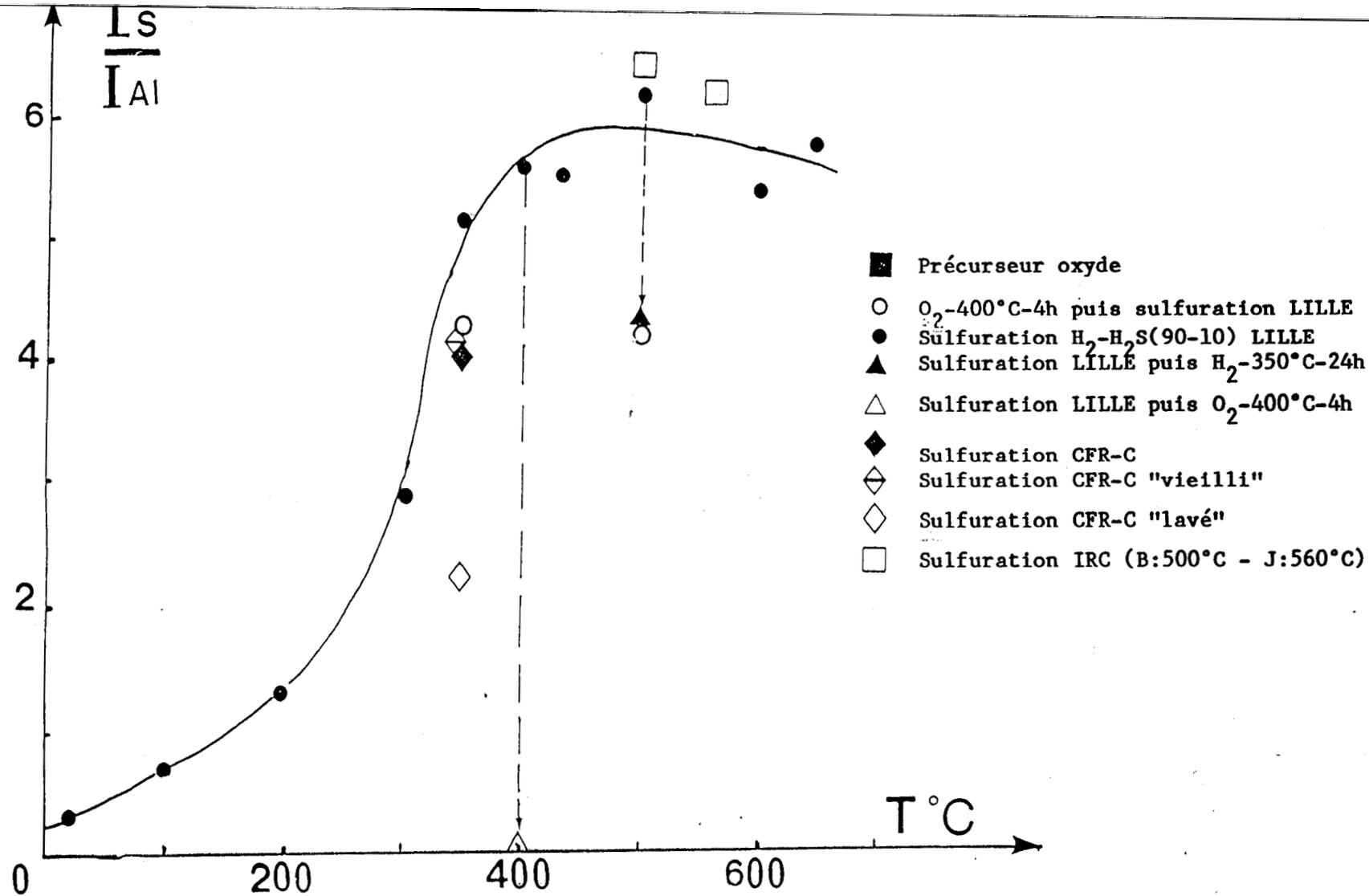


FIGURE IV-7a : Evolution de la réponse photoélectronique du soufre ( $([IS_{2p}]/[IAI_{2p}])_{SPX}$ ) en fonction de la température de sulfuration et de traitements divers - Catalyseurs GS1



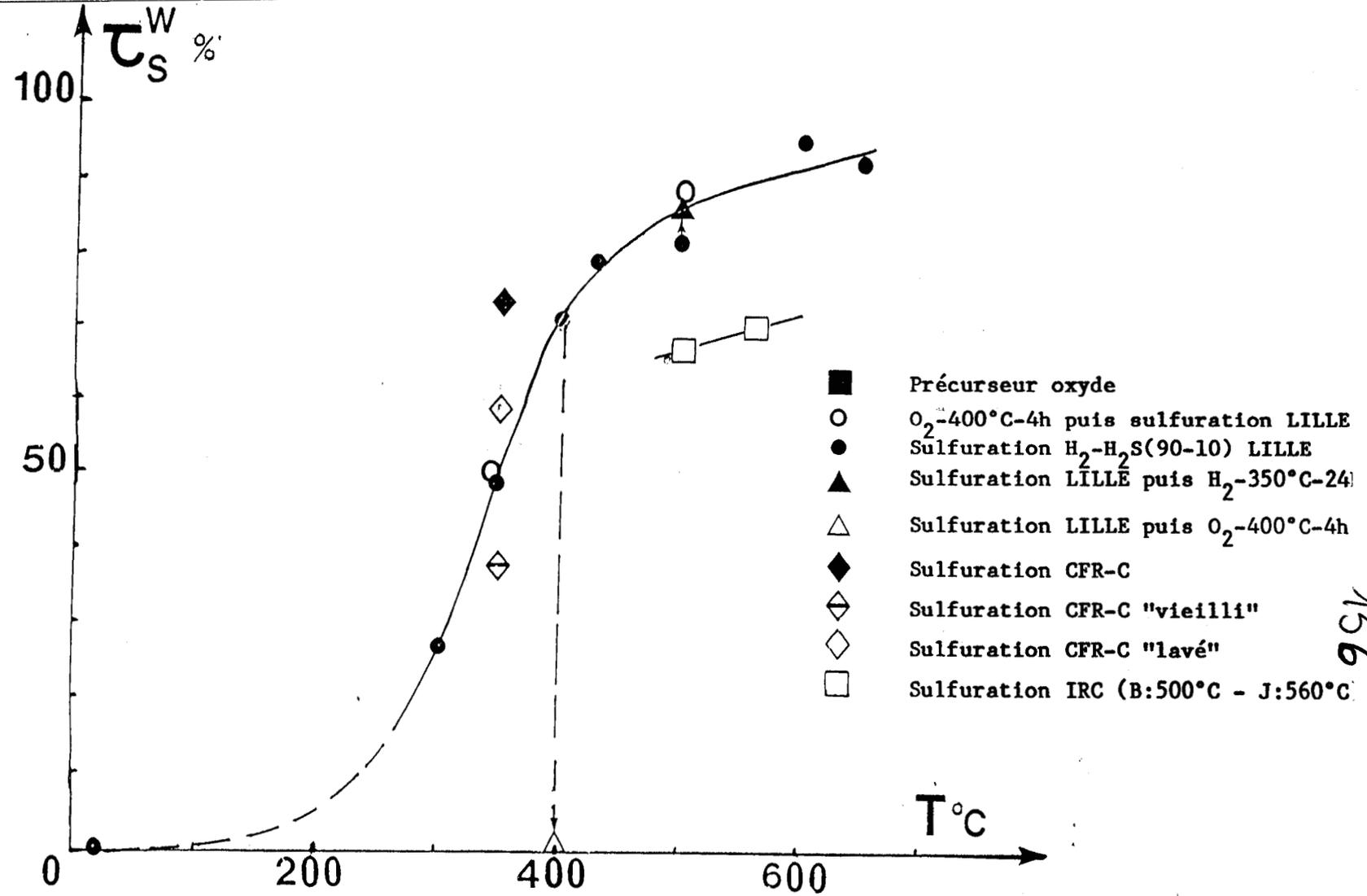
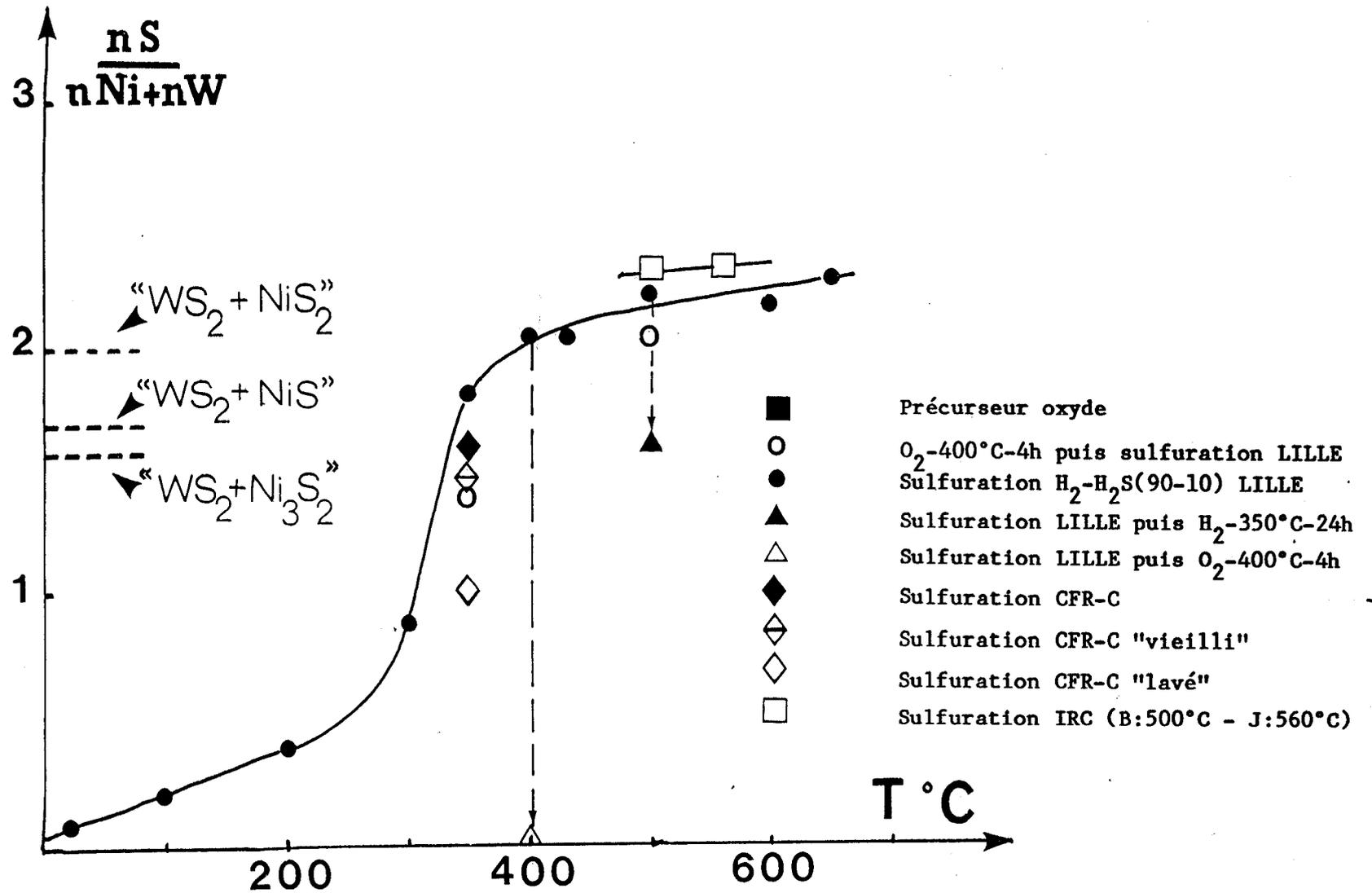


FIGURE IV.7b : Variation du taux de sulfuration du tungstène  $\tau_s^W$  en fonction de la température de sulfuration et de traitements divers - Catalyseur GS1



156



157



FIGURE IV.8 : Evolution de la stoechiométrie soufre/métaux ( $[\frac{nS}{nNi+nW}]_{SPX}$ ) au cours de la sulfuration du catalyseur GSI

Par contre, la réoxydation sous  $O_2$  ( $400^\circ C - 4h$ ) suffit à éliminer tout le soufre qu'on peut détecter par SPX,  $\tau_s(W)$  devient nul : la phase sulfure de tungstène est totalement détruite comme on l'a déjà vu sur la courbe de dispersion du tungstène (Fig. IV.5).

#### Stoechiométrie $(nS/nNi + nW)_{SPX}$ :

La stoechiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  nous permettra de discuter l'existence des différentes phases de tungstène et de Nickel qui pourraient être présentes en comparant les valeurs calculées à partir des mesures SPX avec les valeurs théoriques. Connaissant les rapports des intensités  $(I(S_{2p})/I(W_{4f-5p3/2}))$  et  $(I(S_{2p})/I(Ni_{2p}))_{SPX}$ , on peut en déduire les stoechiométries  $(nS/nW)_{SPX}$  et  $(nS/nNi)_{SPX}$  en utilisant les formules (I.9).

La stoechiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  augmente comme le signal du soufre (Fig. IV-8) mais on constate qu'il y a un excès de soufre par rapport aux formulations théoriques telles que " $WS_2 - Ni_3S_2$ ", " $WS_2 - NiS$ " (dès  $350^\circ C$ ) et même " $WS_2 - NiS_2$ " dès  $400^\circ C$ ) en supposant tout le tungstène et tout le Nickel sulfurés. Ceci peut s'expliquer soit par une sursaturation en soufre des feuillets  $WS_2$  (peu de vacances de soufre sur les bords) soit par un dépôt de soufre sur le support ou encore par la présence d'oxysulfures de tungstène (du type des intermédiaires de sulfuration détectés par RAMAN où le rapport S/W peut être supérieur à 2) de telle sorte que le soufre comptabilisé n'est pas entièrement lié à une phase sulfure

La précalcination sous  $O_2$ , qui élimine les groupements OH de la phase polytungstate et du support, permet de diminuer quelque peu le rapport  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$ .

#### IV.II.3.: ETUDE DE LA SULFURATION DU GS3 ( $WO_3/Al_2O_3$ ) :

L'étude de la sulfuration de cet échantillon a été faite à titre de comparaison. Par conséquent, elle n'est pas aussi détaillée que celle effectuée sur l'échantillon GS1. Seuls ont été effectués une sulfuration à  $400^\circ C$  et quelques traitements avant et après la sulfuration.

#### IV.II.3.A- SULFURATION DE GS3 :

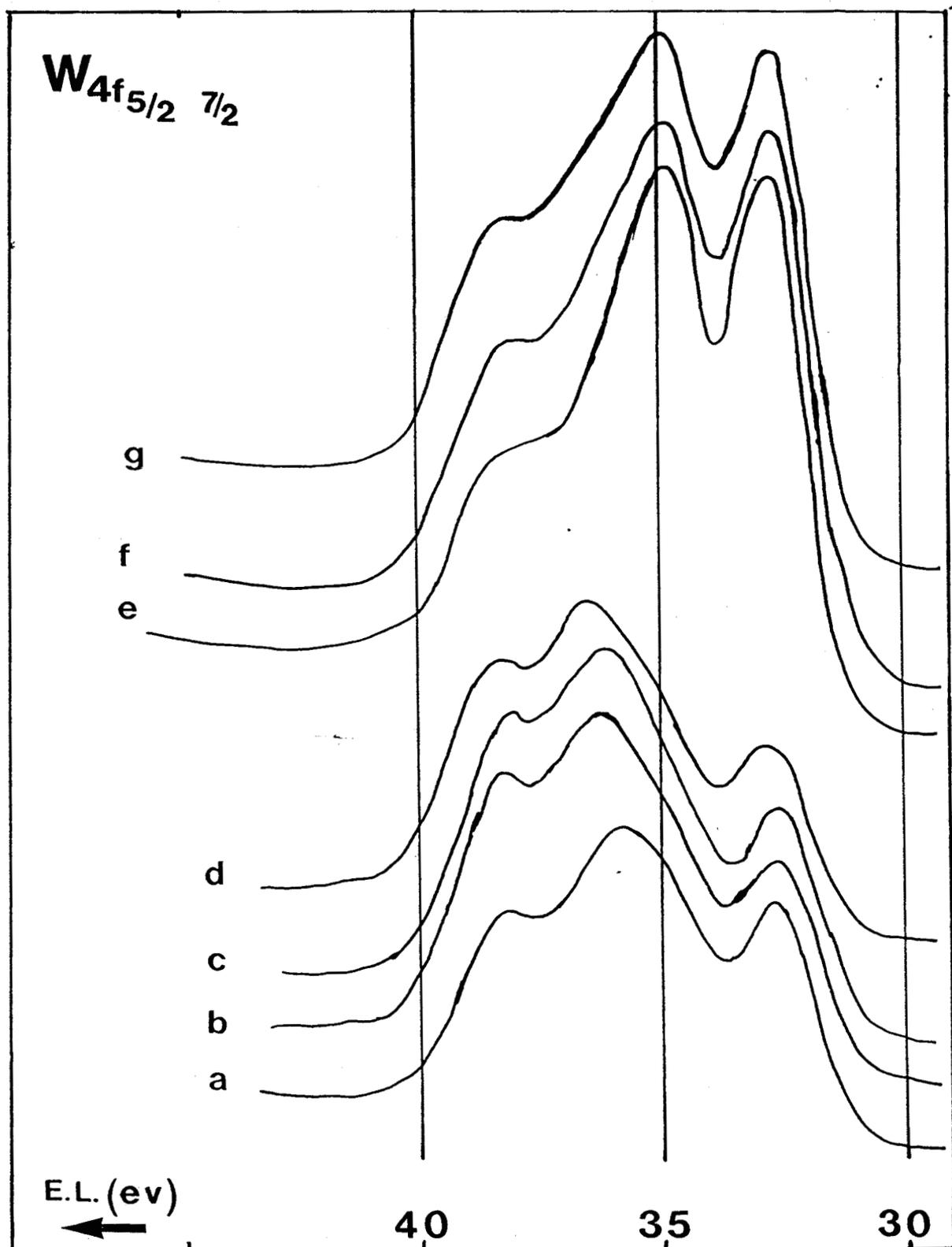
Les principaux résultats sont reportés sur la figure IV.9 et le tableau IV-1 où figurent à titre de comparaison les résultats obtenus sur le même échantillon sulfuré selon la méthode CFR-C et soumis aux mêmes traitements.

Sur la figure IV-9 qui représente les spectres  $W_{4f-5p3/2}$  de l'échantillon GS3 sulfuré par la méthode CFR-C et par la méthode  $H_2-H_2S$  (90-10), on remarque que l'allure des spectres et l'énergie de liaison ne sont pas modifiées par l'absence du promoteur dans le cas de la sulfuration par  $H_2-H_2S$ . Les pics, bien résolus, correspondent au sulfure de tungstène  $WS_2$  et les différents traitements sous  $H_2$  ne modifient pas l'allure des spectres. Comme pour GS1, le traitement sous  $O_2$  après sulfuration détruit la structure en feuilletés et conduit à la phase oxyde initiale.

L'échantillon traité selon la méthode CFR-C apparaît moins sulfuré que celui sulfuré par  $H_2-H_2S$  ; les pics sont moins bien résolus. Malgré une énergie de liaison identique, témoignant de la présence de  $WS_2$ , il semble que la sulfuration en phase gazeuse à  $400^\circ C$  soit aussi efficace que celle en phase liquide (du moins pour cet échantillon). Ceci semble être vrai aussi pour le catalyseur GS1. Le vieillissement du catalyseur GS3 sulfuré CFR-C semble le réoxyder partiellement mais ne fait pas apparaître de sulfate (tableau IV-1).

Le tableau IV-1 où les résultats SPX obtenus sur le même catalyseur (GS3) sulfuré selon les méthodes CFR-C (phase liquide) et  $H_2-H_2S$  (phase gazeuse) nous permet de constater que :

- La dispersion du tungstène baisse de manière identique après la sulfuration pour les deux méthodes. Par conséquent, les deux méthodes seraient équivalentes. La réoxydation par  $O_2$  à  $400^\circ C$  après sulfuration permet de redisperser la phase tungstate et on retrouve une dispersion améliorée par rapport à celle du précurseur oxyde initial (résultat analogue pour GS1).



**FIGURE IV.9** : Evolution des spectres S.P.X. au niveau  $W_{4f}$  du catalyseur GS3 au cours de la sulfuration.

a - Sulfure CFR-C "vieilli"

b - Sulfure CFR-C +  $H_2$ -300°C-4h

c - Sulfure CFR-C +  $H_2$ -400°C-4h30

d - Sulfure CFR-C +  $H_2$ -500°C-4h

e -  $H_2$ - $H_2S$  (90-10)-400°C-4h

f -  $H_2$ - $H_2S$  (90-10)-400°C-4h +  $H_2$ -400°C-6h

g -  $H_2$ - $H_2S$  (90-10)-400°C-4h +  $H_2$ -400°C-24h

TRAITEMENTS	$\frac{I(W4f+5p3/2)}{I(Al_{2p})}$	$\frac{I(S_{2p})}{I(Al_{2p})}$	$\tau_S(W) (\%)$	$\left( \frac{nS}{nW_{total}} \right)_{SPX}$	$\left( \frac{nS}{nW^S} \right)_{SPX}^{(a)}$
Précurseur oxyde	1.59	----	0	----	----
Sulfuration CFR-C	1.27	0.29 (pas de $SO_4^{2-}$ )	70	1.57	2.24
Sulfuration CFR-C	1.27	0.25 (pas de $SO_4^{2-}$ )	43	1.40	2.65
Sulfuration CFR-C "vieilli"	1.34	0.31 ( $SO_4^{2-}$ négligeable)	48	1.65	3.45
Sulfuration CFR-C "vieilli" puis $H_2$ - 300°C - 4h	1.34	0.22	40	1.17	2.93
Sulf. CFR-C "vieilli" puis $H_2$ -400°C-4h30	1.33	0.20	39	1.07	2.76
Sulf. CFR-C "vieilli" puis $H_2$ -500°C-4h	1.34	0.22	40	1.17	2.93
$H_2/H_2S$ - 400°C-4h	1.37	0.37	65	1.93	2.97
$H_2/H_2S$ -400°C-4h puis $H_2$ -400°C-6h	1.37	0.32	65	1.67	2.56
$H_2/H_2S$ -400°C-4h puis $H_2$ -400°C-24h	1.33	0.30	60	1.61	2.68
$H_2/H_2S$ -400°C-4h puis $O_2$ -400°C-3h	1.77	----	0	----	----



TABLEAU IV-1 : Résultats SPX de l'échantillon GS3

(a)  $W^S$  : tungstène sulfuré (WIV).

- Bien que le taux de sulfuration du tungstène  $\tau_s(W)$  diminue par le "vieillissement", l'échantillon n'est pas sulfaté.

- La sulfuration par  $H_2-H_2S$  semble mieux résister à un traitement sous  $H_2$  bien que la quantité de soufre baisse légèrement dans les deux cas.

- La stoechiométrie Soufre/Tungstène ( $(nS/nW)_{SPX}$ ) est toujours inférieure à 2 si l'on considère la totalité du tungstène mais elle est largement supérieure si l'on ne tient compte que du tungstène sulfuré. Ce résultat déjà vu sur les échantillons sulfurés selon la méthode de CFR-C (Chapitre III) peut s'expliquer de plusieurs manières :

i) Le catalyseur adsorberait fortement une quantité de soufre que le spectromètre ne permet pas d'évacuer, mais cette quantité est très faible.

ii) Le tungstène n'étant jamais complètement sulfuré, la forme oxyde serait un (ou plusieurs) oxysulfure(s) de sorte qu'une partie du soufre comptabilisé ne serait pas associée aux feuillets de  $WS_2$ . Il subsiste donc toujours du tungstène non sulfuré, qui pourrait être à un stade de sulfuration intermédiaire dont la stoechiométrie  $(nS/nW)_{SPX}$  est, pour certaines espèces, supérieure à 2 comme il a été suggéré par les résultats RAMAN [4] ( $WOS_3^{2-}$ ,  $WO_2S_2^{2-}$ ,  $WO_3S^-$ , ...)

iii) Des raies correspondant aux vibrations des liaisons S-S (polysulfures  $S_n^{2-}$  ou  $WS_3$ ) et qu'on pourrait attribuer à ces entités présentes lors des étapes intermédiaires de sulfuration ont été détectées par RAMAN. Il n'est pas impossible que ces intermédiaires subsistent même à haute température.

#### IV.1.3.B - COMPARAISON DES SULFURATIONS DE GS1 ET GS3 :

Bien que l'étude de la sulfuration du catalyseur GS3 ne soit pas aussi poussée que celle réalisée sur GS1, on peut établir quelques comparaisons. Les principaux points sont reportés sur les tableaux IV.2 et IV.3.

La similitude des valeurs de  $\tau_s(W)$  observées (tableau IV.2) et les résultats des mesures d'activité obtenus par l'IRC (HDS du DBT et HYD du BP) montrent que la sulfuration par  $H_2-H_2S$  à  $400^\circ C$  est équivalente à la sulfuration CFR-C ( $350^\circ C$ ) sous pression de  $H_2$ .

ECHANTILLONS TRAITEMENTS	GS1	GS3
	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S/400°C/4h	71
CFR-C	73	70

TABLEAU IV-2 : Taux de sulfuration du tungstène  $\tau_S$  (W)

ECHANTILLONS TRAITEMENTS	GS1	GS3
	CFR-C "vieilli"	0.43
" puis H <sub>2</sub> -400°C	0.30	0.20
" puis H <sub>2</sub> -500°C	0.26	0.22
H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> S/400°C	0.56	0.37
" puis H <sub>2</sub> -400°C	---	0.32



TABLEAU IV-3 : Effet du traitement /H<sub>2</sub> sur les catalyseurs GS1 et GS3  
(I(S<sub>2p</sub>)/IAl<sub>2p</sub>)<sub>SPX</sub>

Par ailleurs, la comparaison des taux de sulfuration de GSI et GS3 montre que la présence du Nickel modifie peu la sulfuration du tungstène (comparer les spectres des figures IV.1 et IV.9).

Le tableau IV.3 représente l'effet des traitements sous  $H_2$  sur l'intensité relative du soufre  $(I(S_{2p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$ . Globalement, ce traitement diminue la quantité de soufre détecté par SPX sur les deux échantillons (GS3 et GSI) et pour les deux méthodes de sulfuration, mais on a toujours un excès de soufre par rapport à la stœchiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  si on ne considère que le tungstène sulfuré. Les traitements ne sont donc pas assez efficaces ou bien le soufre enlevé serait celui associé à la phase sulfure et qui serait différent de celui qui est en excès. Ce dernier subsisterait donc aux traitements effectués.

Une étude plus poussée de l'état des échantillons après traitement sous  $H_2$  (microscopie électronique, dosage du soufre libéré,...) devrait permettre d'éclaircir ce problème.

Il semble que le sulfure obtenu par la méthode  $H_2-H_2S$  soit plus stable que celui de la méthode CFR-C mais le manque de résultats sur GSI ne nous permet pas d'être catégorique sur ce point.

#### IV. III- COMPARAISON DES DIFFERENTS MODES DE SULFURATION-DISCUSSION

##### IV. III 1- RESULTATS SPX :

Sur le tableau IV.4 sont reportés les principaux résultats SPX obtenus sur le catalyseur GSI selon les différents modes de sulfuration. L'examen de ce tableau nous permet de constater que :

- Quelque soit le mode de sulfuration, la dispersion du tungstène baisse de manière identique et le rapport  $(I(W_{4f+5p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$  est de l'ordre de 1.25 sauf pour le "lavé" et le "vieilli".

La dispersion du Nickel est aussi la même pour toutes les sulfurations

**TABLEAU IV-4 : Comparaison du taux de sulfuration, de la dispersion et de la stoechiométrie Soufre/Métaux pour les différents modes de sulfuration - catalyseur GS1.**

mode de sulfuration	$\frac{I(W4f+5p3/2)}{I(Al_{2p})}$	$\frac{I(S_{2p})}{I(Al_{2p})}$	$\tau_S (W)$ (%)	$\left( \frac{nS}{nNi+nW} \right)$ SPX	$\frac{I(Ni_{2p3/2})}{I(Al_{2p})}$
CFR-C	1.21	0.39	~ 70	1.58	0.23
CFR-C "lavé"	1.00	0.48 (44% de sulfate)	38	2.19	0.21
IFP	1.24	0.40	~ 70	1.63	0.21
IRC-B	1.26	0.64 (34% sulfate)	66	2.30	0.21
IRC-J	1.22	0.62 (34% sulfate)	69	2.34	----
LILLE - 400	1.23	0.56	71	2.05	0.24
LILLE- 500	1.27	0.62	81	2.20	0.206
LILLE - 600	1.28	0.54	94	2.16	0.127
CFR-C "vieilli"	1.45	0.43	59	1.44	0.235
Précurseur Oxyde	1.57	----	----	----	----

sauf pour la sulfuration "LILLE-600". Cette température élevée provoquerait un frittage important du sulfure de Nickel.

- Pour l'échantillon CFR-C "vieilli", même si on ne détecte pas de sulfate, l'amélioration de la dispersion du tungstène et la diminution du taux de sulfuration semblent indiquer que l'état du catalyseur a évolué au cours du temps. Cette évolution est vraisemblablement une légère réoxydation puisque, sur le spectre  $Ni_{2p}$  de cet échantillon, on a pu relever un épaulement vers 856.3 eV (Fig. IV.4) indiquant la présence d'une espèce oxyde de Nickel.

- Le taux de sulfuration du tungstène, calculé à partir des spectres  $W_{4f}$ , semble être le même pour les sulfurations CFR-C, IFP, IRC-B, IRC-J et LILLE-400 ( $\tau_S(W) \approx 70\%$ ) mais augmente jusqu'à 94% si l'on sulfure par  $H_2-H_2S$  à des températures supérieures ou égales à 500°C. Ce taux diminue sensiblement dans le cas du catalyseur "vieilli" et est très faible pour le CFR-C "lavé" ( $\tau_S(W) \approx 40\%$  - réoxydation). Le rapport  $(I(S_{2p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$  est plus élevé pour les sulfurations en phase gazeuse et atteint sa valeur maximale vers 500°C (IRC-B, LILLE-500).

- La stoechiométrie  $(nS/nNi + nW)_{SPX}$  est très élevée dans le cas des sulfurations en phase gazeuse. Si on considère que tout le tungstène et tout le Nickel sont sulfurés, les sulfurations CFR-C et IFP sont compatibles avec l'existence des phases " $WS_2 + Ni_3S_2$ " et " $WS_2 + NiS$ ". Par contre, pour les autres sulfurations, même dans l'hypothèse d'une sulfuration complète, la stoechiométrie Soufre/Métaux qui est supérieure à 2, indique un excès de soufre par rapport aux phases qui pourraient être présents ( $WS_2 + Ni_3S_2 - WS_2 + NiS - WS_2 + NiS_2$ ).

#### IV. III.2- DISCUSSION ET CONCLUSION :

##### IV. III.2.A - RESULTATS DE LA LITTERATURE :

Comme il est bien admis dans la littérature [6-9], la sulfuration peut détruire la bonne répartition en monocouche du tungstène (du Mo) et engendrer

du sulfure de tungstène sous forme de cristallites dont le nombre de feuillets varie selon les conditions de traitement.

Le dépôt de soufre sur le support a fait l'objet de controverses parmi plusieurs auteurs [10] à propos du taux de sulfuration des catalyseurs Co-Mo. En effet, plusieurs auteurs rapportent que la sulfuration en  $\text{MoS}_2$  et  $\text{Co}_9\text{S}_8$  est incomplète [11-18] mais DE BEER et al. [19] qui trouvent un taux de soufre élevé concluent que, au moins le Molybdène est complètement sulfuré en  $\text{MoS}_2$  et attribuent les faibles taux de sulfuration obtenus par les autres auteurs au contact avec l'air. MASSOTH [10], pour qui la prise d'oxygène à l'ambiante ne s'accompagne pas par une "consommation" de soufre (pour former  $\text{SO}_2$ , il faut chauffer jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ ), attribue le taux élevé de soufre à  $\text{H}_2\text{S}$  fortement adsorbé sur le support et montre qu'il faut au moins une heure de purge [12] pour faire partir ce soufre (étape non faite par DE BEER). Par ailleurs, OWENS et al. [20] rapportent que  $\text{H}_2\text{S}$  est fortement adsorbé sur les catalyseurs sulfurés. DE BEER et al [19] trouvent qu'un traitement sous  $\text{H}_2$  élimine une bonne partie du soufre mais OWENS et al. [20] pensent que ce soufre n'est autre que  $\text{H}_2\text{S}$  adsorbé fortement et que la perte de soufre est très faible dans le cas des catalyseurs bien purgés [14]. Cependant, DELMON et al. [21] rapportent l'existence de radicaux de soufre qui disparaissent après un traitement sous  $\text{H}_2$  et réapparaissent si on sulfure des catalyseurs à base de tungstène [22-25]. KOCHUBEI et al. [26] observent une augmentation du nombre moyen de coordinations du tungstène quand il est associé au Nickel et ce nombre est supérieur à celui trouvé dans  $\text{WS}_2$ . BOUDART et al. [27] ont aussi observé - sur des Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  - une augmentation du nombre d'atomes de soufre proche voisins de Mo par rapport à Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

CANDIA et al. [28] montrent - par MOSSBAUER - que la partie du Cobalt présente dans la phase mixte CoMoS ne dépasse pas 10% dans le cas des catalyseurs préparés par comacération, le reste étant sous forme de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ . Pour le système Ni-Mo, CARVER et al. [29] trouvent par SPX et ISS que 90% du Nickel est sous forme de sulfure de Nickel. Globalement, le comportement des catalyseurs Ni-W est semblable à celui des Co-Mo [30]. DE BEER et al. [19] qui trouvent un taux de sulfuration de 95% (pour des Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfurés par  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$  à  $400^\circ\text{C}$ ) attribuent au Molybdène un effet qui facilite la sulfurabilité

du promoteur (Co), résultat confirmé par DELANNAY [8b].

#### IV.11.2.B- DISCUSSION

La sulfuration en phase liquide (méthode CFR-C) paraît moins efficace que la sulfuration en phase gazeuse (méthodes IRC et LILLE) si cette dernière est effectuée à haute température (de l'ordre de 500°C). La présence de liaisons W-O-Al et de W (VI) dans les spectres SPX élimine l'hypothèse d'une sulfuration complète du tungstène. Ce résultat est en accord avec ceux de KOCHUBEI et al. [26] qui trouvent - par EXAFS - qu'une partie du tungstène contient des atomes d'oxygène dans son proche environnement, ces oxygènes provenant probablement de l'ancrage des particules sulfurées sur le support. Les résultats des mesures d'activité [ 1 ] montrent que la température optimale de sulfuration est de 400°C pour l'hydrogénation du biphényle et l'hydrodézazotation (HDN) de la pipéridine et qu'elle est égale à 500°C pour l'hydrodésulfuration (HDS) du dibenzothiophène.

L'excès de soufre reste un problème puisque la seule présence d'oxysulfures - suggérée par HERCULES et al. [31] -, bien que réelle, ne peut pas à elle seule expliquer un taux de soufre aussi élevé. L'hypothèse de l'adsorption de H<sub>2</sub>S sur le support nous paraît peu probable puisque le vide du spectromètre ( $\sim 10^{-7}$  torr) ne permet pas de laisser subsister une grande quantité de H<sub>2</sub>S même s'il a été fortement adsorbé. Cependant, il faut signaler que, même dans le cas contraire, la quantité de H<sub>2</sub>S adsorbé et détecté par SPX ne doit pas être énorme puisque le tungstène est sulfuré à 90% dans certains cas et le Nickel apparaît pratiquement totalement sulfuré. Le problème de l'excès de soufre ne semble donc pas lié, dans notre cas, à la purge effectuée après la sulfuration ; la sulfuration du support seul (H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, 500°C, 4h) nous a permis d'évaluer le rapport  $(I(S_{2p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$  à  $5 \times 10^{-2}$  (contre 0.60 dans le cas de GSI sulfuré dans H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S à 500°C, 4h), mais ce n'est qu'une estimation puisqu'après accumulation, le signal du soufre sort à peine du bruit de fond. Des résultats récents de dosage de soufre, par iodométrie [32] effectué sur Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré sous H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S et traité à l'ambiante sous H<sub>2</sub> pen-

dant une nuit puis sous Ar à 200°C montrent que la stoechiométrie Soufre/Molybdène est bien supérieure à 2 ( $\sim 2.2$  à  $2.3$ ). Il est donc clair que l'excès de soufre n'est pas dû à  $H_2S$  adsorbé sur le support. Une autre explication serait la formation de radicaux de soufre mais l'allure des spectres SPX ne les a pas mis en évidence malgré leur présence probable lors des étapes intermédiaires de sulfuration. La sursaturation des bords des feuillets en soufre, de telle sorte que le nombre de lacunes de soufre devient limité, pourrait bien être à l'origine de l'excès de soufre détecté sur nos catalyseurs. En effet, d'après le modèle développé par KASZTELAN [33], pour des feuillets de 40Å environ, le rapport  $nS/nW$  vaut 2.5, ce qui présume que la surstoechiométrie des feuillets  $WS_2$  en soufre est bien responsable - au moins en partie - du taux élevé de soufre qui doit être nécessaire à la stabilisation des feuillets puisque leurs dimensions ne sont pas infinies.

Le Nickel se sulfure plus facilement que le tungstène, mais seulement quand les deux éléments sont présents ensemble sur le support. En effet, le Nickel seul sur alumine est très difficilement sulfurable [2] comme on l'a vu sur le catalyseur GS2 ( $NiO/Al_2O_3$  - chapitre III) et ne semble pas influencer sur le taux de sulfuration du tungstène. Par contre, le taux relatif de tungstène a une grande influence sur la sulfurabilité du Nickel (sulfures CFR-C),

qui se sulfure d'autant plus facilement que le rapport  $W/Ni$  est élevé (Fig. III-10). Ceci conforte l'hypothèse de la présence d'une phase mixte Ni-W-S, du même type que celle proposée par TOPSØE [34], et dans laquelle tout le Nickel ne serait pas impliqué puisque le rapport  $(I(Ni_{2p})/I(Al_{2p}))_{SPX}$  diminue fortement indiquant la formation d'une autre phase de Nickel du type  $Ni_xS_y$  indépendante des feuillets  $WS_2$ . NG et HERCULES [35] rapportent que, pour le système Ni-W/ $Al_2O_3$ , la sulfuration par  $H_2-H_2S$  (et  $H_2$ -thiophène) conduit aux phases  $Ni_3S_2$ , NiS et  $WS_2$ . Cependant, le mélange mécanique de  $WS_2$  et  $Ni_3S_2$  (ou NiS) se comporte exactement comme  $WS_2$  en activité [36]. Donc, la seule présence simultanée de ces deux sulfures n'est pas à l'origine de l'effet de synergie provoqué par le promoteur mais bien la phase mixte Ni-W-S. Si le Nickel n'était pas intimement associé au tungstène dans les catalyseurs sulfurés, il n'aurait pas d'influence sur la taille des cristallites de  $WS_2$  et la cohésion des feuillets [36, 37] puisque la dispersion du tungstène est indépendante de la teneur en Nickel dans les précurseurs oxydes Ni-W/ $Al_2O_3$  qu'on a étudiés.

#### IV.IV - CONCLUSION

L'étude de la sulfuration du catalyseur GSI nous a permis d'établir que :

- La sulfuration en phase gazeuse à 500°C ( $H_2-H_2S$  (90-10) ou (85-15)) et à pression atmosphérique est plus efficace que la sulfuration en phase liquide (CFR-C ; 350°C) sous pression d'hydrogène.

- La température de sulfuration, comme la nature de la charge sulfurante, a une grande influence sur l'état de sulfuration du catalyseur et donc son activité catalytique.

- La phase active du catalyseur est une phase mixte de type Ni-W-S avec une stoechiométrie semblable à celle proposée par BACHELIER [38] pour les Ni-Mo/ $Al_2O_3$  et JACQUIN [39] c'est-à-dire une phase du type " $Ni_xW_{1-x}S_{2+y}$ " avec, dans le cas des sulfurations sévères, une stoechiométrie Soufre/Métaux pouvant dépasser 2.

- Le Nickel qui n'est pas associé au tungstène est dans un état sulfuré sous forme de sulfure de Nickel massique ( $Ni_{\alpha}S_{\beta} \equiv Ni_3S_2$  et/ou  $NiS_{1+\epsilon}$ ).

- Le tungstène est beaucoup moins favorable que le molybdène pour obtenir une bonne dispersion de très petits feuillets sur l'alumine. En effet, la taille des feuillets est de l'ordre de 50 à 80 Angstroms alors que la taille idéale est de l'ordre de 20 à 30 Å. La dispersion est très mauvaise puisque l'épaisseur moyenne des empilements de feuillets est d'après les résultats SPX, de l'ordre de 30 à 40 Å soit 5 à 7 feuillets, valeurs légèrement plus fortes que celles obtenues par microscopie électronique. Contrairement au tungstène massif, le tungstène supporté sur alumine présente toujours des espèces W (VI) à côté des espèces W (IV) même quand il est sulfuré à haute température (600°C), il reste toujours des liaisons W-O-Al.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Résultats équipe IRC - Communication privée, LYON (1985)
- 2 - P. DUFRESNE - Thèse de Docteur-Ingénieur, LILLE (1981)
- 3 - Voir les références 44-48 et 50,53,54 répertoriées en 2 p. 26.
- 4 - F.P.J.M. KERKHOFF and J.A. MOULIJN - J. Phys. Chem., 83, 1612 (1979)
- 5 - E. PAYEN - Communication personnelle, LILLE (1986)
- 6 - A.L. FARRAGHER and P. COSSEE - Proc. int. Congr. Catal. 5<sup>th</sup>, p. 131 (1973)
- 7 - V.H.J. DE BEER and G.C.A. SCHUIT - in "Préparation of Catalysts" (B. DELMON et al. eds.) p. 343, Elsevier, Amsterdam (1976).
- 8 - a: B. DELMON - Amer. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr. 22 (2), 503 (1977)  
b: B. DELMON, F. DELANNAY, P. GAJARDO and P. GRANGE - J.C.S. Faraday I, 76, 988 (1980)
- 9 - M.P. MARTINEZ, P.C.H. MITCHELL and J. CHIPLUNKER - J. Less. Common. Met., 54, 333 (1977)
- 10 - F.E. MASSOTH - Adv. Catal., 27, 265 (1978)
- 11 - T. KABE, S. YAMADAYA, M. OBA and Y. MIKI - Int. Chem. Eng., 12, 366 (1972)
- 12- F.E. MASSOTH - J. Catal., 36, 164 (1975)
- 13 - K.S. SESHADRI, F.E. MASSOTH and L. PETRAKIS - J. Catal., 19, 95 (1970)
- 14 - J.S. BRINEN - J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 5, 377 (1974)
- 15 - S.P. AHUJA, M.L. DERRIEN and J.F. LE PAGE - Ind. Eng. Chem., Prod. Res. dev., 9, 272 (1970)

- 16 - A.W. ARMOUR, J.H. ASHLEY and P.C.H. MITCHELL - Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. Prepr., 16 (1), A 116 (1971)
- 17 - T.L. SLAGER and C.H. AMBERG - Can J. Chem., 50, 3416 (1972)
- 18 - W. RIPPERGER and W.J. SAUM - J. Less. - Common. Met., 54, 353 (1977)
- 19 - V.H.J. DE BEER, C. BEVELANDER, T.H.M. VAN SINT FIET, P.G.A.J. WERTER and C.H. AMBERG - J. Catal., 43, 68 (1976)
- 20 - P.J. OWENS and C.H. AMBERG - Adv. Chem. Ser., 33, 182 (1961)
- 21 - D.S. THAKUR, P. GRANGE and B. DELMON - J. Catal., 91, 318 (1985)
- 22 - R.J.H. VOORHOEVE and H.B.M. WOLTERS - Z. Anorg. Allg. Chem., 376, 165 (1970)
- 23 - R.J.H. VOORHOEVE - J. Catal., 23, 236 (1971)
- 24 - A.J.A. KONINGS, A.M. VAN DOOREN, D.C. KONINGSBERGER, V.H.J. DE BEER, A.L. FARRAGHER and G.C.A. SCHUIT - J. Catal., 54, 1 (1979)
- 25 - A.J.A. KONINGS, W.L.J. BRENTJENS, D.C. KONINGSBERGER and V.H.J. DE BEER - J. Catal., 67, 145 (1981)
- 26 - D.I. KOCHUBEI, M.A. KOZLOV, K.I. ZAMAREV, V.A. BURMISTROV, A.N. STARTSEV, and Y.I. YERMAKOV - Appl. Catal., 14 1 (1985).
- 27 - H. BOUDART, T.S. ARIETTA and R. DALLA BETTA - JACS, 105, 6501 (1983)
- 28 - R. CANDIA, B.S. CLAUSEN and H. TOPSØE - Bull. Soc. Chim., Belg., 90, 1271 (1981)
- 29 - J.C. CARVER and D.A. GOETSCH- Paper presented at ACS National Meeting, Div. Colloid and Surface Sci., WASHINGTON D.C., August-September 1983.

- 30 - P. GRANGE - Catal. Rev. -Sci. Eng., 21 (1), 135 (1980)
- 31 - T.A. PATTERSON, J.C. CARVER, D.E. LEYDEN and D.M. HERCULES - J. Phys. Chem., 80, 1700 (1976)
- 32 - A. WAMBEKE - Communication personnelle, LILLE (1986)
- 33 - S. KAZSTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT and J.P. BONNELLE - Appl. Catal., 13, 127 (1984)
- 4 - H. TOPSØE, B.S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIVEL and S. MORUP - J. Catal., 68, 433 (1981)
- 35 - K.T. NG and D.M. HERCULES - J. Phys. Chem., 80, 2094 (1976)
- 36 - R.J.H. VOORHOEVE and J.C. M. STUIVER - J. Catal., 23, 243 (1971)
- 37 - R. BEN YACOOV - Thesis "The Role of Co in CoO - MoO<sub>3</sub> Catalysts"  
Univ. Houston (1975)
- 38 - J. BACHELIER - Thèse d'Etat, CAEN (1982)
- 39 - J.F. LEPAGE - in "Catalyse de Contact", chapitre 4, Edt. Technip,  
PARIS (1978).

## CONCLUSION GENERALE

--oooOoo--

L'étude par S.P.X., I.S.S., Raman et Thermogravimétrie des catalyseurs à base de nickel et de tungstène nous a permis d'établir :

## 1° - Pour les sulfures mixtes Ni-W massiques :

- la stabilité de la phase  $WS_2$  sous  $H_2$  jusqu'à  $500^\circ C$
- la labilité du soufre associé au nickel (seul ou en présence de W) aboutissant à une stoechiométrie proche de  $Ni_3S_2$
- la migration du nickel associé aux feuillets  $WS_2$  ( $NiS_y$ ) vers les noyaux de sulfure de nickel massique ( $NiS_x$ ).

2° - Pour les catalyseurs G.S. ( $WO_3$ -NiO/ $Al_2O_3$ ) :

a) Précurseurs oxydes : La forte interaction du tungstène avec le support et sa dispersion en monocouche jusque 7 atomes de tungstène par  $nm^2$ . Au-delà de cette concentration, il y a formation d'une phase oxyde mal dispersée mais pas de  $Al_2(WO_4)_3$ . L'acidité déduite des mesures de chimisorption d'ammoniac peut être corrélée avec l'activité des catalyseurs en HDS, HDN et HYD.

b) Catalyseurs sulfures : La monocouche initiale présente sur les précurseurs oxydes est détruite et  $WS_2$  est formé avec empilement de quelques feuillets (5 à 7) selon les conditions de traitement. Dans les conditions standard de sulfuration (C.F.R.-C), le tungstène est incomplètement sulfuré : il reste environ 25% de W(VI).

Une partie du nickel est associée au tungstène dans une phase mixte Ni-W-S ; l'autre partie, indépendante, est probablement sous forme de sulfure de nickel massique et/ou en interaction avec le support.

### 3° - Pour la sulfuration en phase gazeuse :

Le taux de sulfuration du tungstène atteint 90% pour les hautes températures ( 550°C), mais cette sulfuration est difficile à réaliser industriellement. L'empilement des feuillets de  $WS_2$  reste élevé (environ 7 feuillets).

Le nickel, pratiquement totalement sulfuré, est présent sous deux formes : l'une associée au tungstène dans une phase mixte Ni-W-S et l'autre, indépendante, forme un sulfure proche de la phase " $NiS_x$ " détectée sur les sulfures massiques.

Le tungstène est donc beaucoup moins favorable que le molybdène pour obtenir une bonne dispersion de très petit feuillets sur l'alumine ; la taille des cristallites est en effet de l'ordre de 50 à 80 Angströms alors que la taille optimale déduite d'une modélisation géométrique est de l'ordre de 20 à 30 Å. Il faudrait, par conséquent, diminuer la taille des feuillets par une sulfuration efficace sans trop élever la température et envisager l'introduction d'additifs. Une autre perspective serait l'utilisation de nouveaux supports afin de diminuer l'interaction entre la phase active et l'alumine ou de rechercher les prétraitements de la phase oxyde qui permettraient d'améliorer la dispersion des feuillets.

--oooOooo--

