

50376
1989
113

50376
1989
113

THESE

N° d'ordre 359

présentée à

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

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Sabine HOUSSENBAY

ETUDE PAR XPS ET SPECTROSCOPIE RAMAN DE L'ELABORATION DE CATALYSEURS
D'HYDRODEAZOTATION "NiO - MoO₃" SUR DE NOUVEAUX SUPPORTS.



Soutenu le 26 mai 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE	Président
J.C. DUCHET	Rapporteur
J. GRIMBLLOT	Rapporteur
G. SZABO	Examineur
T. DES COURIERES	Examineur
S. KASZTELAN	Examineur
E. PAYEN	Examineur

TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION GENERALE

PARTIE OXYDE:

- Introduction.
- Chapitre I: Préparation et caractérisation des supports.
- Chapitre II: Identification et répartition des espèces Mo déposées.
- Chapitre III: Caractérisation de l'interaction promoteur-supports et promoteur-oxydes de molybdène.

PARTIE SULFURE:

- Chapitre IV: Nature des différentes espèces de Ni dans les catalyseurs massiques et supportés sur alumine.
Publication acceptée dans le Journal of Physical Chemistry.
- Chapitre V: Effet du support sur la genèse et la stabilité de la phase "NiMoS".

CONCLUSION GENERALE

- Annexe I: Caractéristiques physico-chimiques des solides étudiés.
- Annexe II: La spectroscopie de photoélectrons.
- Annexe III: La spectroscopie Raman.
- Annexe IV: Bâti expérimental et mise au point de la sulfuration.

Ce travail a été effectué dans le 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 ma sincère gratitude à son directeur M. J.P. BONNELLE, pour m'avoir permis d'effectuer un travail de recherche dans les meilleures conditions.

Je remercie vivement M. J. GRIMBLOT, professeur à l'E.N.S.C. de Lille, qui a été l'inspirateur de ce travail, et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à M. E. PAYEN, maître de conférences à l'E.N.S.C. de Lille, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail, ainsi qu'à la disponibilité constante dont il a fait preuve pour l'interprétation des résultats et la rédaction de ce mémoire. Ceci a été rendu plus aisé, guidée de ses conseils amicaux éclairés par une grande rigueur scientifique.

Je remercie très sincèrement M. S. KASZTELAN, ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole, pour les conseils qu'il m'a prodigués et les discussions enrichissantes qui ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde reconnaissance pour tous les contacts que nous avons eus tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je suis heureuse de remercier M. G. SZABO, ingénieur de recherche à la raffinerie TOTAL de Normandie, M. T. DES COURIERES, ingénieur de recherche au centre de recherche ELF-SOLAIZE, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse et, en particulier M. J.C. DUCHET, professeur à l'université de Caen qui a accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier M. L. GENGEMBRE, ingénieur CNRS au laboratoire de catalyse pour son aide précieuse et sa constante disponibilité pour l'utilisation des spectromètres XPS.

J'associe à ces remerciements l'équipe technique du laboratoire pour l'aide qu'il m'a apportée, M. R. MOREAU pour la réalisation de tous les travaux en verrerie ainsi que Madame SAINLEGER pour le tirage de cette thèse.

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

INTRODUCTION GENERALE.

INTRODUCTION GENERALE:

L'hydrotraitement est un procédé catalytique industriel permettant de réduire les teneurs en composés soufrés (hydrodésulfuration: HDS), azotés (hydrodéazotation: HDN), oxygénés (hydrodéoxygénation: HDO), organométalliques (hydrodémétallation: HDM) contenus dans les fractions pétrolières issues des tours de distillation. Parallèlement, des réactions d'hydrogénation (HYD) de composés aromatiques ont lieu au cours de ces opérations.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés associent les sulfures de métaux des groupes VI_B (notamment W, Mo) et VIII (Co, Ni) de la classification périodique, déposés sur un support, généralement une alumine γ de grande aire spécifique (150 à 320 m².g⁻¹) et de volume poreux compris entre 0.35 à 0.65 cm³.g⁻¹. Les catalyseurs les plus actifs en HDS sont les CoMo, et les systèmes promus par le Ni (NiW, NiMo) le sont en hydrogénation, et HDN (1). Toutefois, le prix plus élevé du tungstène peut limiter l'utilisation industrielle de cet élément, et de ce fait, ces solides ont été beaucoup moins étudiés (on peut donner comme ordre de grandeur du prix des catalyseurs commerciaux en moyenne: 15.00 \$ / Kg, il varie essentiellement en fonction des métaux supportés (2)). Ces catalyseurs sont commercialisés sous la forme oxyde, mais sont présents à l'état sulfuré (traitement sous mélange gazeux H₂-H₂S ou par des composés organosulfurés) durant les réactions d'hydrotraitement.

Les estimations chiffrées de la demande et de la production des produits pétroliers légers, effectuées pour le futur "prévisible", montrent un déficit considérable, auquel devront pallier les fractions pétrolières plus lourdes, et les pétroles de synthèse dérivant de charbons ou d'origine

argileuses (3,4). Or, ces fractions plus lourdes sont plus chargées en hétéroatomes (S,N..) et en métaux (Ni,V..). En particulier, la présence de composés azotés, pose de sérieux problèmes, ils empoisonnent irrémédiablement les sites actifs des catalyseurs d'hydrodézazotation par leur adsorption compétitive, et aussi ceux d'hydrocraquage et d'hydroreformatage (cokage) intervenant dans les traitements ultérieurs; d'autre part, la combustion des essences qui en sont issues donne lieu à l'émission d'oxydes d'azote (NO_x) polluants. Un effort particulier portant sur l'amélioration des performances des catalyseurs d'HDN est donc nécessaire (recherche de solides très actifs pour chaque réaction intervenant en HDN: hydrogénation, hydrogénolyse et éliminations (5-10) et les réalisant en une seule opération).

Ce présent travail s'est déroulé au sein d'un contrat des Communautés Economiques Européennes, sur le thème de "la recherche de nouveaux catalyseurs d'HDN". Les différents partenaires, laboratoires universitaires et industriels (*) se sont appliqués à mettre au point des solides d'un type nouveau: soit des sulfures de Ni et de Mo (phases actives efficaces) déposés sur des supports dépourvus de tout caractère acide, soit des matériaux nouveaux caractérisés par la présence d'éléments capables d'hydrogéner et de mener la réaction d'hydrogénolyse de la liaison C-N des composés représentatifs des molécules présentes dans les fractions pétrolières. En parallèle, une étude des mécanismes et de la cinétique des réactions intervenant en HDN, a été menée dans le but de développer des catalyseurs plus sélectifs.

Notre rôle dans cet ensemble, a consisté dans une première étape, à caractériser un certain nombre de supports d'origine industrielle (Institut Français du Pétrole pour les aluminates de nickel et de magnésium), ou provenant de laboratoires universitaires (laboratoire de Caen pour les zircons et oxydes de titane), ou encore d'origine commerciale: la magnésie

(Merck). Nous avons ensuite réalisé des études d'optimisations de la préparation des précurseurs oxydes de type Mo,Ni et NiMo supportés et cherché ainsi à mettre en évidence les différents effets de supports pouvant intervenir lors de la synthèse de ces catalyseurs. Dans une troisième étape, nous avons caractérisé les phases sulfures actives, étudié leur genèse et leur stabilité. Dans cette partie du travail comme lors de l'étude des catalyseurs oxydes, nous avons utilisé le catalyseur NiMo / γ Al₂O₃ (HR 346 de PROCATALYSE), comme solide de référence.

(*) Les différents partenaires industriels et universitaires du contrat CEE sont:

IRC, 2, avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cédex - France.

ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen - France.

USTLFA, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq - France.

ENSCM, 8, rue de l'école normale, 34075 Montpellier - France.

TOTAL FRANCE, BP 27, 76700 Harfleur - France.

ELF FRANCE, Chemin du canal, BP 22, 69360 St Symphorien D'Ozon - France.

IFP, 1 et 4, avenue du Bois-Préau, 92506 Rueil-Malmaison - France.

Laboratoire de Chimie du Solide et d'Inorganique Moléculaire, Université de Rennes-Beaulieu, avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cédex - France.

Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex - France.

Laboratoire de Chimie minérale B, Université Claude Bernard de Lyon I, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex - France.

Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Nantes, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cédex - France.

REFERENCES:

- (1) J.F. Lepage, "Catalyse de contact"., Technip., Ed.Paris (1978).
- (2) M.G. Zaccharia et M. Peter, Alberta Research Council, No 1479.
- (3) M.J. Ledoux, G.C. Bond et G. Webb, A Specialist Periodical Report, Eds., The Royal Society of Chemistry, London, 125 (1985).
- (4) J.R. Katzer et R. Sivasubramanian, Catal.Rev.-Sci.Eng., 20, 155 (1979).
- (5) R.M. Laine, Catal.Rev.-Sci.Eng., 25, 459 (1983).
- (6) J.F. Cocchetto et C.N. Satterfield, Ind.End.Chem., Process Des.Dev., 20, 49 (1981).
- (7) C.N. Satterfield, et J.F. Cocchetto, Ibid., 20, 53 (1981).
- (8) C.N. Satterfield, C.M. Smith, et M. Ingalls, Ibid., 24, 1000 (1985).
- (9) C.N. Satterfield, et C.M. Smith, Ibid., 25, 942, (1986).
- (10) F. Gioia et V. Lee, Ibid., 25, 918, (1986).

PARTIE OXYDE.

INTRODUCTION.

PARTIE 1: LES OXYDES.

INTRODUCTION:

La première étape de cette étude porte sur la caractérisation physico-chimique des supports et des précurseurs oxydes, par les techniques expérimentales suivantes: Diffraction de rayons X (RX), Spectroscopie Raman Laser (LRS) et Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

Dans un premier chapitre, nous avons caractérisé les supports. Ceux-ci sont d'origines diverses: industrielle (Institut Français du Pétrole) pour ceux de type spinelle: alumine γ , et aluminates de nickel et de magnésium, ou proviennent de laboratoires universitaires (ISMRA, laboratoire de Catalyse de Caen) pour ceux à base de zirconium et d'oxyde de titane, ou encore d'origine commerciale (Merck) pour le support MgO.

Il faut toutefois préciser que ces solides ne sont pas optimisés, et présentent parfois des défauts (hétérogénéité) et ne sont pas toujours stabilisés au niveau textural et/ou structural.

Dans le second chapitre, nous avons caractérisé la phase oxomolybdate supportée. La procédure de préparation utilisée (de type industrielle) est une succession d'étapes élémentaires: imprégnation du support préformé, maturation, séchage, et calcination (cf figure 1). La technique d'imprégnation est l'imprégnation à sec (IAS): cette méthode est avantageuse au niveau industriel et en laboratoire car elle permet de déposer la quantité voulue d'élément actif d'une façon simple et reproductible. Elle présente cependant, le défaut de ne pas laisser de solution en excès que l'on puisse caractériser. Toutefois, des modifications de procédure devront être mises

au point pour l'imprégnation des supports de faible volume poreux (pour MgO, notamment).

La détermination de la nature des phases supportées et leur répartition nous permettra à établir un premier effet de support.

Enfin, dans le troisième chapitre, la caractérisation des précurseurs s'est achevée par l'étude des catalyseurs NiMo supportés. Nous avons étudié sur ces catalyseurs la nature des phases et leur répartition en surface, et déterminé ainsi, l'interaction du nickel avec le molybdène, et dans certains cas, l'interaction du nickel avec le support.

**CHAPITRE I: PREPARATION ET CARACTERISATION
DES SUPPORTS.**

CHAPITRE I: PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS:

1 - Etude des supports de type spinelle:

1-1 - La préparation:

Les aluminates étudiés dans le cadre de ce travail sont fournis par l'Institut Français du Pétrole (I.F.P)). La méthode de préparation ne sera pas précisément décrite dans ce travail, car elle fait l'objet d'un dépôt de brevet par l'Institut Français du Pétrole, cependant, quelques caractéristiques physico-chimiques de ces solides sont reportées dans les tableaux I-1, I-2 et la figure I-1 de l'annexe I. Nous pouvons noter que pour les deux séries de supports, qui nous ont été fournies, les aires spécifiques sont satisfaisantes et, notamment que le volume poreux total est adéquat pour la préparation de catalyseurs par imprégnation à sec.

1-2 - Rappels bibliographiques:

Nous avons étudié dans le cadre de ce travail, des composés spinelles correspondant à la formule générale XY_2O_4 , de valence (II,III) pour le couple (X,Y).

La maille est constituée d'un assemblage compact d'ions oxygène, qui délimitent des sites cristallographiques où viennent se loger des cations nécessaires à l'obtention de l'électroneutralité du système.

Dans la maille du spinelle, il y a 64 sites tétraédriques appelés A dont 8 seulement sont occupés par les ions X, et 32 sites octaédriques B que 16 ions viennent remplir. La formule générale XY_2O_4 correspond à 1/8 de la maille.

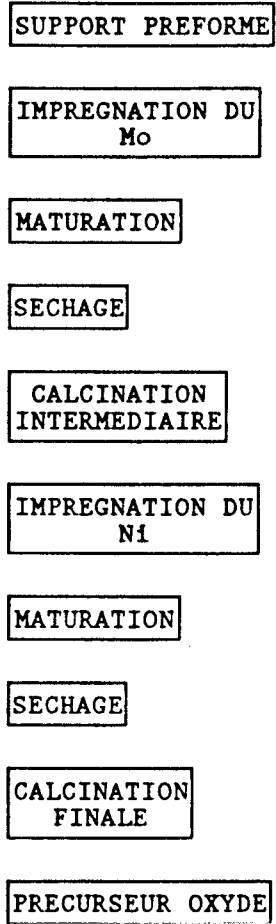


Figure I-1: organigramme de préparation des précurseurs oxydes.

Le problème fondamental concernant la structure des spinelles est la répartition des cations métalliques dans les sites A et B; dans le cas d'un spinelle normal: les ions trivalents occupent les sites B et les ions divalents les sites A. Lorsque les ions divalents occupent la moitié des sites, la structure est dite inverse. Souvent, la structure n'est ni inverse, ni normale, la formule $X_{1-x}Y_x(X_xY_{2-x})O_4$ résume toutes les dispositions possibles, où l'on a mis entre crochets les ions occupant les sites octaédriques symbolisés ainsi selon Barth (1), précédés des ions occupant les sites tétraédriques, le paramètre x définit le taux d'inversion.

Si $x = 0$, le spinelle est direct ou normal, formule $X(Y_2)O_4$.

$x = 1$, le spinelle est inverse, formule $Y(XY)O_4$.

$0 < x < 1$, le spinelle est mixte.

Il faut cependant souligner que le degré d'inversion dépend d'un certain nombre de facteurs que nous citons ci-dessous sans les détailler (2):

- les rayons ioniques.
- la stabilisation des ions par le champ cristallin.
- Les effets de polarisation des liaisons.
- le traitement thermique.

Pour les cations qui interviendront dans cette étude, il apparaît que dans de nombreux solides, les ions Ni^{2+} et Al^{3+} ont une affinité à se placer en site octaédrique alors que les ions Mg^{2+} n'ont pas de préférence particulière (3,4).

La structure de $NiAl_2O_4$ qui en découle est partiellement inverse, et la formule établie récemment dans la littérature correspond à $0.07 < Ni_{\text{tétra}} < 0.25$ selon R.F. Cooley et coll.(5), ou 10-15% de Ni (II) en position tétraédrique selon H. Lenglet et coll.(6).

La structure de $MgAl_2O_4$ dépend de l'origine du composé d'après la littérature, le spinelle naturel est direct mais le composé de synthèse est partiellement inverse d'après L.M. Fraas (7) avec x pouvant atteindre une valeur de 0.88 selon B.A. Paul (8).

1-3 - Propriétés massiques:

1-3-1 - Résultats en diffraction X:

Les clichés RX obtenus pour les différents supports sont reportés à la figure 2 .

L'attribution des raies observées a pu être effectuée à l'aide de fiches ASTM; elle permet de constater que:

(les nomenclatures des supports sont explicitées en annexe I; les dénominations I et II se réfèrent aux supports d'aire spécifique égales à respectivement 70-80 et 140 $m^2.g^{-1}$).

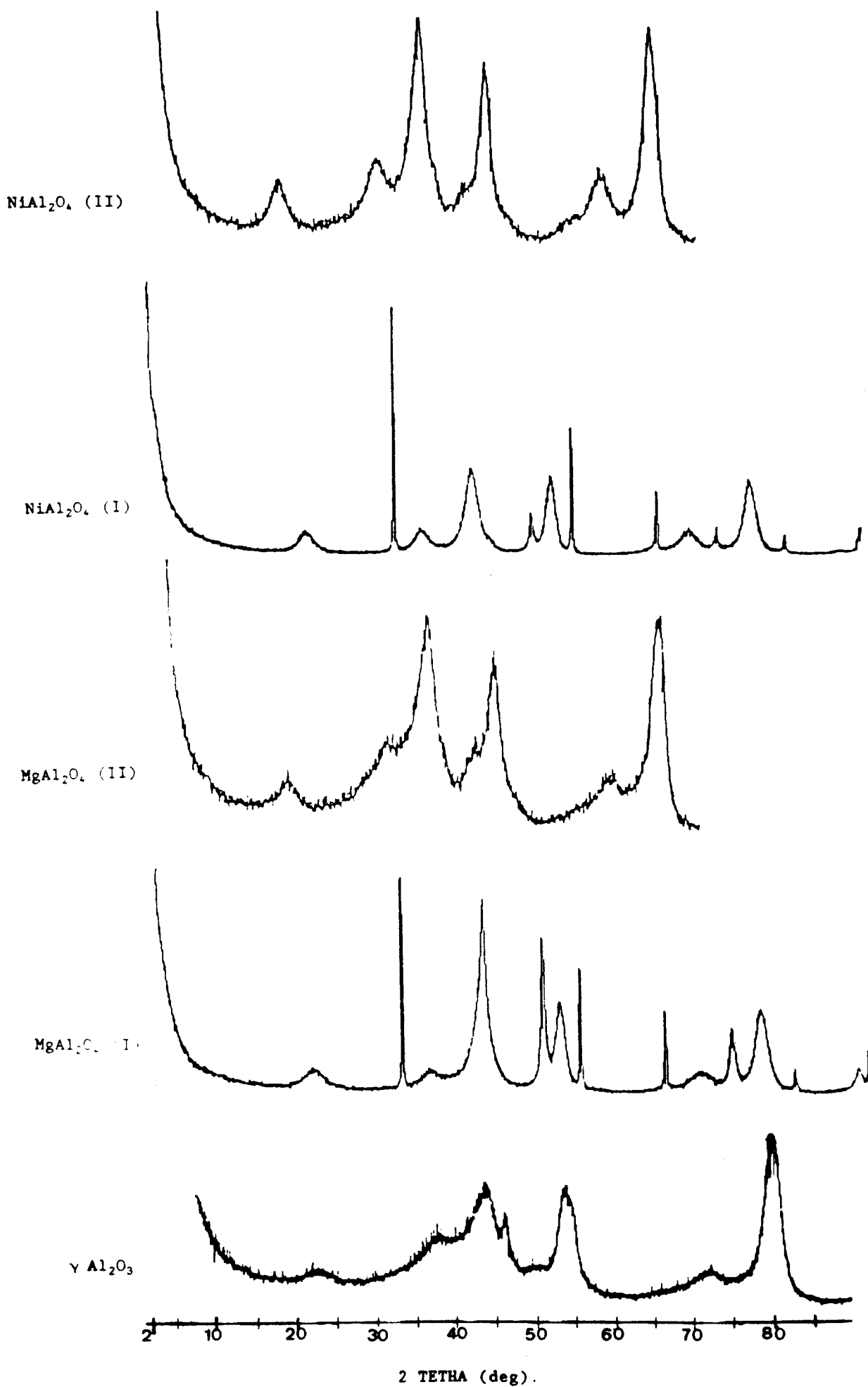
- Les aluminates de nickel (I) et magnésium (I) sont hétérogènes et contiennent respectivement les oxydes NiO et MgO en plus des phases aluminées et/ou aluminates.

- Les phases aluminates de Ni (II) et Mg (II) présentent le même spectre de diffraction caractéristique du spinelle.

Cependant, pour le support $MgAl_2O_4$ (II): le rapport d'intensité des bandes I_{400} ($d=2.01 \text{ \AA}$) / $I_{511,333}$ ($d=1.56 \text{ \AA}$) ne correspond pas à celui observé (fiches ASTM) pour le spinelle $MgAl_2O_4$ "naturel"; d'autre part l'existence d'épaulements à $2\theta = 42.6^\circ$ ($d=2.10 \text{ \AA}$) montre qu'il reste encore des traces d' Al_2O_3 .

En ce qui concerne $NiAl_2O_4$ (II): la présence d'autres phases (Al_2O_3 ou

Figure I-2: Spectres de diffraction X des différents supports de type spinelle (radiation $\text{CuK}\alpha$ à 1.5418 Angströms).



NiO) est beaucoup moins nette, mais également probable compte tenu de rapport expérimental I_{400} ($d=1.98 \text{ \AA}$) / I_{440} ($d=1.41 \text{ \AA}$) inférieur à celui indiqué par les fiches ASTM et de l'épaulement à $2 \theta = 43.1^\circ$ ($d=2.1 \text{ \AA}$).

1-3-2 - Etude par microspectrométrie Raman:

Les spectres obtenus sont reportés sur la figure 3 .

Nous notons de manière générale que l'élargissement des bandes LRS est caractéristique des matériaux divisés.

D'autre part, nous constatons que:

- L'aluminate de Mg (I) est hétérogène: spectre b et c de la figure 3. La comparaison de ces derniers avec celui de $\text{MgO}^{(1)}$ (spectre (a)) et de MgAl_2O_4 (II) (spectre (d)) (phase quasi-pure, comme il a déjà été vu) montre manifestement la coexistence de toutes ces phases.

(1) l'oxyde MgO cristallisant suivant une structure cubique, le spectre LRS du premier ordre ne peut être observé, les bandes larges vers 900 cm^{-1} correspondent au spectre du second ordre (9).

- Le spectre de l'aluminate de Ni (I) ne peut être interprété simplement, en raison de la proximité des raies caractéristiques des espèces NiO (pouvant glisser entre 480 et 560 cm^{-1}) (10,11,12) et de NiAl_2O_4 (550 - 560 cm^{-1});: en effet, la largeur de la bande observée à 560 cm^{-1} (spectre (e)) ne permet pas d'exclure la présence de NiO .

- Les aluminates de Ni (I et II (spectres e,f)), de Mg (I et II (spectres b,d)) se caractérisent par l'existence de deux raies de diffusion Raman vers 750 - 800 et 550 - 560 cm^{-1} ; ces raies sont également observées pour l'alumine γ (spectre g) préparée selon la même procédure (I.F.P).

L'interprétation de ces raies est cependant sujette à controverse dans

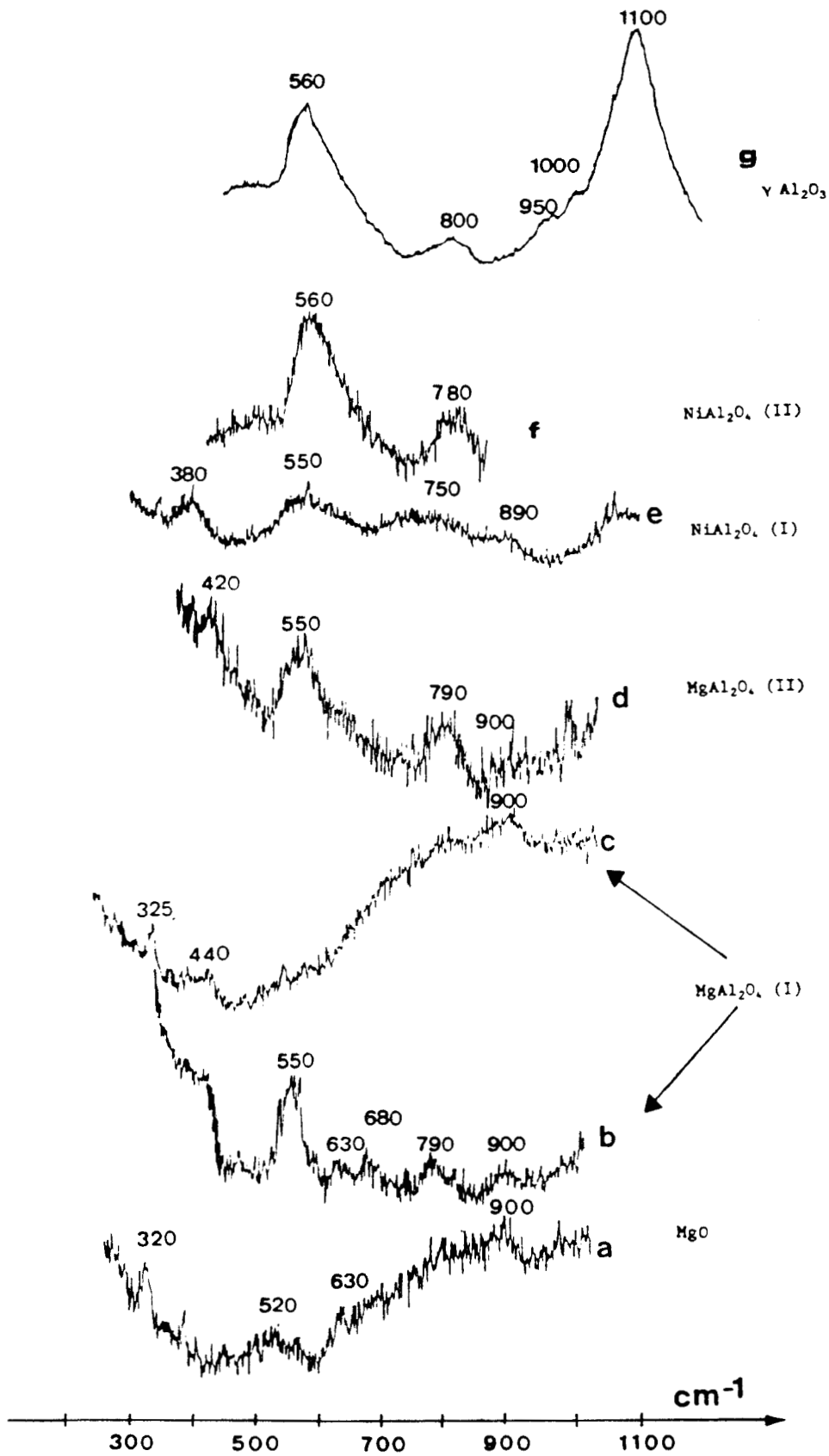


Figure I-3: Spectres LRS des différents supports de type spinelle et du solide MgO (résolution spectrale 5 cm⁻¹).

la littérature car les structures de ces spinelles sont rarement bien définies (degré d'inversion variable avec les conditions de préparation).

En effet, à partir d'une étude par spectroscopie infra-rouge de divers spinelles normaux (II,III), Tarte et Preudhomme (13) attribuent les bandes I.R. observées dans la même zone aux modes d'élongation Al-O de groupements Al, où le cation est respectivement en site octaédrique (bande vers 800 cm^{-1}) et tétraédrique (bande vers 550 cm^{-1}). Cette attribution est en accord avec le spectre LRS de MgAl_2O_4 naturel (direct): les raies entre 400 et 650 cm^{-1} sont faibles et leur intensité croît dans le cas de spinelle de synthèse présentant une inversion.

En conclusion, nous observons pour les supports de type II, que la méthode de préparation permet d'obtenir un aluminate présentant la structure spinelle comme le montre l'analyse RX et ayant une grande aire spécifique. La nature divisée est d'ailleurs confirmée par l'élargissement des raies LRS et RX.

1-4 - Propriétés de surface:

1-4-1 - Evaluation des stoechiométries de surface:

Les résultats obtenus à partir des mesures XPS sont consignés dans le tableau suivant:

Tableau I-1: Stoechiométrie de surface des différents supports de type spinelle.

Support		Mg / Al	O / Al	Ni / Al
Al ₂ O ₃		—	1.5	—
MgAl ₂ O ₄	I	0.33	1.99	—
		0.49*		
	II	0.29	1.51	—
NiAl ₂ O ₄	I	—	1.66	0.173
	II	—	1.43	0.05

*: Après imprégnation du Ni ou Mo.

Nous constatons que: Les aluminates (type I et II) sont sous-stoechiométriques en Ni et Mg en surface. D'autre part, la quantité plus faible de Ni et de Mg par rapport à la formule théorique du spinelle, introduite lors de la préparation du support (II), conduit effectivement à des stoechiométries inférieures en surface.

Les rapports oxygène / aluminium ne sont pas significatifs en surface en raison d'une évolution probable de l'échantillon à l'intérieur du spectromètre XPS lors de l'analyse (il peut se produire une déshydroxylation et/ou déshydratation variable en fonction du temps de séjour dans le spectromètre ou une contamination par l'eau résiduelle). Cependant, l'énergie de liaison du niveau O1s est utilisée par H. Vinek et coll. (14) comme mesure relative de l'acido - basicité en surface. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau suivant par référence par rapport au niveau C1s (à 285 EV).

SUPPORT		référencé à ClS.
Al_2O_3		532.0
MgAl_2O_4	I	531.4
	II	531.5
NiAl_2O_4	I	531.3
	II	531.3

Tableau I-2: Energie de liaison du niveau O1s (eV) en XPS.

H. Vinek et coll. (14) ont comparé l'énergie de liaison du niveau 1s de l'oxygène pour le spinelle ZnAl_2O_4 avec celle correspondant à l'alumine γ , et ont établi une différence d'environ 1.5 eV. L'énergie de liaison plus faible dans le cas du spinelle ZnAl_2O_4 montre que la densité électronique autour de l'oxygène est plus importante, ce qui confère à ces solides des propriétés de surface plus basiques par rapport à l'alumine.

Une remarque similaire peut être faite, lorsque nous comparons l'énergie de liaison de l'alumine avec celle des aluminates (dans le tableau précédent); cependant, la différence d'énergie que nous avons constatée est plus faible (0.5 à 0.7 eV).

Par ailleurs, afin de mieux cerner les différences d'acidité de surface de ces solides, nous avons suivi par pHmétrie l'interaction des aluminates avec l'eau.

Nous avons procédé pour cette étude, à la mesure du pH de l'eau (50 cm³) dans laquelle des quantités croissantes de support ont été ajoutées. L'appareillage utilisé est un pHmètre électronique (Taccussel) muni d'une électrode en verre.

Les résultats obtenus pour l'alumine par S. Kastzellan (15) ont été reportés sur le même graphe (figure 4).

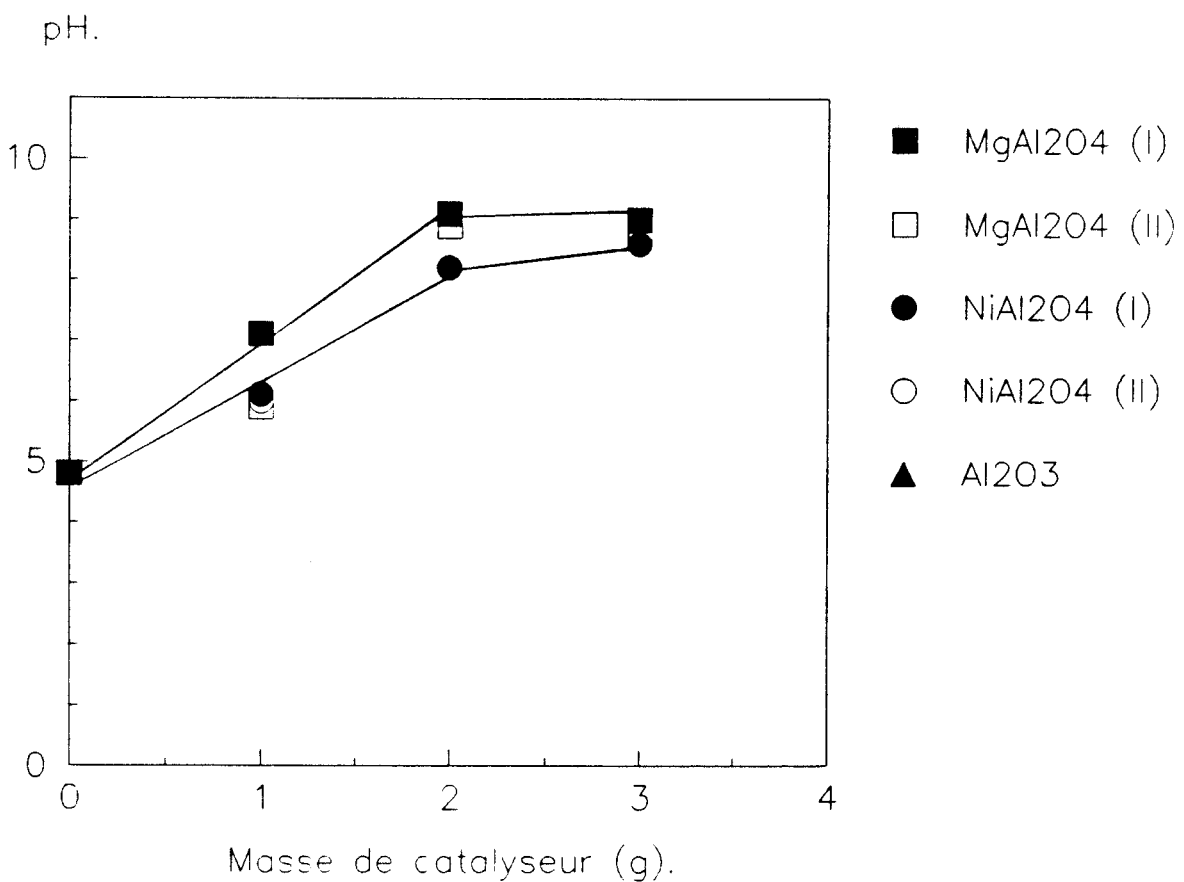
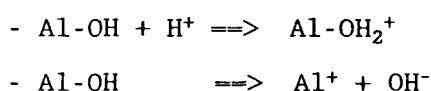


Figure I-4: Evolution du pH de la solution en fonction de la concentration en gramme de support / 50 centimètres cubes d'eau.

On constate d'une part que les valeurs de pH de l'eau en contact avec les aluminates de type I et II sont semblables, et d'autre part qu'elles sont relativement similaires pour les supports alumine et aluminate de magnésium; une différence δpH égale à 1 est observée pour l'aluminate de nickel.

La variation de pH peut s'expliquer selon la définition de Brønsted par l'ionisation des groupes hydroxyles de surface des supports soit par libération de ceux-ci dans la solution, soit par fixation d'ions (H^+) sur ces groupements.

Pour l'alumine pure, les réactions intervenant selon A. Iannibello et P.C.H. Mitchell (16), sont les suivantes:



Pour les solides étudiés, seule une comparaison peut être effectuée: lors de l'imprégnation ultérieure par des solutions contenant les éléments actifs (les sels de Mo ou de Ni), l'alcalinisation de la solution sera moins importante dans le cas des aluminates de nickel. La comparaison de la nature de l'espèce adsorbée avec celle en solution à ces pH permettra donc, de déterminer un effet de support.

2 - Etude du support ZrO_2 (pure ou stabilisée):

2-1 - La préparation de ces oxydes:

La préparation des supports zircons s'est effectuée au laboratoire de catalyse de Caen (ISMRA).

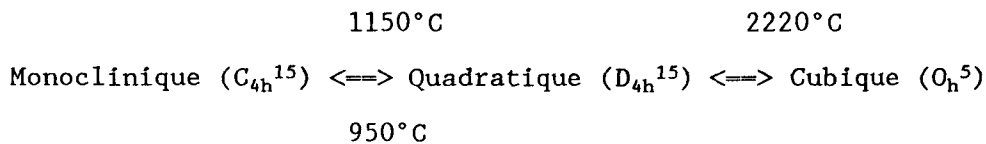
Deux procédures ont été utilisées, elles sont explicitées dans le tableau (I-1 de l'annexe I). Selon les précurseurs (acétate ou nitrate de

zirconyle) et la méthode de préparation, deux supports sensiblement différents sont obtenus, ils sont les suivants:

- zircone (I) ex-acétate, d'aire spécifique égale à $35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après une calcination à 500°C .
- zircone (II) ex-nitrate, préparée selon la méthode de Rinjten et de surface spécifique plus élevée ($205 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) après un séchage à 120°C , mais qui n'a pas été calcinée avant l'imprégnation des phases actives pour des raisons de stabilisations structurales et texturales.
- zircone ex-nitrate stabilisée par l'imprégnation d'yttrium (III), dont l'aire spécifique est de $165 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

2-2 - Rappels bibliographiques:

L'oxyde de zirconium existe sous forme de trois variétés cristallines:



Les domaines d'existence de ces différentes variétés sont reconnues dans la littérature (P. Turlier et coll.(17) et T.E. Doyle et coll.(18)), comme étant étroitement liées aux propriétés texturales. Les solides les plus divisés (propriété particulièrement intéressante en catalyse) sont obtenus pour une structure quadratique; mais celle ci ne peut exister pure que pour des particules de taille inférieure à 30 nm selon T.E. Doyle et coll.(18).

La stabilisation de la phase quadratique peut également être obtenue par l'adjonction d'oxydes tels que Y_2O_3 , La_2O_3 ...; le meilleur stabilisant structural et textural semble être Y_2O_3 d'après P.Turlier et al (17), à des teneurs inférieures à 10% selon (19,20). La stabilisation de la

structure serait due à la substitution des ions Zr^{4+} par Y_{3+} , leurs rayons ioniques étant très proches: respectivement 0.8 et 0.9 Å. Dans ce cas la taille des particules serait également un élément stabilisant.

La stabilisation de la phase cubique est par contre due au seul effet de l'impureté (par TiO_2 selon T.E. Doyle (18), et intervient pour des teneurs supérieures à 10% en Y_2O_3 (19,20).

2-3 - Les propriétés massiques:

2-3-1 - Caractérisation par diffraction de rayons X:

Ce travail a été effectué par le laboratoire de Caen.

Les différentes phases identifiées pour ces systèmes sont reportées dans le tableau suivant:

Tableau I-4: Résultats obtenus en diffraction X sur les supports à base de zircon.

SUPPORT	PHASE CRISTAL- LINE	AIRE SPECIFIQUE $m^2.g^{-1}$.
ZrO ₂ I	monoclinique + quadratique.	35
ZrO ₂ II séchée 120°C.	quadratique.	205
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ III	quadratique.	165

La zircone (II) est de structure quadratique, mais il faut signaler qu'elle n'a pas été calcinée; la stabilité thermique n'a donc pas été prouvée. Une calcination de ce support à 500°C sous air pendant 2 heures, a conduit à une diminution de l'aire spécifique ($153 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), ce qui montre que les propriétés texturales du support seul, ne sont pas stabilisées.

Pour la zircone dopée à l'yttrium (III), la structure se maintient après les traitements en température sous oxygène ou en milieu sulfurant ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$), ces résultats confirment la stabilisation. L'oxyde Y_2O_3 semble donc, avoir un effet stabilisant réel.

2-3-2 - Caractérisation par Spectroscopie Raman Laser:

2-3-2-1 - Rappels bibliographiques:

L'identification des différentes phases a été effectuée par référence aux spectres de la littérature (figure 5).

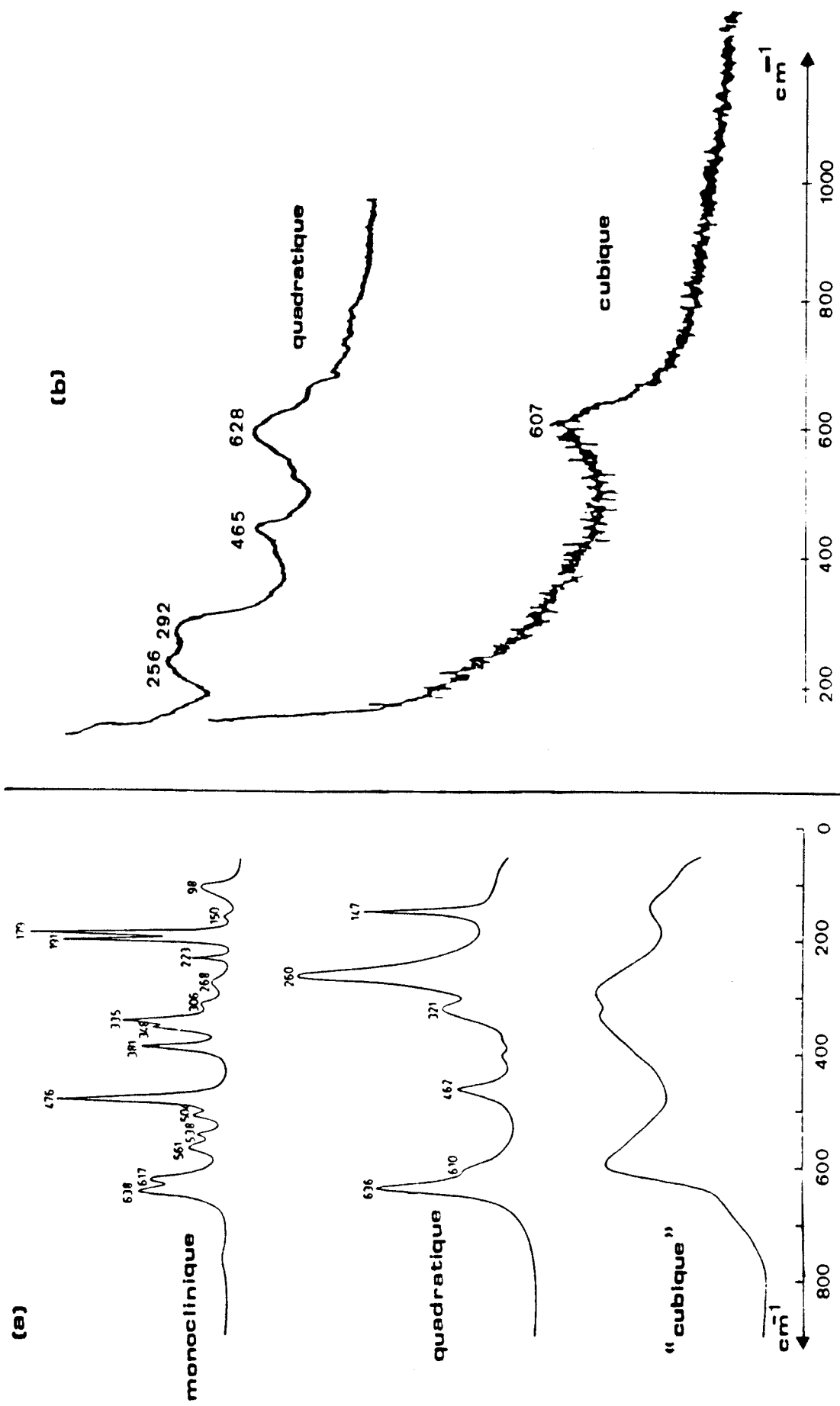
La phase stable en dessous d'une température d'environ 1100°C est de type monoclinique: le groupe d'espace est $\text{P}21/\text{c}$, et 18 modes de vibration peuvent être observés (9 Ag + 9 Bg).

Aux températures plus élevées, elle est de type quadratique: groupe d'espace $\text{P}42/\text{nmc}$ et il y a 6 modes actifs en Raman (1 Ag + 2 B1g + 3 Eg).

Enfin, il existe une phase de type cubique: groupe d'espace avec un seul mode actif en Raman (F_{2g} ou T_{2g}).

Il faut cependant, signaler que le spectre de la phase cubique n'a pratiquement jamais été obtenu sauf par T.E. Doyle (18), car il existe souvent un mélange avec la phase quadratique et les spectres se superposent; de plus, la présence de défauts dans la structure conduisent à des superstructures, induisant ainsi l'élargissement des raies LRS (21,22).

Figure I-5: spectres IRS de la littérature correspondant aux différentes variétés de zircones a) d'après C.H. Perry (19,20). b) d'après T.E. Doyle (18).



2-3-2-2 - Résultats:

La zircone (I) n'a pas pu être analysée par LRS, en raison d'un fond de fluorescence important dû à des groupements hydroxyles et/ou à des impuretés dans le support (F dans ce cas particulier, C,...) d'après H. Jeziorowski et coll. (23).

La zircone (II) analysée par RX après l'étape de séchage de la préparation, possède une structure quadratique. Le spectre LRS correspondant montre à la figure (6) la présence de raies larges que nous n'avons pas attribuées. Après la calcination de ce support à 500°C (pendant 2h sous air), on caractérise les raies à 640, 460 et 280 cm^{-1} caractéristiques de la phase quadratique en plus des raies du précurseur. D'autre part, la mesure de l'aire spécifique après calcination ($153 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) nous conduit à associer l'existence de la phase quadratique à l'état divisé du solide.

Le spectre LRS de la zircone stabilisée à l'yttrium (III), est caractéristique de la phase quadratique: raies à 640, 460 et 270 cm^{-1} ; ce qui est en accord avec la littérature, puisqu'à cette teneur de stabilisant, la phase monoclinique n'est jamais observée (19,20).

2-4 - Propriétés de surface:

Nous avons reporté dans le tableau suivant:

- Les énergies de liaison du niveau Zr 3d référencé par rapport au niveau C 1s (285.0 eV), afin de caractériser le degré d'oxydation du zirconium.
- Les énergies de liaison du niveau O 1s, dans le but de les comparer aux supports précédents.
- Les stoechiométries en oxygène et en yttrium par rapport au zirconium en surface pour essentiellement comparer ces supports entre - eux, car il a

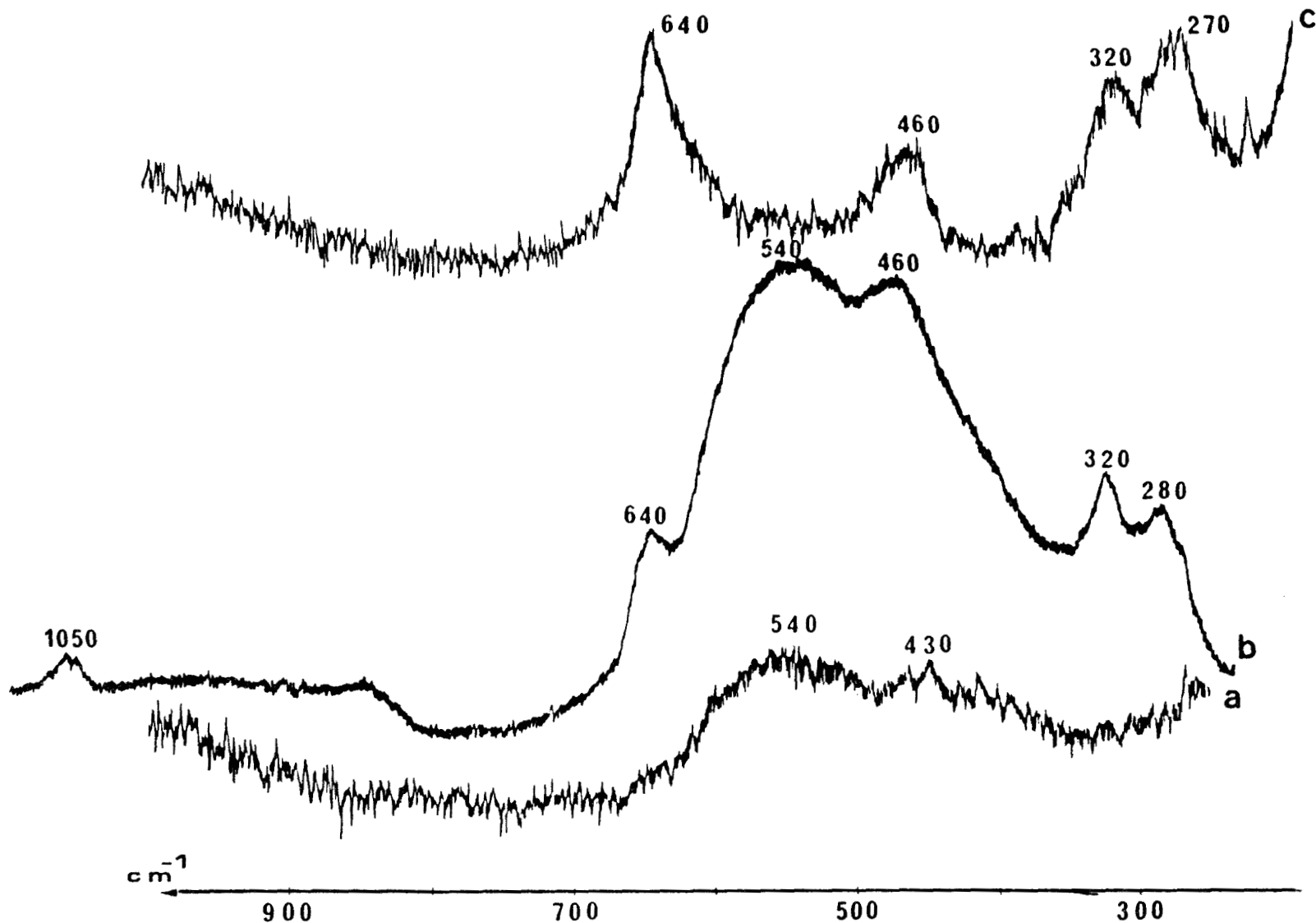


Figure I-6: Spectres LRS des supports zircons a) zircone II séchée à 120°C. b) zircone II calcinée à 500°C sous air pendant 2 heures. c) zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium calcinée à 500°C sous air (2h). (résolution spectrale 9 cm^{-1}).



été déjà précisé qu'il est difficile de déterminer la véritable stoechiométrie en oxygène en surface (déshydroxylation et contamination de l'échantillon dans le spectromètre).

Tableau I-5: Résultats XPS: Energie de liaison (eV) des niveaux Zr3d et O1s et stoechiométries en surface des supports à base de zircone.

Support	El Zr3d 3/2, 5/2	El O1s	O1s/Zr3d	Y3d/Zr3d
ZrO ₂ I	184.9 182.6 (2.3)***	530 (1.9)**	0.53	-
ZrO ₂ II	184.8 182.4 (2.4)***	530.1 (3.0)**	0.60	-
ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ I	186 183.7 (2.3)***	530.2 (2.0)**	0.7	0.05 (0.20)*

* après imprégnation du NiMo.

** Largeur à 1/2 hauteur du pic XPS.

*** Eclatement spin-orbite du niveau Zr3d.

A partir de ce tableau, nous pouvons noter les points suivants:

- L'énergie de liaison du niveau 3d 5/2 du zirconium observé dans ZrO₂ est de 182.5 ± 0.1 eV .(par rapport à 178.8 eV pour le Zr au degré d'oxydation 0 donné dans les tables établies par J. Fuggle (24)).
- L'énergie de liaison de ce niveau est à 183.7 eV dans la zircone dopée à

l'yttrium.

Les énergies de liaisons du Zr 3d 5/2 dans ZrO₂ données par la littérature sont comprise entre 181.7 eV (25) et 183.2 eV (26). L'énergie plus élevée dans la zircone dopée à l'yttrium montre que la densité électronique autour du Zr est moins élevée, observation pouvant être due à des liaisons Zr-O plus longues. Ceci peut donc, être corrélé aux structures cristallines différentes: quadratique ou monoclinique des systèmes étudiés.

- L'énergie de liaison du niveau O 1s se situe à 530.1 ± 0.2 eV et sa largeur a 1/2 hauteur d'environ 2.0 eV sauf pour l'échantillon II où il est beaucoup plus large (probablement en raison de groupements -OH puisque l'échantillon n'a pas été calciné). De plus, lorsque l'on compare la valeur de l'énergie de liaison à celle observée sur les supports de type spinelle (531.4 eV pour les aluminates et 532 eV pour l'alumine), on peut en déduire que la densité électronique autour de l'atome d'oxygène est plus élevée dans le cas des zircons, ce qui confère des propriétés plus basiques à ces solides.

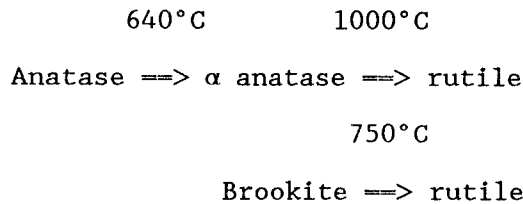
Remarque:

Dans tous les échantillons à base de zircone, nous avons détecté des bandes très larges (parfois jusqu'à 7.3 eV de largeur à 1/2 hauteur) dans la région 230-205 eV . Les structures zircons présentent souvent des défauts électroniques et ceci donne lieu à de nombreux pics satellites shake-up (27). Mais, une telle interprétation des bandes observées a été exclue en raison de leur éloignement des pics principaux (distants de 43 et 27 eV du niveau Zr 3d5/2). Nous n'avons pas trouvé d'autres indications dans la littérature pouvant éclaircir ce point.

3 - Etude du support TiO₂ modifié:

3-1 - Rappels bibliographiques:

TiO₂ existe sous forme de trois variétés cristallines:



les caractéristiques de ces structures sont:

- la structure rutile: groupe d'espace P4₂/mm (D_{4h} 14); quadratique avec a = 0.5494 nm et c = 0.2958 nm.
- la structure anatase: groupe d'espace I4₁/amd (D_{4h} 19); également quadratique avec a = 0.3783 nm et c = 0.951 nm.
- la structure brookite: groupe d'espace Pbca (D_{4h} 15); orthorombique avec a = 0.9184 nm, b = 0.5447 nm et c = 0.5145 nm.

Les phases anatase et brookite se transforment irréversiblement en phase rutile sous l'effet de la température. La vitesse de transformation peut être influencée par la présence d'impuretés selon leur nature ou leurs teneurs (28).

3-2 - la préparation:

La préparation de ce support a consisté à imprégner du nitrate de zirconyle sur TiO₂ (ex-hydroxyde) afin de stabiliser la phase anatase du dioxyde de titane.

Les supports de type I et II diffèrent par l'aire spécifique du précurseur TiO₂: respectivement 130 et 219 m².g⁻¹, mais les caractéristiques des solides finals obtenus après calcination sont similaires:

- Type I: 121 m².g⁻¹; à 2.5% de ZrO₂.
- Type II: 118 m².g⁻¹; à 3.7 % de ZrO₂.

3-3 - Les propriétés massiques de ces supports:

3-3-1 - Diffraction de rayons X:

(Résultats obtenus par le laboratoire de Caen).

Seul le support I a été analysé: la structure identifiée est de type anatase.

3-3-2 - Spectroscopie Raman laser:

3-3-2-1 - Quelques résultats bibliographiques:

Les positions des raies Raman de ces deux variétés données par la littérature sont récapitulées dans le tableau suivant:

RUTILE		ANATASE	
fréquence cm ⁻¹	attribution (30,31)	fréquence cm ⁻¹	attribution (31,32)
144	B1g	144	Eg
235	-	197	Eg
320- 360	-	399	B1g
448	Eg	519 (507,519)	Alg, B1g
612	Alg	640	Eg
826	B1g	796	1r harmonique de B1g (399).

TABLEAU I-6: Positions des raies de diffusion Raman des variétés rutile et anatase d'après la littérature.

Les bandes à 235 et (320-360) cm⁻¹ ne sont pas précisément attribuées dans le cas de la structure rutile en raison d'un mode à deux phonons très intense d'une part, et de la présence probable de défauts électroniques dans la structure d'autre part (phénomènes d'ordre et de désordre).

3-3-2-2 - Résultats:

Nous pouvons observer (figure (7)) que les raies identifiées à 390-400 ; 510-520 et 630-640 cm⁻¹ pour les deux supports sont caractéristi-

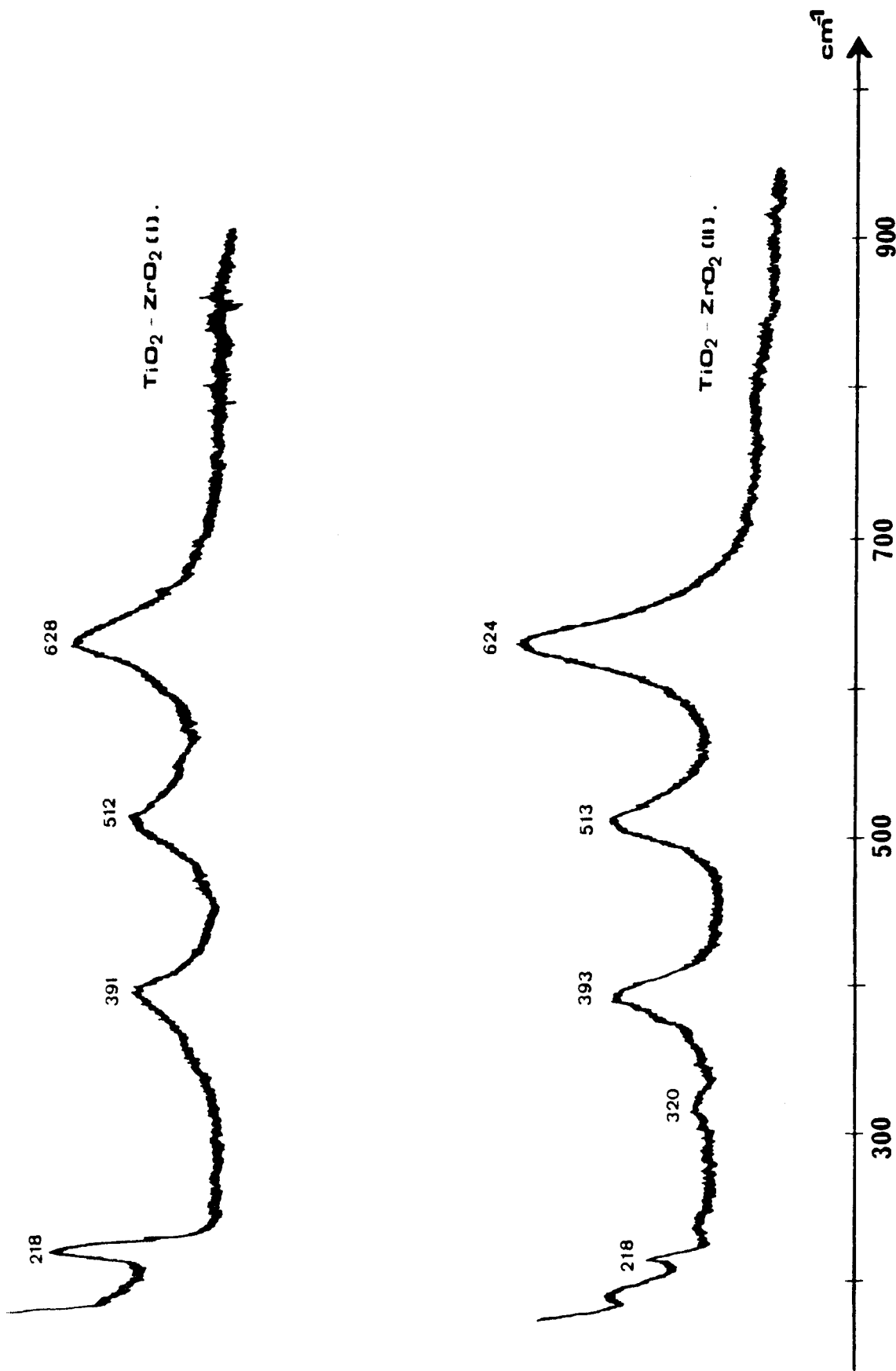


Figure I-7: Spectres LRS des supports à base d'oxyde de titane modifié par la zircone (résolution spectrale 4 cm^{-1}).

ques de la phase anatase.

Les analyses Raman confirment donc les résultats obtenus par diffraction X, et montrent que la phase anatase est stabilisée par l'adjonction de zircone à des teneurs de 2 à 4%.

3-3-3 - Propriétés de surface par XPS.

Deux types d'informations sont fournies par cette technique:

- L'énergie de liaison du niveau $0\ 1s$ est de 530.1 ± 0.2 eV, elle est similaire à celle mesurée sur les supports zircone, mais moins élevée que celle des supports aluminates, ces solides possèdent donc, à priori, des propriétés de surface plus basiques.
- L'évaluation du taux de ZrO_2 en surface a donné respectivement pour les supports de type I et II: les pourcentages de 9.7% et 34.4% en poids. On peut penser que la zircone s'est mieux dispersée sur le précurseur de plus grande aire lors de l'imprégnation du nitrate.

CONCLUSIONS:

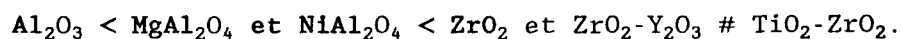
Les caractérisations spectroscopiques ont montré que les supports de type spinelle (I) ne sont pas optimisés compte tenu de l'hétérogénéité des phases détectées, cependant, les phases spinelle caractérisées possèdent une structure partiellement inverse similaire à celle des phases pures identifiées sur les solides de plus grande aire spécifique (II) (et l'on peut noter que ces caractéristiques sont spécifiques aux spinelles de synthèse pour le composé $MgAl_2O_4$).

Une stabilisation structurale et texturale est obtenue après l'adjonction de l'oxyde d'yttrium dans la zircone et, pour les supports à base

d'oxyde de titane modifiés par la zircone (ces solides sont prometteurs en catalyse compte tenu de leur état divisé).

Toutefois, le caractère expérimental de l'élaboration de ces solides a pu être également observé pour les supports zircone purs, les surfaces spécifiques des solides ne sont pas satisfaisantes pour la catalyse.

Enfin, la mesure XPS de l'énergie de liaison du niveau O1s pour ces solides, permet de les classer dans l'ordre de basicité croissante suivant:



REFERENCES:

- (1) T.F.W. Barth et E. Posnjak, Z.Krist., 82,326 (1932).
- (2) N.N.Greenwood, Ionic Crystals, Lattice defects and non stoichiometry Butterworths, London (1968).
- (3) A. Navrotsky et O.J. Kleppa, J.Inorg.Nucl.Chem., 29, 2701, (1967).
- (4) A. Navrotsky et O.J. Kleppa, J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 479 (1968).
- (5) R.F. Cooley et J.S. Reed, J.Am.Ceram.Soc., 55, 765 (1972).
- (6) H. Lenglet, A. D'Huysser, J.P. Bonnelle, J. Dürr et C.K. JØrgensen, Chemical physics letters, 136, vol.5, 478 (1987).
- (7) L.M. Fraas, J.E. Moore et J.B. Salzberg, J.Chem.Phys., 58, 9, 3585 (1984).
- (8) B.A. Paul et S. Basu, Transactions and Journal of the British Ceramic Society, Vol.73, No.5, 167 (1974).
- (9) N.B. Manson, W.Von der Ohe et S.L. Chodos, Phys.Rev.B, Vol.3, No.6, 1968 (1971).
- (10) C.H. Perry, E. Anastassakis et J. Sokoloff, Vol.9, 930-936 (1971).
- (11) E. Payen, Thèse de doctorat d'état Lille (1983).
- (12) R.E.Dietz, G.I. Parisot et E. Meixner, Phys.Rev., B4, 2302 (1971).
- (13) J. Preudhomme et P. Tarte, Spectrochim.Acta., Vol.27A, 1817 (1971).
- (14) H. Vinek, H.Noller, M. Ebel, et K. Schwarz, J.Chem.Soc.Faraday Trans. I, 734 (1977).
- (15) S. Kasztelan, D.E.A. Lille (1982).
- (16) A. Iannibello et P.C.H. Mitchell, Preparation of catalysts, B. Delmon (1978).
- (17) P. Turlier, J.A. Dalmon, G.A. Martin et P. Vergnon, Applied catalysis., 29, 305 (1987).

- (18) T.E. Doyle et J.L. Alvarez, Report. 1984, EGG-M-08484; Order No DE84017234, 13pp (Eng).
- (19) C.H. Perry et D.W. Liu, *J.Am.Ceram.Soc.*, 68, C-184 (1985).
- (20) C.H. Perry et A. Feinberg, *Solid State Communications*, 36, 519 (1980).
- (21) A. Feinberg et C.H. Perry, *J.Phys.Chem.Solids*, 42, 513 (1981).
- (22) Michel, M. Perez Y. Jorba, et R.Collongues, *J.Raman Spectrosc.*, 5, 163 (1976).
- (23) H. Jeziorowski et H. Knozinger, *Chem.Phys.Lett.*, 51, 519 (1977).
- (24) J. Fuggle et N. Martensen, *J.Electr.Spectrosc.Relat.Phenom.*, 21, 275 (1980).
- (25) D.D. Sarma et C.N.R. Rao, *J.Electr.Spectrosc.Relat.Phenom.*, 20, 25 (1980).
- (26) B.H. Veal, D.J. Lam et D.G. Westlake, *Phys.Rev.B19*, 2856 (1979).
- (27) G. Alberti, U. Constantino, G. Marletta, O. Puglisi et S Pignataro, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 43, 3329 (1981).
- (28) E.F. Heald et C.W. Weiss, *Amer.Mineral.*, 57, 10 (1972).
- (29) R.D. Shannon et J.A. Pask, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 48, 391 (1965).
- (30) S.P.S. Porto, P.A. Fleury et T.C. Damen, *Phys.Rev.*, 154, 522 (1967).
- (31) U. Balachandran et N.G. Eror, *J. Of Solid State Chemistry*, 42, 276 (1982).
- (32) T. Ohsaka, F. Izumi et Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.*, 7, 321 (1978).

**CHAPITRE II: IDENTIFICATION ET REPARTITION DES
ESPECES MO DEPOSEES.**

CHAPITRE II: IDENTIFICATION ET REPARTITION DES ESPECES Mo DEPOSEES.

INTRODUCTION:

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé par les techniques spectroscopiques XPS et LRS, les catalyseurs à base de Mo déposé sur les différents supports précédemment caractérisés. Nous avons comparé les résultats de cette étude avec ceux obtenus antérieurement au laboratoire sur le système Mo/ γ -Al₂O₃. La spectroscopie LRS permet d'identifier la nature des espèces présentes dans la solution d'imprégnation ou adsorbées à la surface du support, et par XPS, il est possible de déterminer la dispersion de ces espèces et leur environnement.

L'objectif de ce travail, est de pouvoir mettre en évidence un effet du support sur la nature des espèces supportées par comparaison avec celles présentes dans la solution d'imprégnation (effet du pH local dans les pores ou à la surface des solides), mais également sur le pouvoir dispersif vis à vis des phases actives en surface.

1 - Rappels bibliographiques:

1-1 - La préparation des catalyseurs Mo / supports:

Comme nous l'avons précisé précédemment, la préparation de ces échantillons s'effectue selon une succession d'étapes élémentaires (figure 1 du chapitre (I)) : Imprégnation à sec à partir d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium suivie d'une maturation en atmosphère saturée d'eau à température ambiante, d'un séchage à 80°C dans un bain de sable pendant 12 heures, et enfin d'une calcination sous air à 350°C pendant 2 heures.

1-2 - Nature des informations par spectrométrie LRS:

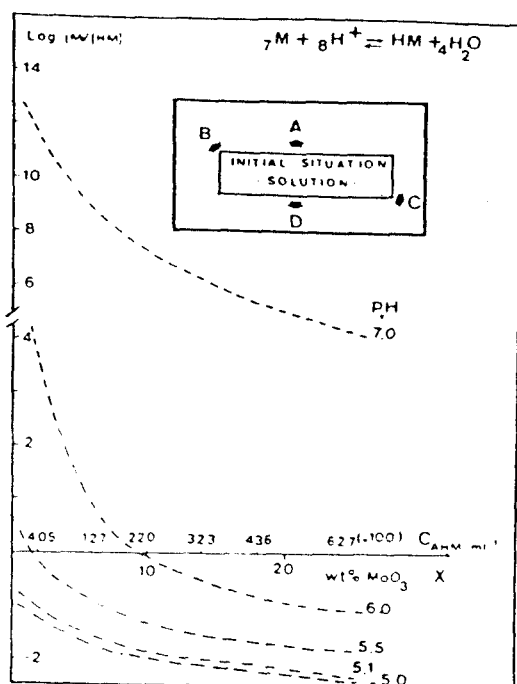
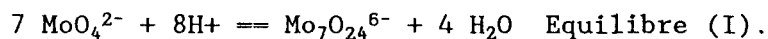


Figure II-1: Variation de $\log_{10} [M]/[HM]$ en fonction de la concentration de HM, C_{AHM} , et de la solution d'imprégnation déterminant la quantité de Mo déposée x (% MoO_3 en poids). $\log K = 10^{57.7}$ est donné par la littérature (†). Dans le cadre intérieur sont schématisées les différentes possibilités d'évolution à partir d'une situation donnée en solution: A) interaction avec $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, le pH augmente. B) gradient de concentration de la surface à l'intérieur du pore et une interaction avec $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ comme en A. C) Élimination de l'eau pendant le séchage et la calcination (sans interaction avec $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$). D) NH_4^+ est décomposé en NH_3 et H^+ ads durant la calcination.

Avant de procéder à la caractérisation par LRS des espèces oxométallates supportées, nous avons rappelé quelques données de la littérature, permettant d'établir la nature des entités présentes dans la solution d'imprégnation et leur identification par LRS (raies caractéristiques). D'autre part, nous avons également rappelé quelques résultats bibliographiques concernant les catalyseurs Mo / γ Al₂O₃: la nature des espèces supportées et leur évolution lors des traitements de calcination.

1-2-1 - Etude des espèces en solution lors de l'imprégnation:

La première étape de préparation des catalyseurs étudiés dans le cadre de ce travail, consiste en une imprégnation à sec de molybdène au moyen d'une solution d'heptamolybdate d'ammonium (AHM). Il apparaît que les solutions d'imprégnation de nos catalyseurs (pH 6-7), contiennent les espèces MoO₄²⁻ (M) et Mo₇O₂₄⁶⁻ (HM) en équilibre suivant l'équation (I) ci-dessous:



avec une constante d'équilibre $K = 10^{57.7}$ dans NaClO₄ 3M à 298 K (1).

Cet équilibre est fonction de deux paramètres: le pH et la concentration en molybdène. L'évolution de rapport (M) / (HM) en fonction de la concentration en sel AHM a été calculé par S. Kasztelan et coll.(2), pour différents pH, et reportée à la figure (1).

Par ailleurs, il a été établi lors de cette étude que:

- pour une concentration de sel AHM nécessaire pour déposer 2% de MoO₃ sur alumine (alumine γ d'une aire spécifique de 230 m².g⁻¹ et dont le volume poreux est de 0.5 cm³.g⁻¹), le pH de la solution d'imprégnation est de 5.1.
- pour une concentration d'AHM équivalente à 24% de MoO₃, le pH de la solution est de 5.5.

A ces valeurs de pH, l'espèce heptamère (HM) est largement dominante en

solution.

L'effet de la teneur en Mo consiste en une diminution du rapport (M)/(HM) au fur et à mesure que la concentration augmente, ce qui signifie que l'espèce heptamère devient dominante en solution.

1-2-2 - Identification des entités polyoxométallates en solution:

Nous avons récapitulé dans le tableau (I), les données de la littérature permettant de caractériser les différentes espèces à base de Mo à partir de leurs raies de diffusion Raman.

Tableau II-1: Spectres Raman et attribution des entités oxométallates en solution:

Mode vibrat- tionnel	Mo ₃₆ O ₁₁₂ ⁸⁻ (3)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ (4)	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ (5)	MoO ₄ ²⁻ (5)
(Mo-Ot)* élongation.	954-894	970	937-945 HMo ₇ O ₂₄ ⁵⁻ :957	898-900 (6)
(Mo-O-Mo) élongation.	845	900	840-860 (5,6)	
(Mo-Ot) bending.	362		360	320-310 (6)
(Mo-O-Mo) déformation.	226		220	270 (6)

*: (Mo-Ot) symbolise Mo = O_{terminal}.

1-2-3 - Les résultats antérieurs obtenus pour les espèces polyoxométallates supportées sur γ Al₂O₃:

1-2-3-1 - Effet de la teneur en molybdène:

Nous avons vu que l'espèce dominante en solution est de type heptamère, mais lors de l'imprégnation, l'effet basique du support alumine modifie le rapport (M)/(HM). De ce fait, pour des teneurs inférieures à 5% de MoO₃ sur alumine, l'espèce déposée détectée par LRS est de type monomère, plus ou moins en interaction avec le support.

Cet effet du support s'atténue aux teneurs plus élevées, et l'effet de la concentration en Mo conduit à l'observation de la seule espèce heptamère.

Un modèle de surface a été établi selon la teneur en élément déposé, il consiste à distinguer les entités précédentes par l'hétérogénéité de leurs ligands oxygène: O_t (t: terminal) et O_b (b: ponté). De ce fait, lorsque le nombre de liaisons Mo-O_t décroît, les distances des liaisons Mo-O_t résiduelles sont plus courtes, ce qui implique un glissement vers les nombres d'ondes plus élevés de la raie caractéristique du mode d'élongation du groupement (Mo = Ot) (figure 2, schéma I).

1-2-3-2 - Effet de la calcination:

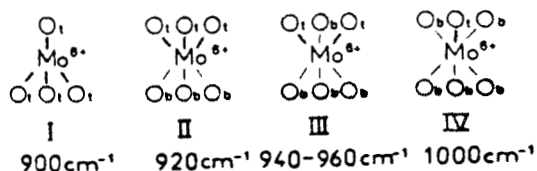
Une calcination sous oxygène (à 350°C), ou dans certains cas, l'irradiation sous un rayonnement Laser de forte puissance, de catalyseurs Mo/γAl₂O₃ provoquent des modifications importantes du spectre LRS de ces échantillons, notamment le glissement des raies caractéristiques des liaisons (Mo-Ot) à 1000 cm⁻¹.

Ce processus réversible, est interprété comme un phénomène d'hydratation - déshydratation des entités oxométallates supportées.

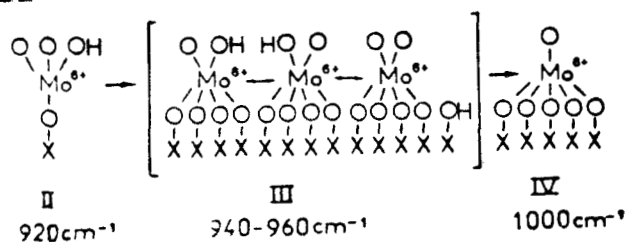
Le glissement de la raie du mode d'élongation des liaisons Mo = Ot a été interprété par:

- un effet de ligand provenant de l'interaction des espèces molybdate ou heptamolybdate entre-elles, avec la surface du support et/ou avec le promoteur (X pouvant être Mo, Al, Ni) (figure 2, schéma II).

SCHEME I



SCHEME II



SCHEME III

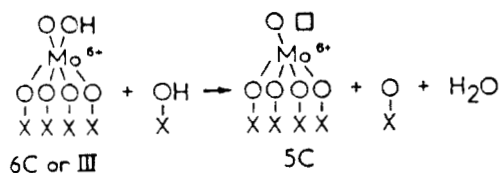


Figure II-2: Position des bandes LRS caractéristiques de différentes espèces molybdates selon:

Scheme I: la nature des ligands oxygènes (Ot: terminal et Ob: ponté).
 Scheme II: glissement de la bande d'élongation (Mo-Ot) par un effet de ligand.

Scheme III: Glissement de la bande d'élongation (Mo-Ot) par un effet de coordinence (6c et 5c symbolisent respectivement 6 et 5 fois coordonné).

- un effet de coordinence par création d'insaturations de coordinence (espèces Mo^{6+}_{5c} , Mo^{6+}_{4c}) (figure 2, schéma III).

1-3 - Nature des informations XPS:

Les énergies de références de différents degré d'oxydation du molybdène (composés oxydes) trouvées dans la littérature, ont été rassemblées dans le tableau II-2.

TABLEAU II-2: Energie de liaison du niveau $\text{Mo}3d_{5/2}$ en fonction de différents degrés d'oxydation du Mo et de la nature du support.

Espèce	d° Oxydation	E liaison (eV)	Référence
Mo	0	227.9	niveau Fermi (7)
MoO_2	4	229.3 229.5	$\text{Cl}s = 285 \text{ eV}$ (8)a
MoO_x	5	231.2	
MoO_3	6	231.8 - 231.3 232.3 232.8	
Mo/SiO_2	4	229.8	$\text{Au}4f_{7/2}=84 \text{ eV}$
	5	231.8	(9)
	6	233.0	
$\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$	6	232.0	$\text{Al}2s=119.5 \text{ eV}$ (10)

Remarque: les différentes calibrations utilisées par ces auteurs sont cohérentes entre-elles, puisque lorsque le niveau 1s du carbone est à 285 eV, le niveau 4f7/2 de l'or est à 84 eV. La référence par rapport au niveau 2s de l'aluminium est toutefois décalée de 0.4 eV de la référence $\text{Al}2p$ (74.8 eV) adoptée dans ce travail.

2 - Etude des échantillons Mo sur des supports de type "Spinelles":

2-1 - Mo supportés sur $MgAl_2O_4$ et MgO :

2-1-1 - Mo / $MgAl_2O_4$ (I):

Les différentes étapes de préparation du catalyseur Mo / $MgAl_2O_4$, ont été suivies par LRS. Toutefois, nous allons exposer les résultats obtenus, dans un ordre différent de celui de la préparation pour des raisons qui apparaîtront ultérieurement.

2-1-1-1 - Echantillons calcinés:

Les spectres sont reportés à la figure (3).
Aux très faibles teneurs: 1.1 à 2.8 atomes $Mo \cdot nm^{-2}$, le spectre Raman est caractéristique d'une espèce molybdate (920 et 320 cm^{-1}) en interaction avec le support (glissement de 20 cm^{-1} par rapport à l'espèce libre en solution, voir tableau II-1).

Au-delà d'une teneur de $4.4 \text{ atomes} \cdot nm^{-2}$, une bande plus intense apparaît aux nombres d'ondes élevés: $950-960 \text{ cm}^{-1}$; parallèlement, la raie à 320 cm^{-1} glisse à 350 cm^{-1} . Ces raies indiquent la présence d'espèces heptamères en interaction avec le support (polymolybdates bidimensionnels) (4).

Aux teneurs plus élevées: à partir de $6.6 \text{ atomes} \cdot nm^{-2}$, le spectre est caractéristique du composé $MgMoO_4$ (voir le tableau II-3). L'existence de la phase heptamolybdate identifiée aux teneurs intermédiaires n'est cependant pas exclue. La formation de l'oxyde $MgMoO_4$ provient vraisemblablement de la dissolution de MgO (présent dans le support: voir chap I) dans les sels d'ammonium lors de l'étape d'imprégnation. Ce molybdate reprécipite lors du séchage.

Figure II-3 : Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur $MgAl_2O_4$ (I) calcinés : a) Teneur de 1.1 atomes de $Mo.nm^{-2}$. b) Teneur de 2.8 atomes de $Mo.nm^{-2}$. c) Teneur de 6.6 atomes de $Mo.nm^{-2}$. d) Teneur de 12 atomes de $Mo.nm^{-2}$. e) Teneur de 13 atomes de $Mo.nm^{-2}$ (résolution spectrale 5 cm^{-1}).

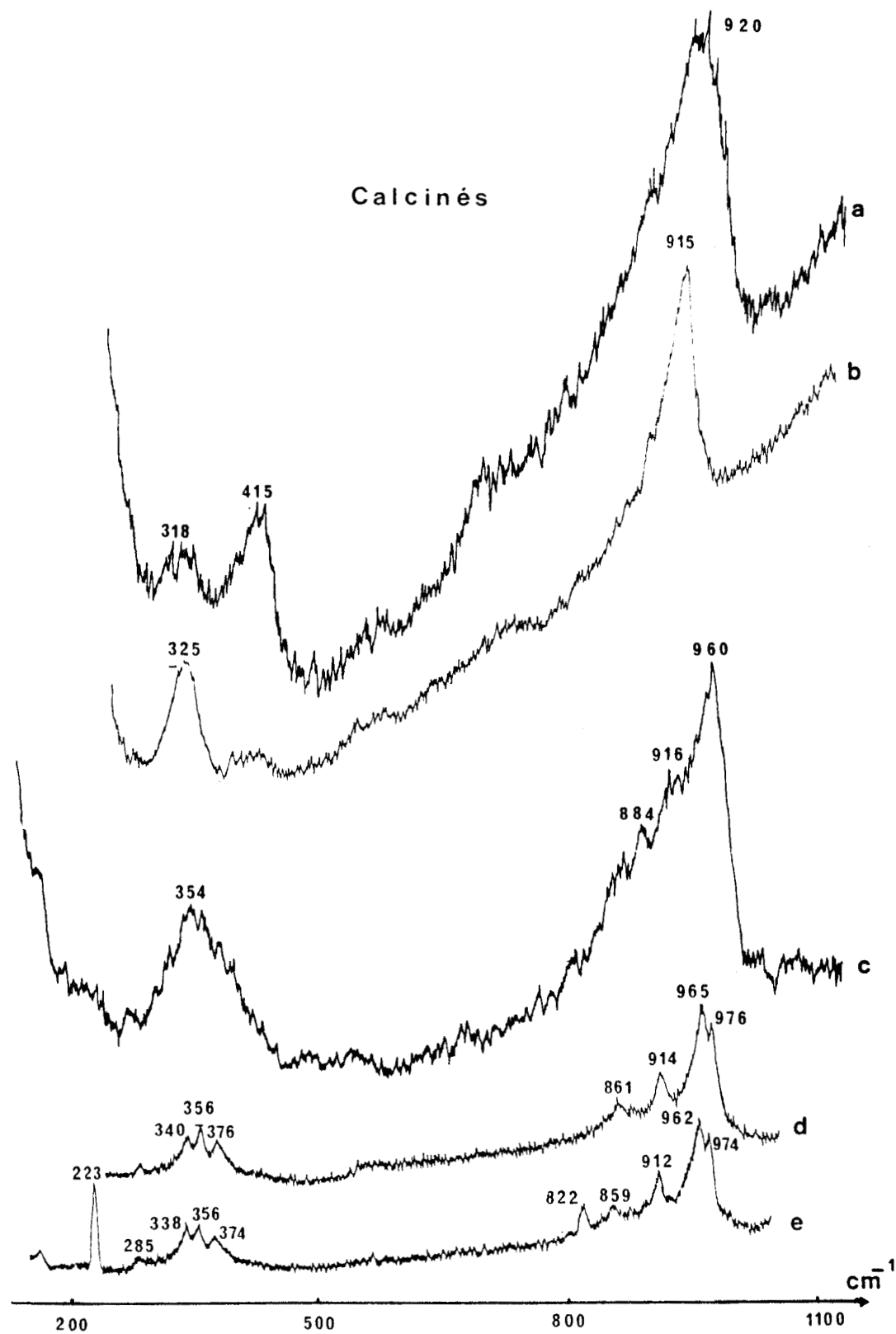


Tableau II-3: Spectres Raman des composés massiques de référence:

MgMoO ₄	(C _{2h} ³)	attribution (11)	MoO ₃		attribution (12).
Ag	Bg		Ag	B1g	
970		v-1	997	997	vOM
959		élongation symétrique.	820	820	vOM ₂
			473	473	vOM ₃
906	912		367	382	δOM
856	874	v ₃	340		δOM ₃
754	774		220		δOM ₂
			160		δ(O ₂ M ₂)n
427			84	101	Mo-Mo mode
385	403		B2g	B3g	
371	371		668	668	vOM ₃
345	351		286	294	δOM
339	322	v ₄ , v ₂	200	248	δOM ₂
332	308	+ Réseau.	118	130	δ(O ₂ M ₂)n
324	290		B1u	545	vOM ₃
308	280			270	δOM
275				193	δOM ₂
			B3u	1004	vOM
205	203			840	vOM ₃
179	158			505	δOM
156	121			371	δOM ₃
119	106	Réseau.		351	δOM ₂
90	90			229	δOM ₂
	71				
	42				

2-1-1-2 - Echantillons humides:

Aux teneurs étudiées dans le cadre de ce travail: jusqu'à 13 atomes de Mo.nm⁻², les raies les plus intenses caractérisent des espèces monomères de Mo (MoO₄²⁻) plus ou moins en interaction avec le support selon le degré d'hydratation: bandes à 900-920 cm⁻¹ et 310-330 cm⁻¹ (figure (4)).

2-1-1-3 - Echantillons séchés:

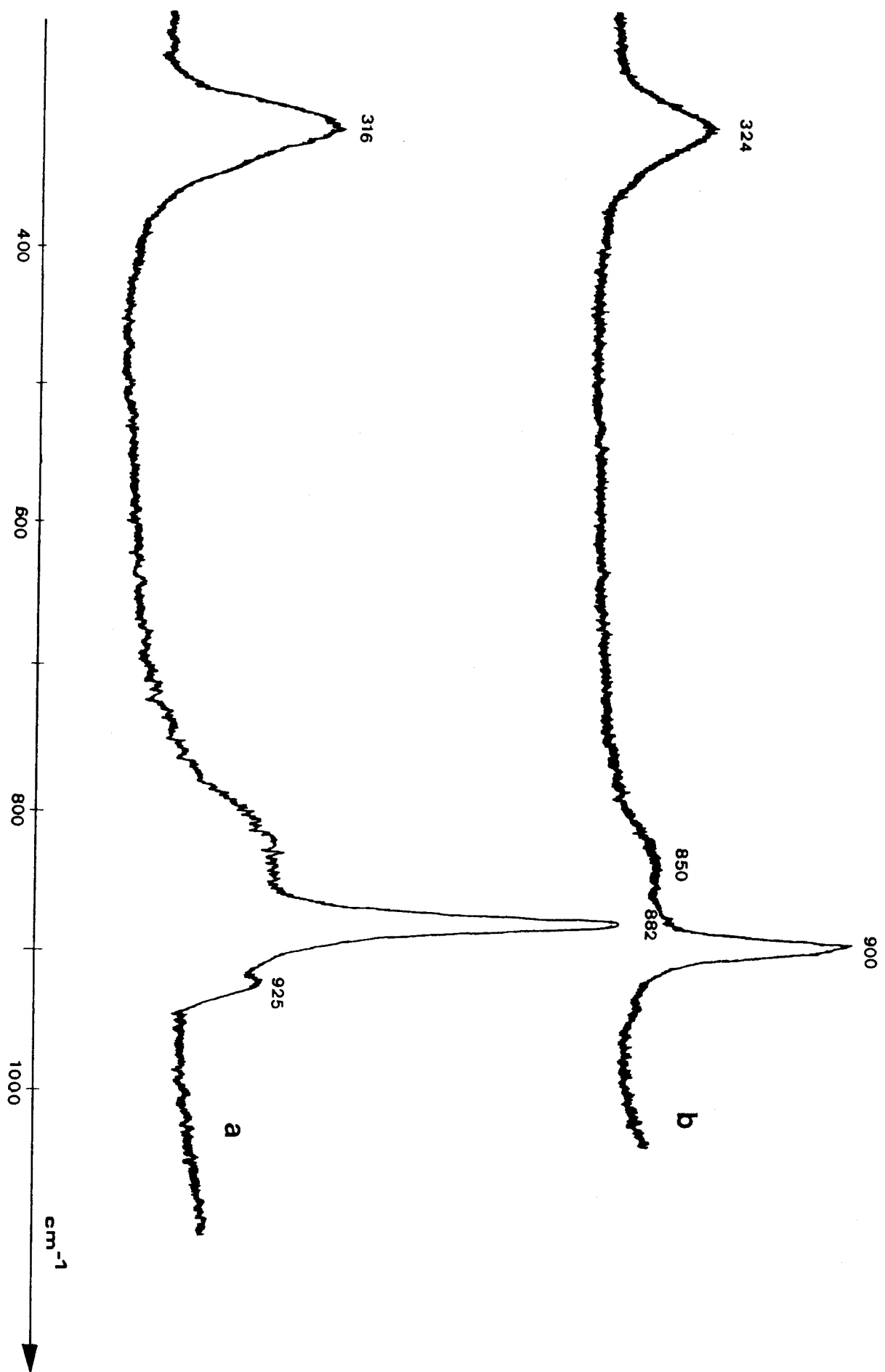


Figure II-4 : Spectres IRS des échantillons Mo supportés sur aluminate de magnésium (1) "humides": a) Teneur de 13 atomes de Mo. nm^{-2} , b) Teneur de 12 atomes de Mo. nm^{-2} (résolution spectrale de 5 cm^{-1})

Les spectres sont reportés à la figure (5).

On détecte une espèce monomère jusqu'aux teneurs les plus élevées (920 et 320 cm^{-1}), et à partir de 4.4 atomes de Mo.nm^{-2} , apparaissent des bandes moins intenses à 930-950 et 340-360 cm^{-1} qui peuvent être attribuées à des espèces polymères ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$...) et/ou du molybdate de magnésium (compte tenu de l'observation de ce dernier composé sur les échantillons calcinés, mais nous n'avons pas pu l'identifier sur ces échantillons; cette remarque justifie l'étude de ces derniers échantillons avant ceux humides et séchés). Les espèces polymolybdates apparaissent lors de l'augmentation de la concentration en Mo.

2-1-1-4 - Echantillons réhydratés:

Certains de ces échantillons calcinés ont été réhydratés après calcination par un séjour de 24 heures en atmosphère saturée d'eau, afin d'étudier la réversibilité du phénomène d'adsorption.

L'analyse Raman a montré que:

- pour une teneur de 2.2 atomes de Mo.nm^{-2} , on détecte après réhydratation, une espèce monomère libre (figure (6): glissement de la bande à 920 cm^{-1} après calcination à 906 cm^{-1}).
- A la teneur de 6.6 atomes. nm^{-2} , après réhydratation le spectre Raman est caractéristique de MoO_4^{2-} . Mais, du fait de la formation de MgMoO_4 à fortes teneurs sur ce support, il n'est pas possible de vérifier et de discuter le phénomène de réversibilité.

Cependant, le phénomène d'adsorption semble réversible aux faibles teneurs; en effet, une interaction moins importante avec le support est observée lors de la réhydratation de l'échantillon. Des observations analogues ont été déjà signalées sur les catalyseurs $\text{Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (5).

Séchés

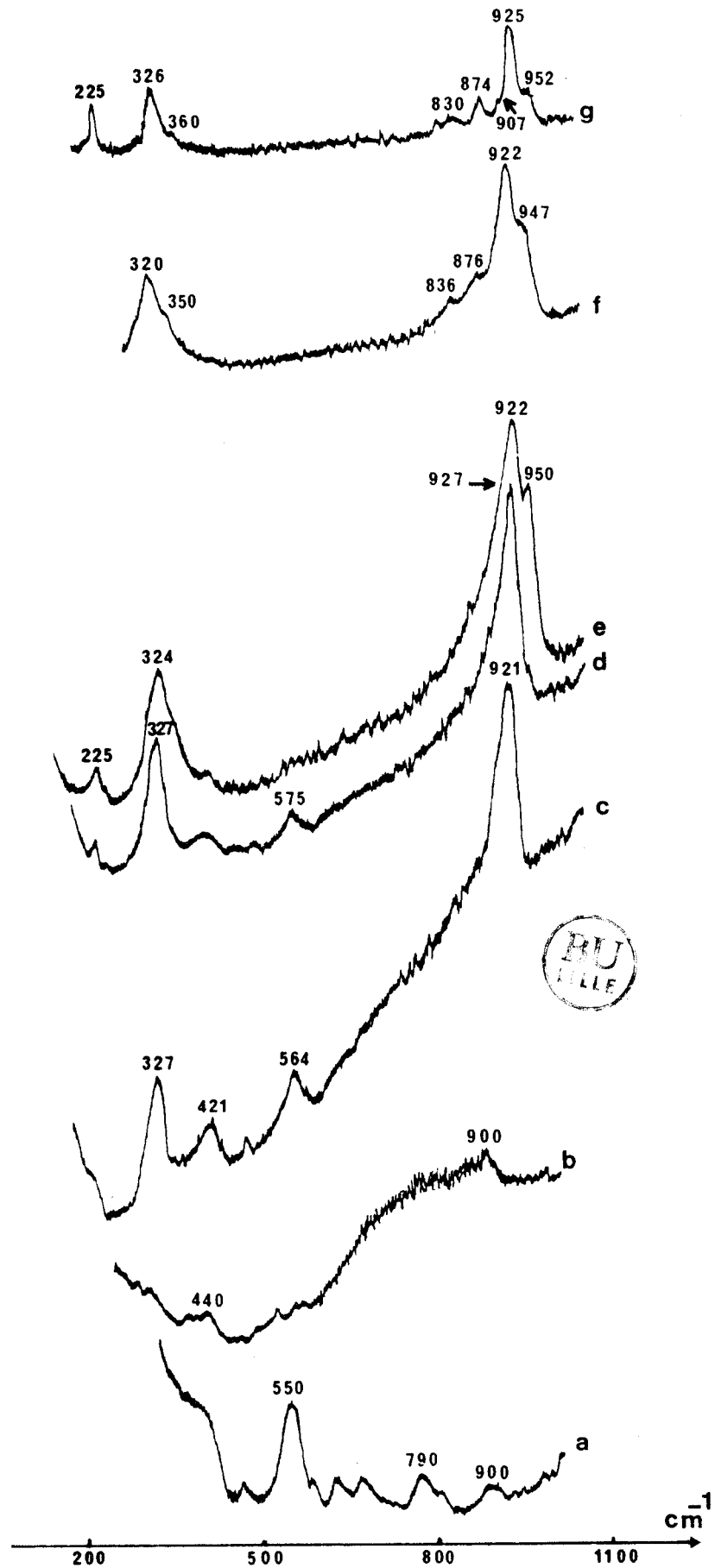
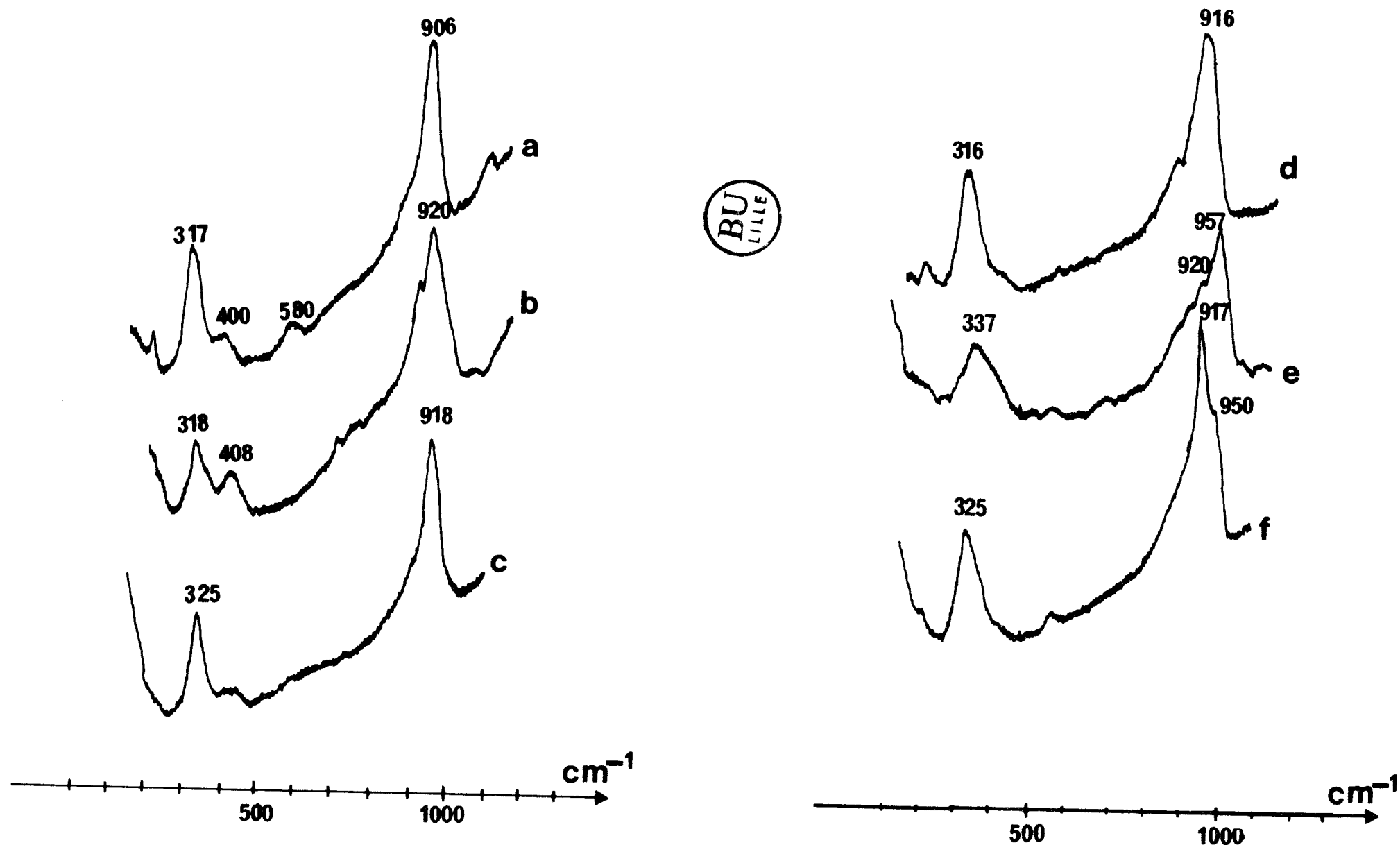


Figure II-5 : Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur $MgAl_2O_4$ (I) séchés: a) et b) spectres du support seul. c) Teneur de 1.1 atomes de $Mo.nm^{-2}$. d) Teneur de 2.8 atomes de $Mo.nm^{-2}$. e) Teneur de 4.4 atomes de $Mo.nm^{-2}$. d) Teneur de 5.5 atomes de $Mo.nm^{-2}$. f) Teneur de 1.1 atomes de $Mo.nm^{-2}$. g) Teneur de 1.1 atomes de $Mo.nm^{-2}$ (résolution spectrale $5 cm^{-1}$).

Figure II-6: Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur aluminat de magnésium (I) aux teneurs de 2.2 atomes de Mo.nm⁻² (c: séché, b: calciné, a: réhydraté) et de 6.6 atomes de Mo.nm⁻² (f: séché, e: calciné, d: réhydraté) (résolution spectrale de 5 cm⁻¹).



2-1-1-5 - Conclusions:

Les résultats Raman obtenus sur le système Mo / MgAl₂O₄ (I) ont montré que jusqu'à 4.4 atomes de Mo.nm⁻², l'espèce fixée est de type monomère et qu'au-delà de cette teneur, il existe probablement un mélange d'espèces heptamolybdates et de molybdate de magnésium. Ce dernier serait formé par dissolution de l'oxyde de magnésium MgO par les sels d'ammonium utilisés lors de l'imprégnation du molybdène.

D'autre part, l'étude des étapes de préparation de ces échantillons a montré, que le molybdate de magnésium n'est mis en évidence qu'après calcination de l'échantillon certainement en raison d'une meilleure cristallisation.

Enfin, une réversibilité du phénomène d'adsorption des espèces molybdates, a été constatée aux faibles teneurs.

2-1-1-6 - Etude de la répartition des espèces (par XPS):

Le rapport (IMo3d / IAl2p)xps reporté en fonction de la teneur en Mo à la figure (7), montre une bonne dispersion du molybdène jusqu'à des teneurs de 4.4 atomes.nm⁻².

A des teneurs plus élevées, l'apparition d'un palier indique la limite de recouvrement en monocouche du Mo sur ce support.

Enfin à la teneur de 13 atomes.Mo.nm⁻², l'augmentation brutale du rapport (I Mo3d / I Al2p)xps semblerait indiquer un nouveau mode de dépôt bien dispersé du Mo.

Afin d'explicitier ces résultats, nous avons calculé le nombre d'atomes de magnésium contenus dans le support sous forme de MgO.

Les analyses par diffraction X ont montré 85% de phase MgAl₂O₄; si l'on considère que la quantité de magnésium présente dans le support sous forme de MgO est concentrée uniquement en surface, cela correspond à 8 atomes de Mg.nm⁻².

(IMo 3d / IA12p) XPS.

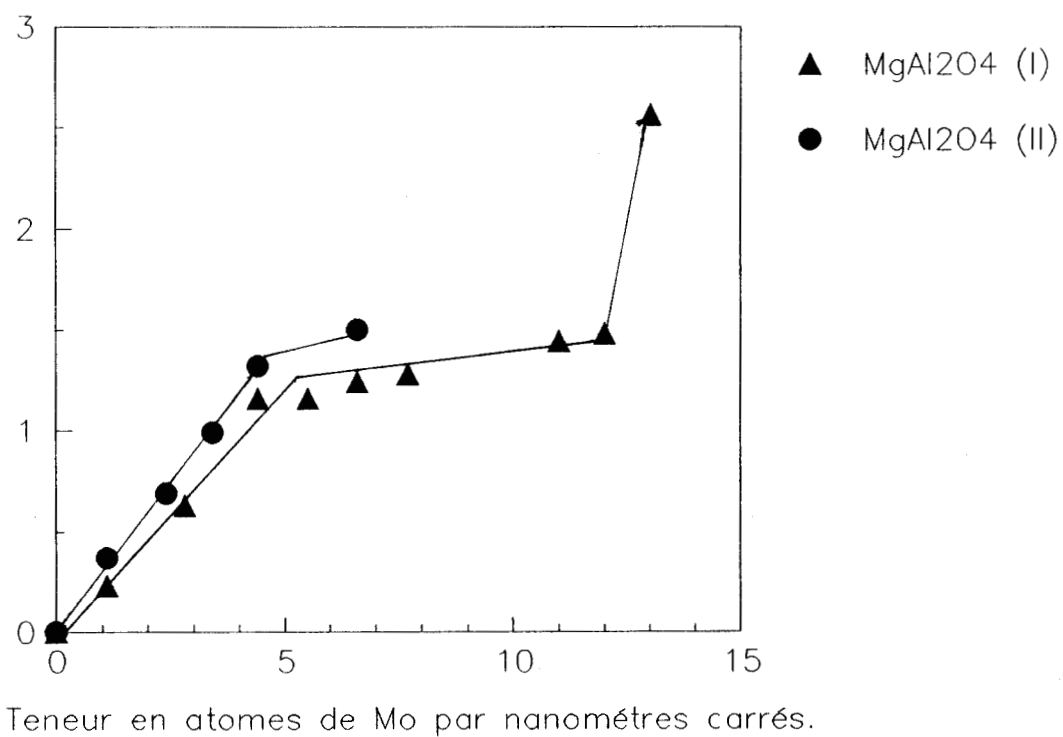


Figure II-7: Evolution du signal (IMo / IA1)xps en fonction de la teneur en atomes de molybdène par nanomètres carrés des catalyseurs Mo supportés sur aluminate de magnésium I et II.

D'autre part, les résultats obtenus par LRS ont montré la présence du composé MgMoO_4 à partir d'une teneur d'environ 4.4 atomes. Mo.nm^{-2} .

Les résultats XPS montrent une bonne dispersion du Mo jusqu'à la teneur de 4.4 atomes. nm^{-2} , sous forme d'espèces monomères: MoO_4^{2-} . Au-delà de cette teneur, le palier observé correspond à la formation plus ou moins hétérogène de l'oxyde MgMoO_4 . Ceci jusqu'à la teneur de 12 atomes. nm^{-2} . En fait, à cette teneur il n'y a plus de MgO disponible dans le support, car les 8 atomes. nm^{-2} ont été consommés. Au-delà de cette teneur, le molybdène se dépose donc, à nouveau à la surface du support. Ceci est observé par XPS par l'augmentation du signal du Mo à la teneur de 13 atomes. nm^{-2} .

2-1-2 - Mo supporté sur MgO:

Il nous a paru judicieux d'insérer l'étude de ce support concernant les supports "type spinelle", en raison du caractère hétérogène du support précédent : MgAl_2O_4 (I).

Cette étude a consisté à suivre les étapes de préparation de l'échantillon Mo / MgO: imprégnation, maturation, séchage et calcination par les techniques LRS et XPS.

2-1-2-1 - La préparation:

En raison du très faible volume poreux total ($0.03 \text{ cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$), la solution d'imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium a été fortement diluée puis mélangée au support. Le séchage s'est effectué par évaporation de l'eau en excès, dans un bain de sable à 80°C . La calcination a été effectuée à 350°C pendant 2 heures.

2-1-2-2 - Etude par LRS:

Nous constatons à partir des spectres de la figure (8) que:

- L'entité molybdénique déposée à l'état humide (b) et séché (c), est de type monomère (raies à 900-910 et 300-320 cm^{-1}).
- A l'état calciné (d), l'existence d'un fond continu de fluorescence intense conduit à un spectre difficilement exploitable. La formation de MgMoO_4 n'a donc pas été vérifiée.

Durant la préparation, apparaissent des bandes très fines et très intenses à 275 et 440 cm^{-1} . Ces bandes ont été observées dans la littérature par K. Ishikawa (13) dans le cadre de l'étude des microcristaux de MgO . L'oxyde MgO est de structure cubique faces centrées et ne présente pas d'activité Raman du premier ordre. Cependant pour des poudres divisées, des imperfections cristallographiques peuvent provoquer une relaxation des règles de sélection et on observe alors un spectre du premier ordre correspondant aux densités d'états vibrationnels.

Le spectre LRS de microcristaux de MgO de taille inférieure à 200 Å présente deux raies intenses à 280 et 446 cm^{-1} en parfait accord avec le calcul de la densité d'état mené dans l'hypothèse de clusters de MgO . K. Ishikawa (13) attribue l'observation des raies du premier ordre à une relaxation des règles de sélection, liée à la réduction de la symétrie cristalline dans ces microcristaux.

Cependant, Mg(OH)_2 présente également deux raies à 445 et 280 cm^{-1} (14), aussi, il n'est pas possible de définir l'origine exacte des raies Raman à 445 et 275 cm^{-1} observées pour du catalyseur humide. Elles peuvent être dues à la formation de Mg(OH)_2 ou à la formation de nanocristaux qui s'agglomèreraient lors de la calcination. Cependant, elles permettent de confirmer l'hypothèse de la dissolution partielle du MgO dans les solutions d'imprégnation.

2-1-2-3 - Résultats par XPS:

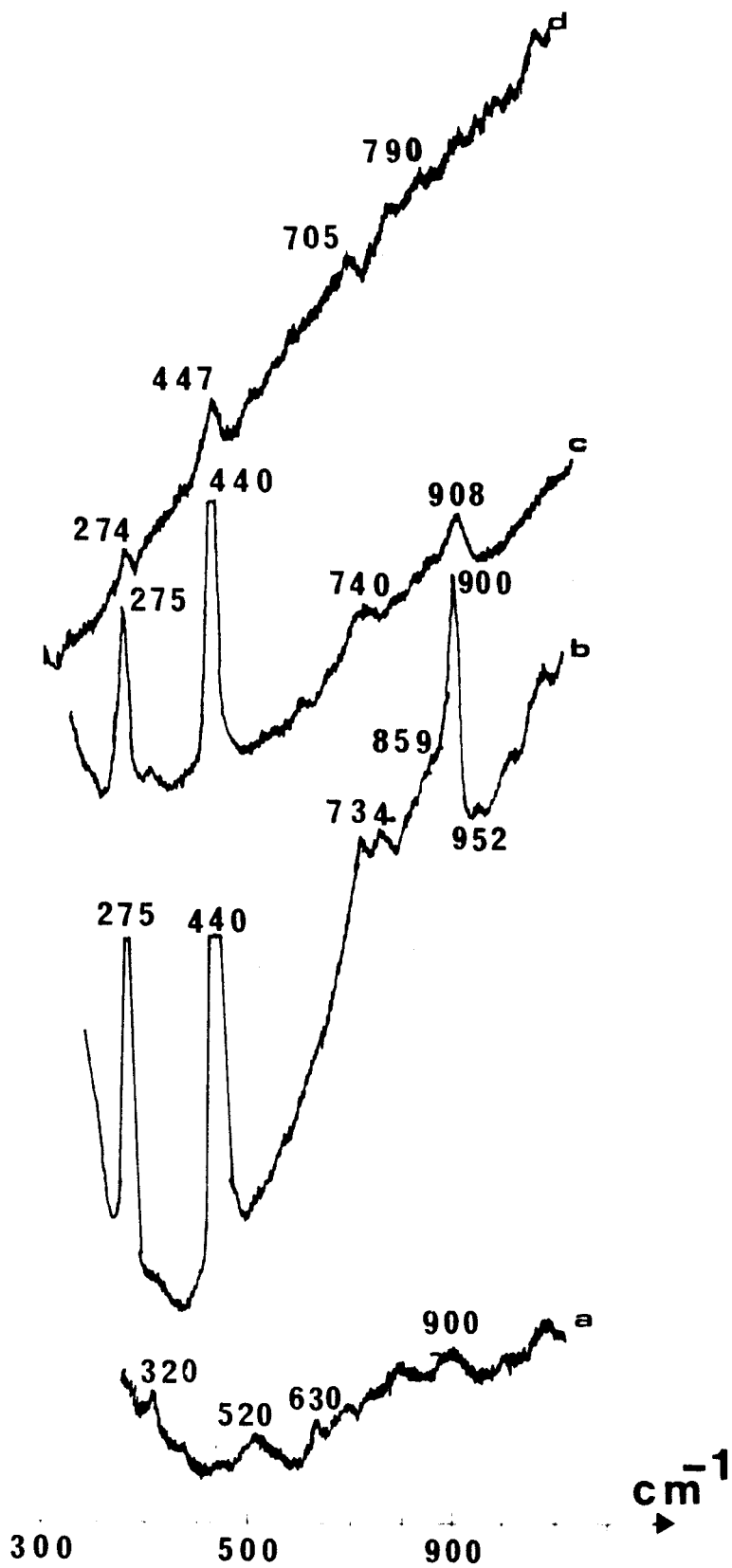


Figure II-8: Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur MgO a) support seul. b) humide. c) séché. d) calc . (résolution spectrale 5 cm^{-1}).

Nous avons analysé par cette technique, l'échantillon à l'état humide, calciné et l'échantillon NiMo. Les rapports d'intensités en surface sont récapitulées dans le tableau suivant:

ECHANTILLON	I01s/IMg2p	IMo3d/IMg2p	INi2p3/2/IMg 2p
Mo /MgO humide	6.92	0.35	-
Mo /MgO calciné.	6.26	0.22	-
NiMo / MgO calciné (*).	4.43	0.32	0.08

(*) Echantillon introduit dans la partie Mo / supports pour la comparaison du signal du molybdène.

Tableau II-4: Rapports d'intensités XPS des catalyseurs Mo et NiMo supportés sur MgO à différentes étapes de préparation.

On peut remarquer que l'échantillon calciné contient du Mo en surface, mais que la quantité relative détectée est d'environ 40% inférieure à celle de l'échantillon humide. Cependant, après imprégnation du Ni, le rapport $(\text{Mo}3d / \text{Mg})_{\text{xps}}$ retrouve sa valeur initiale.

2-1-2-4 - Conclusions:

Nous avons mis en évidence lors de l'imprégnation de la phase Mo une dissolution des particules de MgO du support dans les sels d'ammonium, toutefois, l'existence de MgMoO_4 ou d'autres espèces polymolybdates (après calcination de l'échantillon) n'a pas pu être vérifiée

par LRS, compte tenu d'un fond continu de fluorescence intense; cependant, les mesures XPS montrent qu'une partie du molybdène est présent à la surface de l'échantillon.

2-1-3 - Mo / MgAl₂O₄ (II):

La caractérisation de ce support a montré qu'il est homogène mais sous stoechiométrique en Mg en surface.

Les spectres LRS des solides obtenus après chacune des étapes de préparation sont reportés à la figure (9 a,b).

Les espèces identifiées après calcination sont:

- de type monomère jusqu'à une teneur de 2.4 atomes.nm⁻² (raies à 920-930 et 300-340 cm⁻¹) (figure 9,a).
- à 3.4 atomes.nm⁻², il existe un mélange d'espèces monomères et heptamères (raies à 950-980; 912; 300-320, et 380 cm⁻¹).
- enfin, à partir de 4.4 atomes.nm⁻²: il y a formation de MoO₃ libre (raies caractéristiques à 820 et 996 cm⁻¹).

L'étude de la répartition de ces espèces par XPS a montré une bonne dispersion du Mo jusqu'à 4.4 atomes.nm⁻², au-delà, la rupture de pente correspond à la formation de petits cristallites de MoO₃.

Ces résultats sont interprétés par le recouvrement uniforme de la surface du support jusqu'au point de saturation de la monocouche d'adsorption en molybdène. La limite de monocouche déterminée pour ce support se trouve à une teneur de 4.4 atomes.nm⁻², cette valeur est similaire à celle obtenue pour l'alumine (5 atomes.nm⁻²) et nous notons que l'espèce détectée à cette teneur correspond à la phase polymolybdate bidimensionnelle définie pour l'alumine.

2-2 - Mo supporté sur NiAl₂O₄:

Une série d'échantillons de teneurs en molybdène allant de 1.1 à 9.9 atomes.nm⁻² a été préparée sur le support NiAl₂O₄ (I).

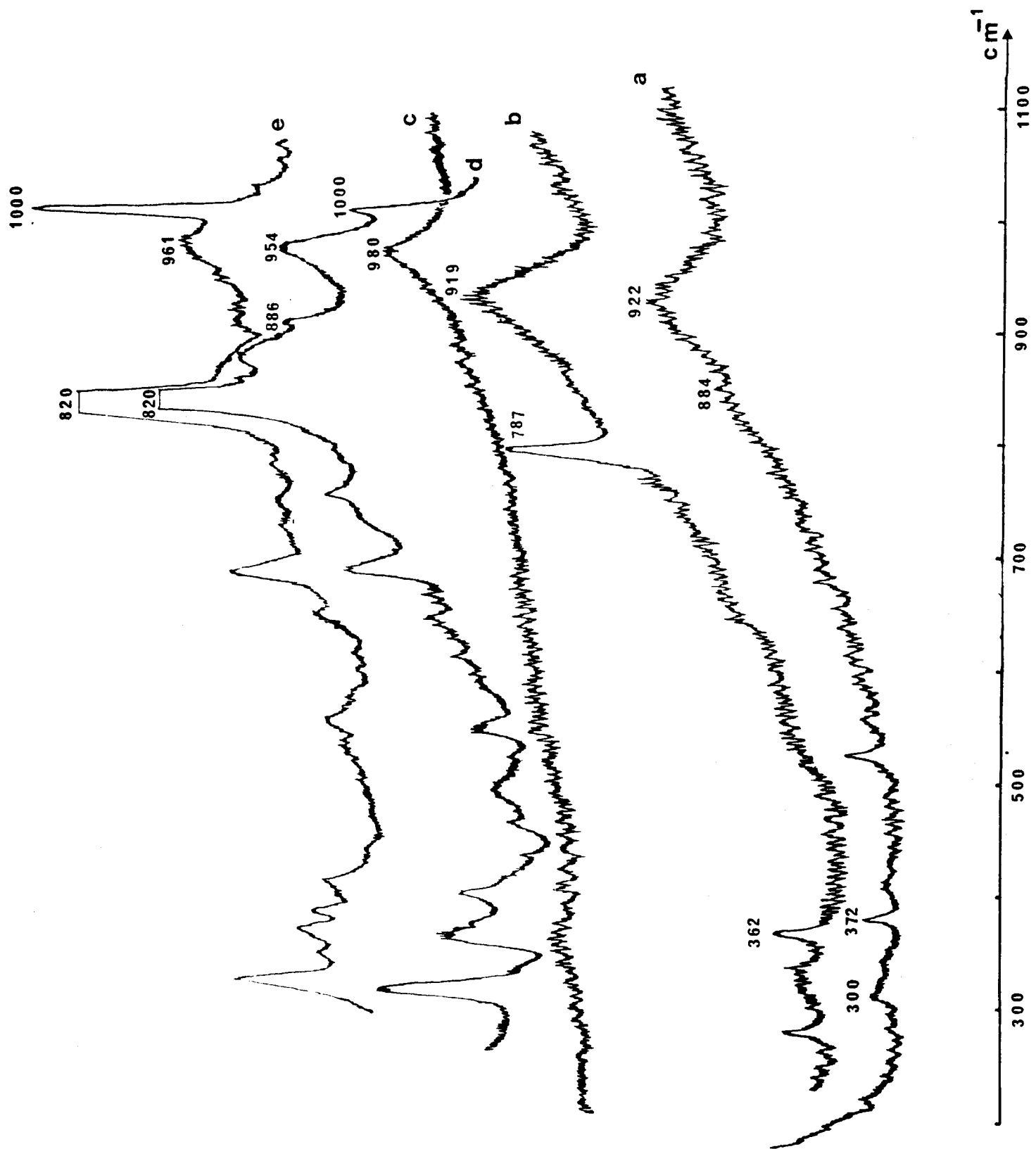
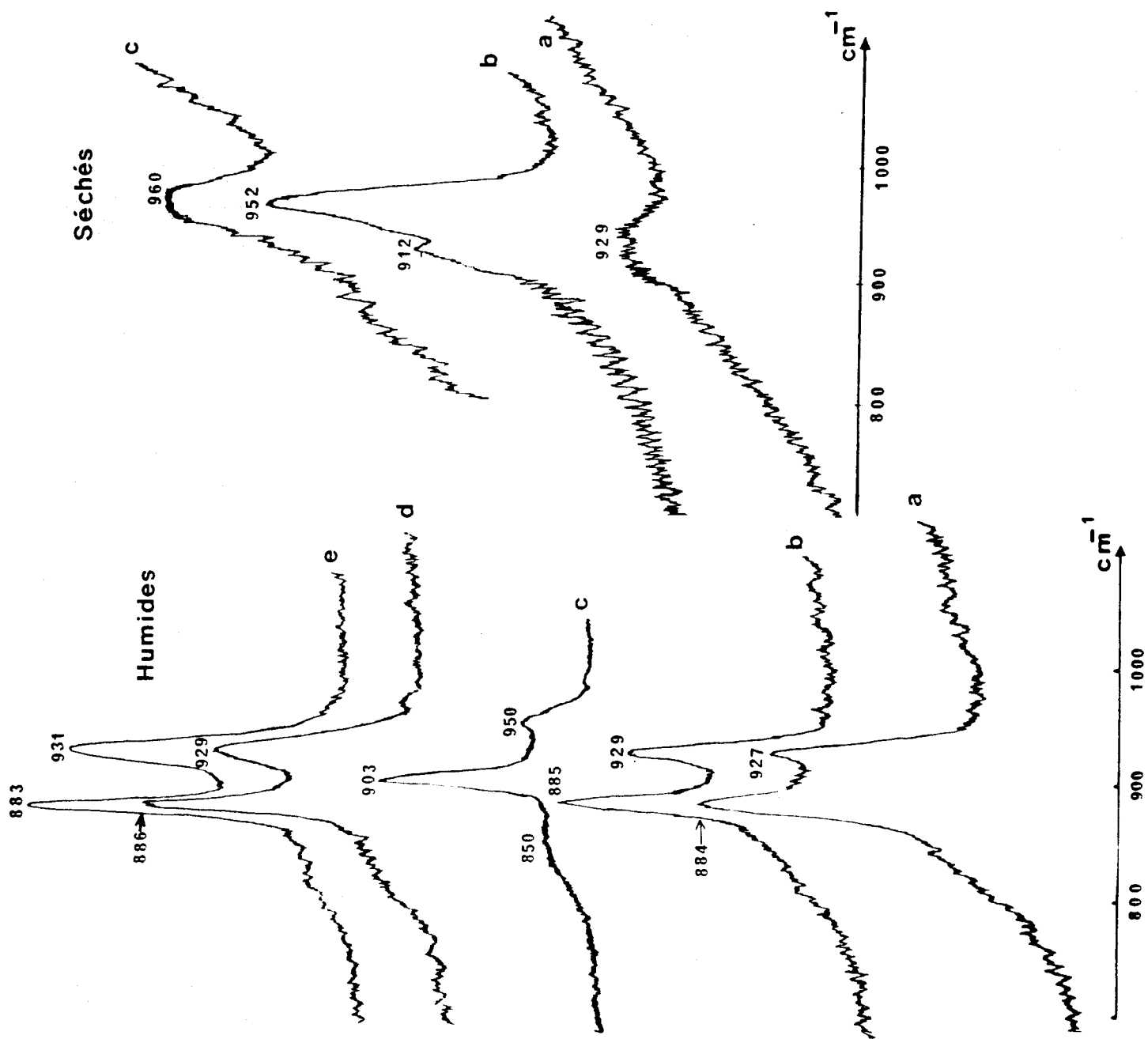


Figure II-9 a: Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur aluminat de magnésium (II) humides (a: 1.1 atomes de Mo.nm^{-2} , b: 2.4 atomes de Mo.nm^{-2} , c: 3.4 atomes de Mo.nm^{-2} , d: 4.4 atomes de Mo.nm^{-2} , e: 6.6 atomes de Mo.nm^{-2}) et séchés (a: 1.1 atomes de Mo.nm^{-2} , b: 3.4 atomes de Mo.nm^{-2} , c: 6.6 atomes de Mo.nm^{-2}) (résolution spectrale de 9 cm^{-1}).

Figure II-9 b: Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur aluminat de magnésium (II) calcinés (a: 1.1 atomes de Mo.nm⁻², b: 2.4 atomes de Mo.nm⁻², c: 3.4 atomes de Mo.nm⁻², d: 4.4 atomes de Mo.nm⁻², e: 6.6 atomes de Mo.nm⁻²) (résolution spectrale de 9 cm⁻¹).



2-2-1 - Etude des étapes de préparation par LRS:

On signale que l'irradiation sous forte puissance Laser imposée par la faible teneur déposée (1.1 et parfois 2.2 atomes.nm⁻², quelque soit l'état initial: séché ou calciné), conduit à une déshydratation des échantillons détectée par le spectre caractéristique d'une phase molybdénique supportée déshydratée, dont la raie principale est à environ 990 cm⁻¹. Les spectres de ces échantillons ne permettent pas de déterminer la nature monomère ou heptamère de l'espèce supportée.

Pour des teneurs plus élevées (9.9 atomes.nm⁻²), on caractérise à l'état humide, (figure 10) une espèce heptamère plus ou moins en interaction avec le support: bandes à 935 et 350-370 cm⁻¹.

Les spectres des échantillons séchés (figure (11)) sont caractéristiques également d'une espèce heptamère jusqu'à 5.5 atomes.nm⁻². Au-delà de cette teneur, un mélange d'espèces heptamères et de MoO₃ est observé.

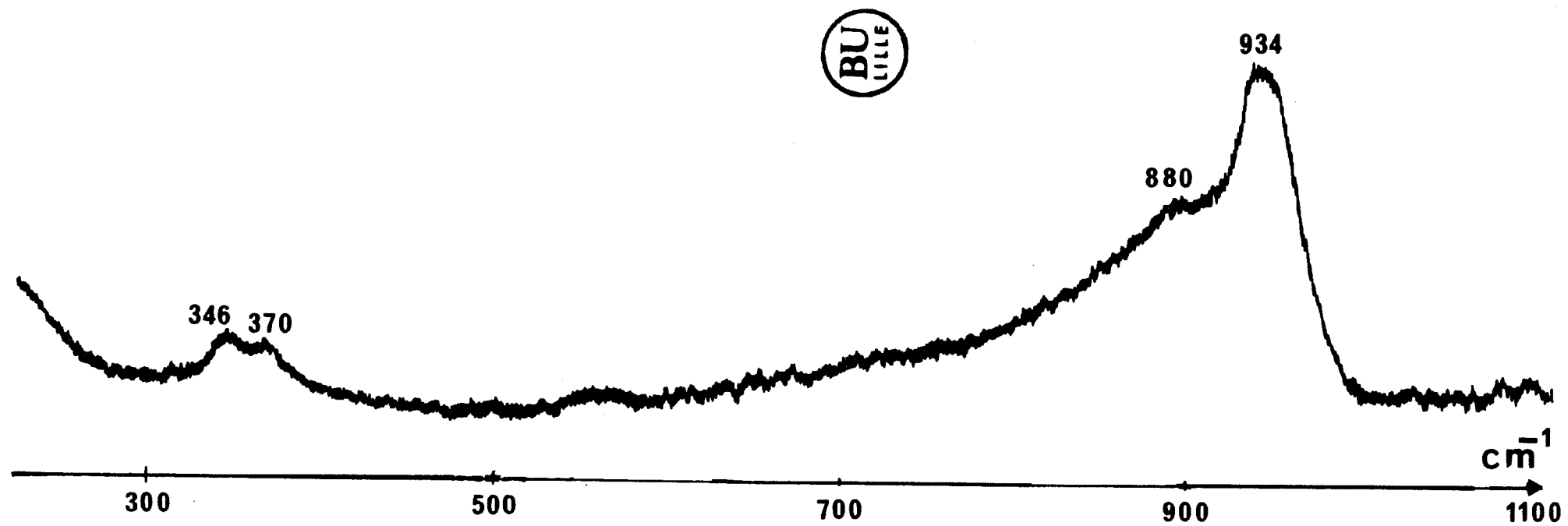
Après l'étape de calcination, dès la teneur de 2.2 atomes.nm⁻², l'espèce détectée est de type heptamère (figure 11) et à partir de 4.4 atomes.nm⁻², nous pouvons caractériser un mélange avec l'oxyde MoO₃. En conclusion, la limite de recouvrement que nous pouvons établir par LRS se situe à environ 4.4 atomes.nm⁻².

2-2-2 Etude de la répartition des espèces par XPS:

Le rapport d'intensité (I Mo3d / I Al2p)xps a été reporté en fonction de la teneur en Mo à la figure (12).

Nous pouvons observer une bonne dispersion du Mo en surface jusqu'à 4.3 atomes de Mo par nm⁻², cette valeur correspond à la limite de recouvrement en monocouche, le palier observé aux teneurs plus élevées correspond à la formation de cristallites de MoO₃ identifiés par LRS.

Figure II-10: Spectre LRS de l'échantillon Mo supporté sur aluminate de nickel (I) de teneur 9.9 atomes.nm⁻². Résolution spectrale 5 cm⁻¹.



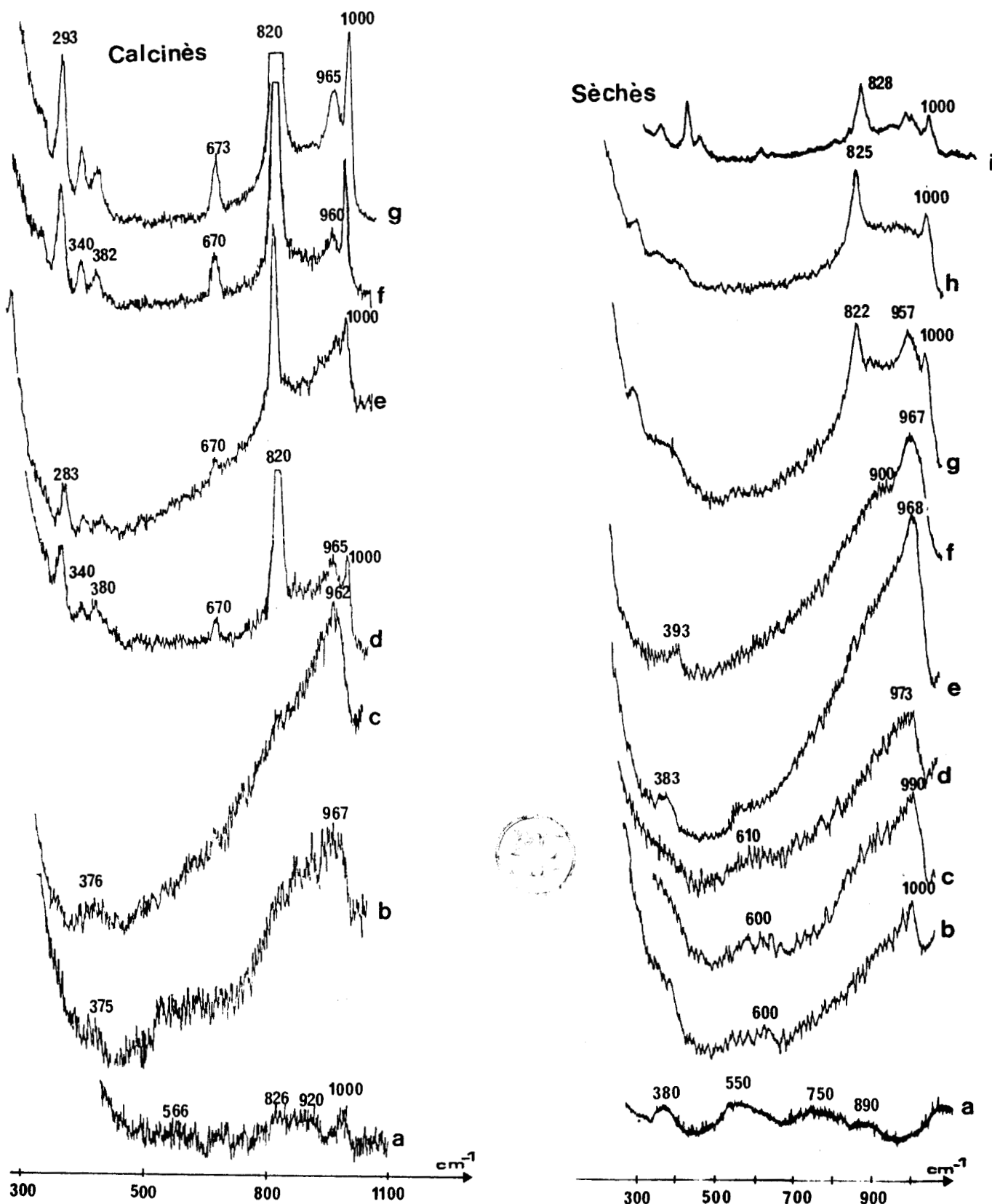


Figure II-11: Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur aluminat de nickel (I) séchés (a: support seul, b: 1.1 atomes de Mo.nm^{-2} , c: 2.2 atomes de Mo.nm^{-2} , d: 2.8 atomes de Mo.nm^{-2} , e: 4.6 atomes de Mo.nm^{-2} , f: 5.5 atomes de Mo.nm^{-2} , g: 6.6 atomes de Mo.nm^{-2} , h: 7.7 atomes de Mo.nm^{-2} , i: 9.9 atomes de Mo.nm^{-2}) et calcinés (a: 1.1 atomes de Mo.nm^{-2} , b: 2.2 atomes de Mo.nm^{-2} , c: 2.8 atomes de Mo.nm^{-2} , d: 4.6 atomes de Mo.nm^{-2} , e: 5.5 atomes de Mo.nm^{-2} , f: 6.6 atomes de Mo.nm^{-2} , et g: 7.7 atomes de Mo.nm^{-2}) (résolution spectrale de 9 cm^{-1}).

(IMo3d / IAl2p) XPS.

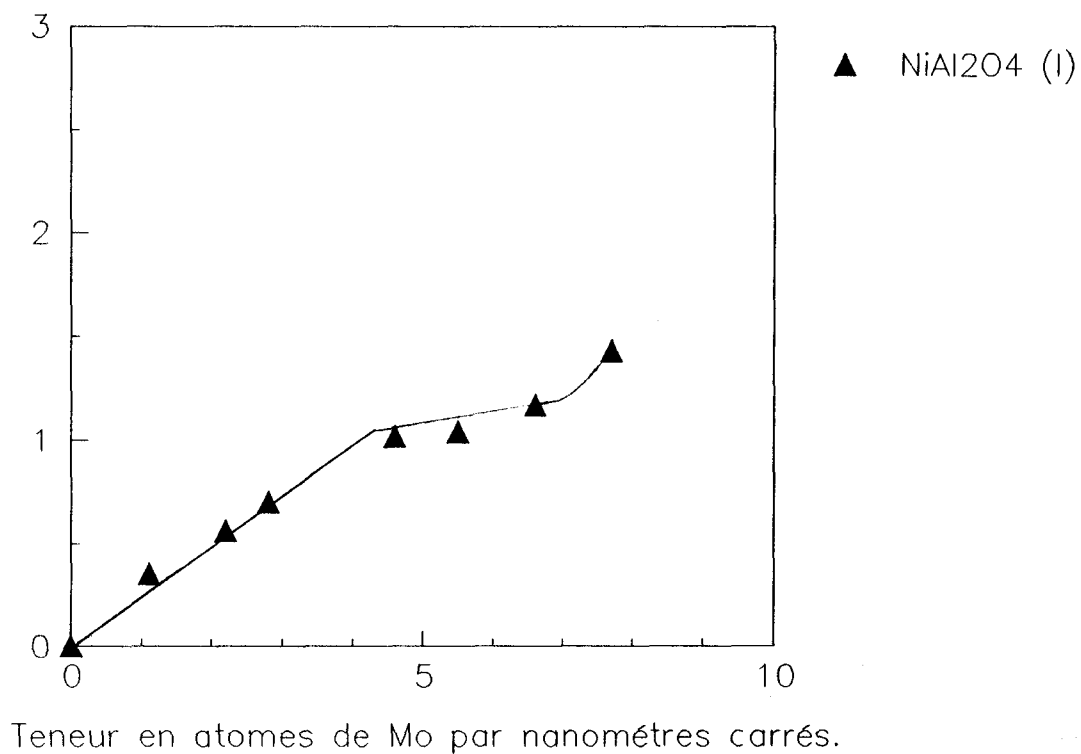


Figure II-12: Evolution du rapport (IMo / IAl)xps en fonction de la teneur en atomes de Mo par nanomètres carrés pour les catalyseurs Mo supportés sur aluminate de nickel I.

3 - Mo / ZrO₂ et Mo / ZrO₂-Y₂O₃:

3-1 - Rappels bibliographiques:

L'effet de l'addition d'oxyde de molybdène sur la transition de phase quadratique ==> monoclinique, a été étudié par M. Valigi et coll.(15). Les résultats obtenus par diffraction X sont les suivants:

- seules les raies caractéristiques de la zircone (mélange de phases monoclinique et quadratique) sont détectées après imprégnation de l'oxyde de molybdène à des teneurs inférieures à 10% en poids. Au delà de cette teneur, l'oxyde MoO₃ apparaît, et on observe la formation du composé Zr(MoO₄) à des températures de calcination supérieures à 600°C.

- lorsque ces échantillons subissent des traitements thermiques (T > 500°C), une augmentation de la fraction monoclinique, ainsi qu'une diminution de l'aire spécifique sont observées.

- La comparaison de ces évolutions avec celles intervenant pour la zircone seule a montré que, pour ces mêmes traitements la fraction de phase quadratique est plus importante et la baisse relative de l'aire spécifique moins prononcée lorsque l'échantillon contient du molybdène.

En conclusion, ces auteurs ont établi que la transition de phase quadratique <==> monoclinique peut être interprétée comme une nucléation de la zircone, et que la transition est influencée par l'incorporation d'ions étrangers dans la structure et/ou par la formation de composés en surface (processus de nucléation à partir de la surface dans ce cas).

De ce fait, nous avons caractérisé les échantillons Mo/ZrO₂, afin de caractériser la structure de la zircone après l'imprégnation du molybdène d'une part, et d'autre part, observé la dispersion et la nature des entités oxométallates déposées dans le but de déterminer un effet de support lors du dépôt de la phase active.

3-2 - Mo / ZrO₂:

Un fond continu important de fluorescence dû soit à la présence d'impuretés (fluor, carbone ...) et /ou à des groupements hydroxyles selon Jeziorowski et coll. (16) n'a pas permis l'analyse par LRS des catalyseurs Mo supportés sur ZrO₂ (I)..

Aux teneurs de 1.8 et 2.8 atomes.Mo.nm⁻², les espèces détectées sur la zircone de plus grande aire (type II) sont de type heptamère plus ou moins en interaction avec le support: raies à 940-945 et 350-380 cm⁻¹ (figure (13)).

La répartition des espèces à base de Mo en fonction de la teneur montrent (figure (14)) que le molybdène se disperse bien jusqu'à des teneurs de 3.7 atomes.nm⁻² sur le support de type (I), au-delà la diminution du signal XPS correspond à la formation d'oxyde MoO₃. La limite de recouvrement en monocouche en Mo se trouve donc, à 3.7 atomes.nm⁻². Ce résultat est en bon accord avec la littérature: Franzen et coll. (17) ont défini ce seuil à 3.6 atomes.nm⁻².

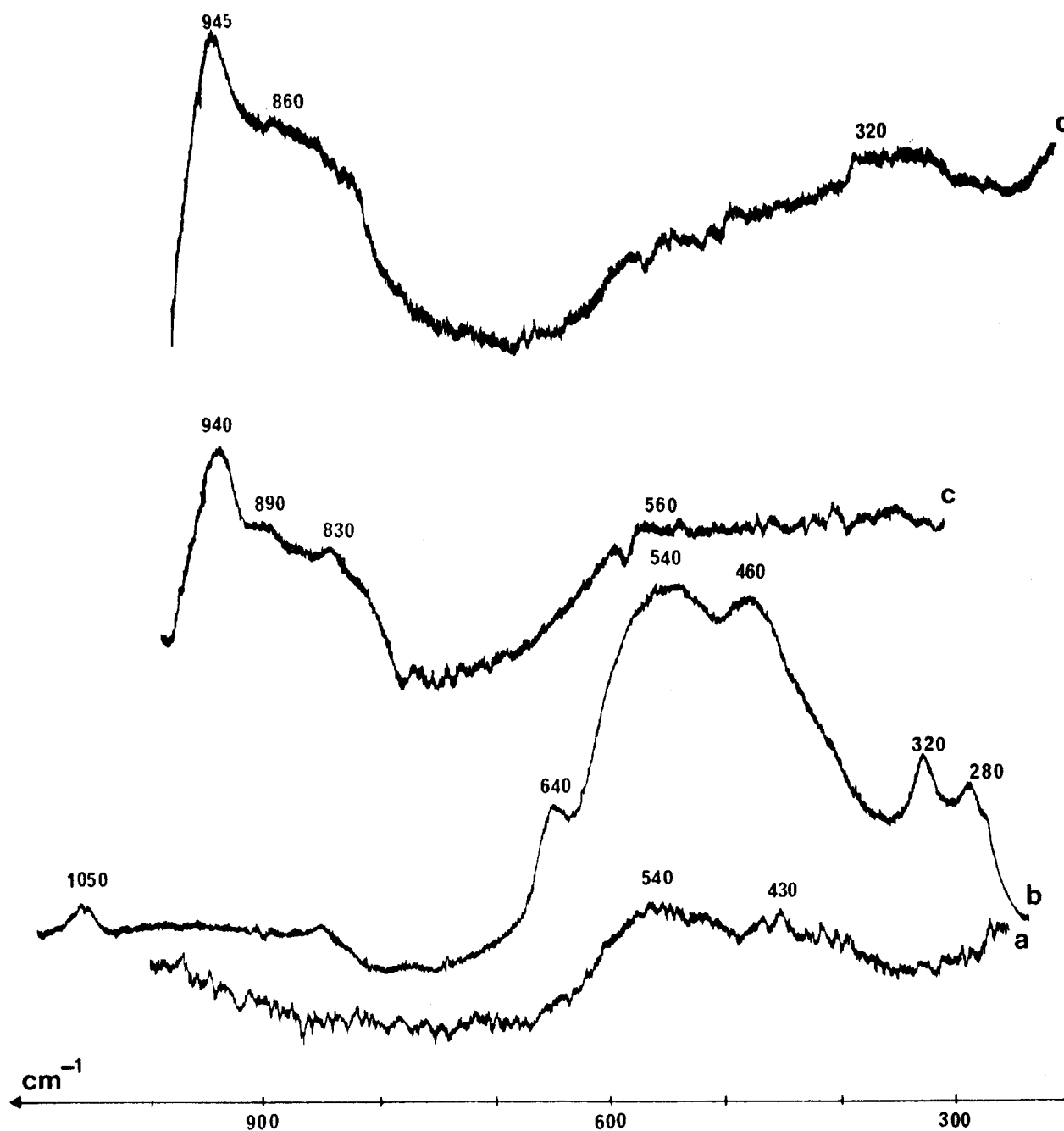
Par ailleurs, nous n'avons pas mis en évidence de modifications structurales de la zircone par LRS, cependant, nous avons pu constater que l'aire spécifique des échantillons Mo/ ZrO₂ calcinés ne subit pas de variations importantes (189 m².g⁻¹) par rapport à celle de la zircone à l'état séché (205 m².g⁻¹), alors que la calcination de ce support seul avait conduit à une baisse plus importante de son aire spécifique (153 m².g⁻¹), on peut donc, penser qu'une stabilisation des propriétés texturales est obtenue par l'adjonction d'oxyde de molybdène dans et/ou à la surface de la zircone.

3-3 - Mo / ZrO₂-Y₂O₃:

Nous rappelons que la structure de ce support est de type quadratique.

Seul l'échantillon à la teneur de 2.8 atomes.Mo.nm⁻² calciné

Figure II-13: Spectres LRS des échantillons Mo supportés sur zircone a) support seul séché à 120°C. b) support seul calciné à 500°C sous air pendant 2 heures. c) 1.8 atomes de Mo.nm⁻². d) 2.8 atomes de Mo.nm⁻². (Résolution spectrale de 9 cm⁻¹).



(sous air, à 500°C) a été analysé par LRS. L'espèce détectée (raie à 954 cm^{-1}) est de type heptamère (figure (15)). On observe également sur ce spectre, une raie intense à 835-850 cm^{-1} , cette raie a été récemment attribuée (10) à une élongation symétrique de liaisons Mo-O-X, X pouvant être dans ce cas Mo et/ou Zr. La comparaison de l'intensité relative de cette bande par rapport à la raie caractéristique du mode d'élongation des liaisons Mo=Ot vers 950 cm^{-1} observée dans les spectres des entités heptamères adsorbées sur divers supports nous conduit à considérer qu'elle correspond principalement au mode d'élongation des liaisons Mo-O-Zr.

Enfin, nous avons étudié la déshydratation de ces espèces en calcinant l'échantillon sous oxygène à 350°C durant 4 heures. Le spectre LRS de cet échantillon maintenu sous pression d'oxygène, montre que la structure quadratique du support n'a pas été modifiée lors de ce traitement (bandes LRS à 272, 470 et 644 cm^{-1} (figure (16))). Par contre la bande à 960 cm^{-1} glisse à 1000 cm^{-1} . Ce glissement est caractéristique de la déshydratation des entités heptamères supportées (5). D'autre part, la bande très intense à 840 cm^{-1} que nous avons précédemment attribuée à des élongations de type Mo-O-Zr reste présente sur le spectre de l'échantillon calciné.

4 - Mo / TiO₂-ZrO₂:

Nous avons étudié par LRS la nature des entités oxométallates adsorbées sur ce support en fonction de la teneur en Mo.

Cette caractérisation nous a permis d'identifier une espèce monomère à la teneur de 1.8 atomes.nm⁻²: raies caractéristiques à 935 et 312 cm^{-1} (figure (17)). Compte tenu de la faible teneur en Mo, l'analyse LRS a dû se faire à de fortes puissances Laser, de sorte que l'échantillon apparaît partiellement déshydraté: raie à 1003 cm^{-1} . A des teneurs plus élevées: 2.8 et 3.8 atomes.nm⁻², les raies Raman à

Figure II-15: Spectres IRS des échantillons Mo supportés sur zirconie modifiée à l'oxyde d'yttrium a) support seul. b) 2.8 atomes de Mo.nm⁻². (Ré-solution spectrale de 9 cm⁻¹).

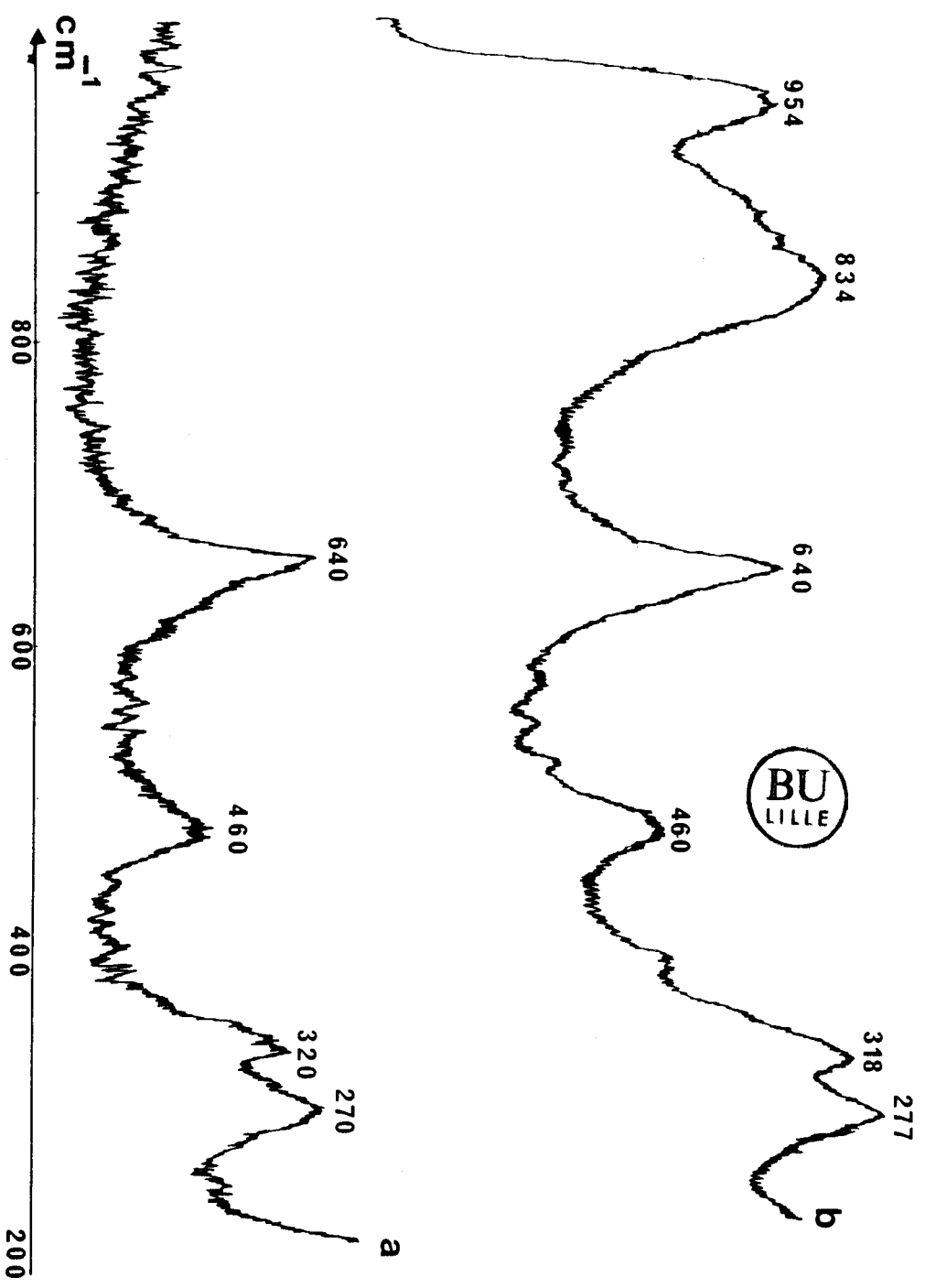


Figure II-16: Spectres LRS des échantillons Mo (2.8 atomes de Mo.nm⁻²) supportés sur zircone modifiée à l'oxyde d'yttrium. a) calciné sous air à 500°C pendant 2 heures. b) calciné sous oxygène à 350°C pendant 4 heures.

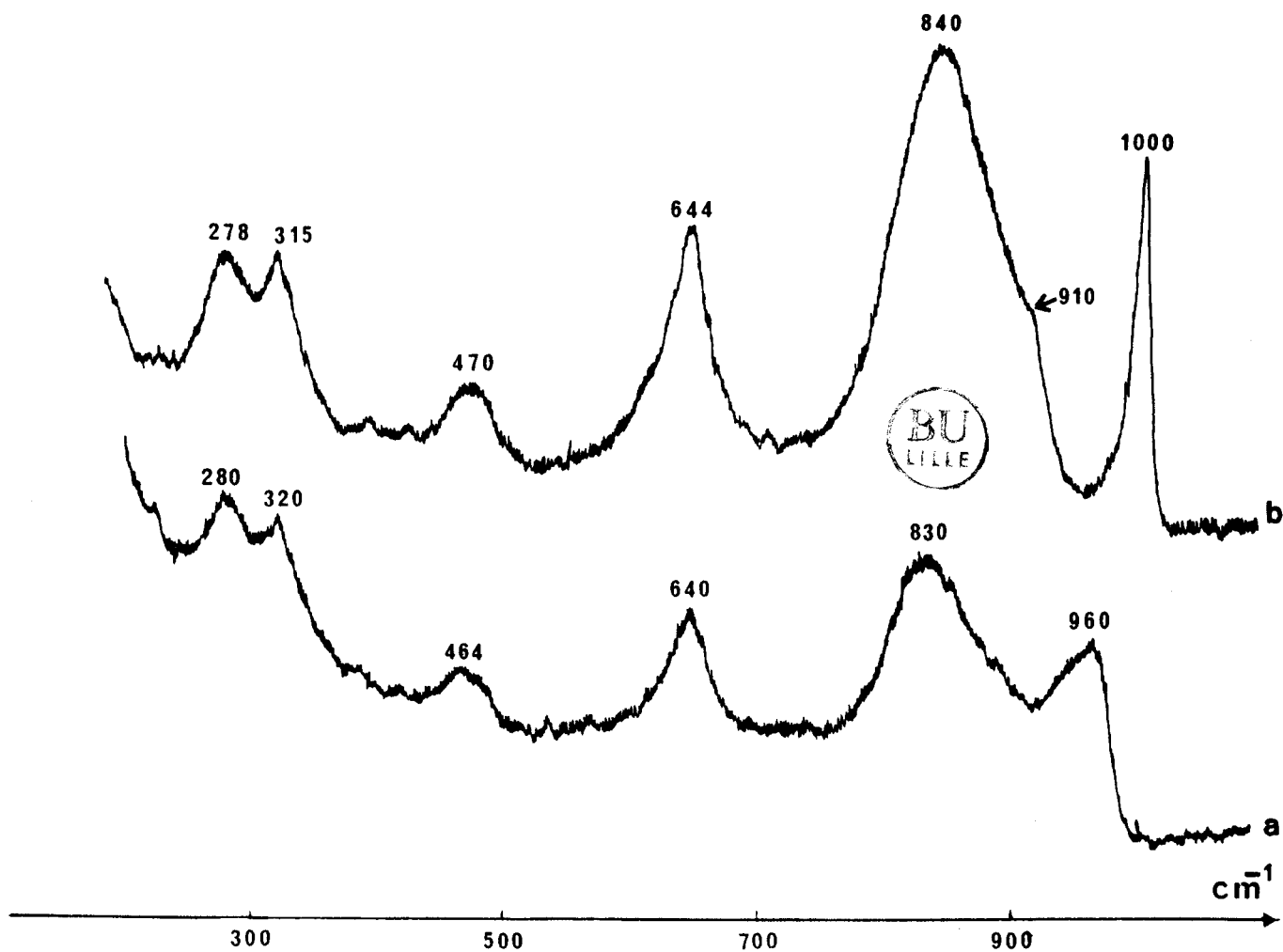
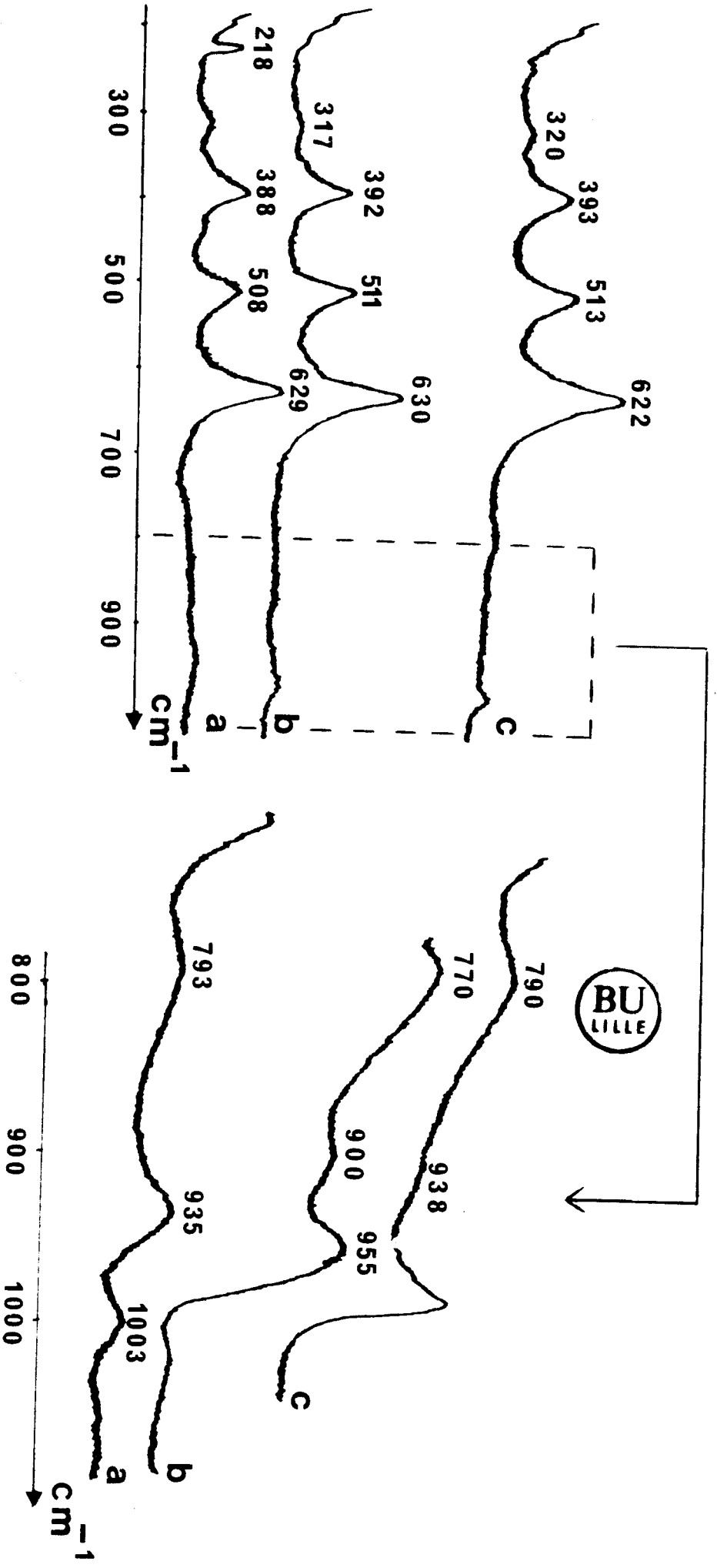


Figure II-17: Spectres IRS des échantillons Mo supportés sur oxyde de titane modifié par la zircone (les bandes de la région 750-1100 cm^{-1} sont enregistrés avec une sensibilité plus élevée, dans la partie droite de la figure). a) 1.8 atomes de $\text{Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$. b) 2.8 atomes de $\text{Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$. c) 3.8 atomes de $\text{Mo}\cdot\text{nm}^{-2}$. (Résolution spectrale de 9 cm^{-1}).



900 et 950 cm^{-1} caractérisent un mélange d'espèces monomères et heptamères. De plus, à la teneur de 3.8 atomes. nm^{-2} , on observe un élargissement et un glissement de la raie principale vers 980 cm^{-1} , dûs à une déshydratation sous irradiation Laser. En aucun cas, l'oxyde MoO_3 n'a été détecté, nous pouvons donc en déduire que la limite de recouvrement en monocouche n'est pas encore atteinte. Ce résultat est confirmé par G.C.Bond et coll.(18) qui ont détecté le seuil de recouvrement en monocouche à 3.9 atomes. nm^{-2} sur un support TiO_2 de faible aire spécifique (phase anatase); mais pour les supports de plus grande aire, ces auteurs l'observent dans une large gamme de teneurs: entre 3 et 4.6 atomes. nm^{-2} .

L'étude de l'imprégnation du Mo sur ce support a permis de vérifier d'une part que la structure de ce dernier n'est pas modifiée lors de l'introduction du Mo; la phase anatase semble donc stabilisée. D'autre part, en fonction de la teneur en Mo, nous avons caractérisé une espèce monomère à 1.8 atomes. nm^{-2} puis un mélange d'espèces monomères et heptamères jusqu'à la teneur de 3.8 atomes. nm^{-2} .

5 - Comparaison des supports:

Nous avons effectué dans ce chapitre, une étude systématique de la nature des entités oxométallates déposées et de leur répartition en surface pour chaque type de support.

L'adsorption a lieu par interaction ionique entre les isopolyanions présents dans les solutions d'imprégnation et les sites positivement chargés du support. Un déplacement de l'équilibre (I) peut avoir lieu à l'intérieur du pore, et la nature des entités permet alors de caractériser un effet de support.

Nous avons reporté les espèces détectées en fonction de la teneur en Mo à la figure (18).

Le premier critère qui nous permettra de classer le caractère

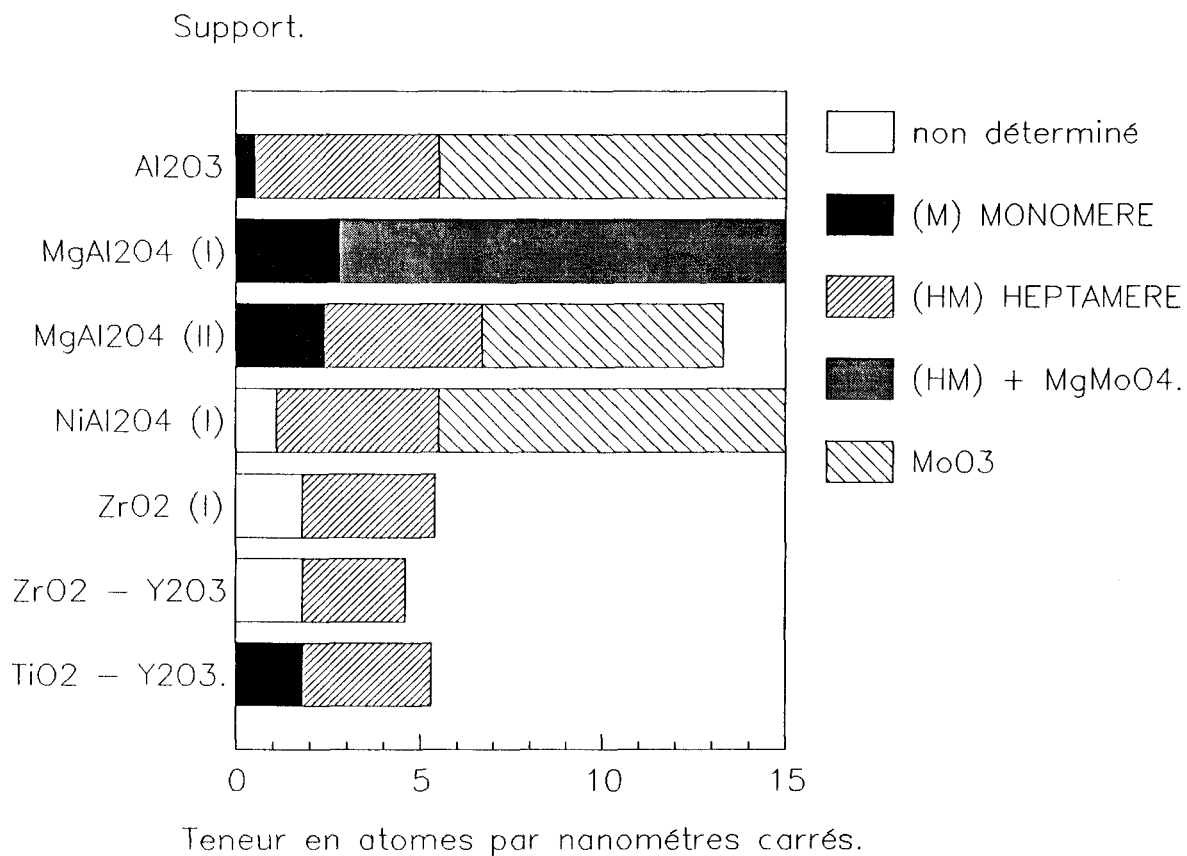


Figure II-18: Nature des espèces molybdates supportées en fonction de la teneur en atomes de Mo par nanomètres carrés de support et détermination du seuil de recouvrement en monocouche par LRS et XPS.

basique du support, est la limite de détection de l'espèce MoO_4^{2-} seule (par LRS). Nous avons établi ainsi une échelle de basicité, schématisée ci-dessous, avec entre parenthèses les teneurs en atomes.Mo.nm⁻² correspondantes:

$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.6), ZrO_2 et $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (<1.8), NiAl_2O_4 II (≤ 2) \leq $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (1.8) < MgAl_2O_4 II (2) < MgAl_2O_4 I (3).

Par ailleurs, nous avons classé les différents supports selon un ordre de basicité croissante (déterminée par leur énergie de liaison du niveau O1s), et nous pouvons donc, constater que classement n'est pas en accord avec l'échelle d'acido-basicité établie par LRS. Ce désaccord provient probablement du fait, que les mesures XPS subissent l'influence de nombreux facteurs: chimiques et physiques (des phénomènes de relaxation se produisant lors de la photoémission), et les informations qui en découlent ne sont donc pas directement correlables à un seul paramètre.

Un deuxième critère pouvant également influencer sur le choix du support, est relatif à la dispersion des phases actives, c'est la limite de recouvrement en monocouche (par XPS); nous avons classé ces supports par ordre croissant de cette limite, les teneurs en molybdène correspondantes sont entre parenthèses:

ZrO_2 (3.6) < MgAl_2O_4 I et MgAl_2O_4 II (4.3) # NiAl_2O_4 I (4.4) \leq $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (5).

Nous constatons que, les supports de type spinelle au caractère le plus basique ont le pouvoir dispersif le plus élevé.

REFERENCES:

- (1) G.A. Tsigdinos, H.Y. Chen et B.J. Streusand, *J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 66, 251 (1981).
 - (2) S. Kasztelan, E. Payen, H. Toulhooat, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, *Polyhedron*, 5, 157 (1985).
 - (3) K.H. Tytko, E. Schönfeld, B. Buss, et O. Glemser, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 12, 330 (1973).
 - (4) E. Payen Thèse de doctorat d'état (1983) Lille.
 - (5) E. Payen, J. Grimblot et S. Kasztelan, *J. Phys. Chem.*, 91, 6642 (1987).
 - (6) T. Ozeki, H. Kihara et S. Hikime, *Anal. Chem.*, 59, 945 (1987).
 - (7) J. Fuggle et N. Martensson, *J. Electron Spectrosc.*, 21, 275 (1980).
 - (8) (a) R.E. Taylor, L.M. Ryan, P. Tindall et B.C. Gerstein, *J. Chem. Phys.*, 73, 5500 (1980).
- valeurs de (b) et (c) ajustées à Cls = 285 eV.
- (b) A. Cimino et B.A. De Angelis, *J. Catal.*, 36, 1 (1975).
 - (c) K.S. Kim, W.E. Baïtinger, J.W. Amy et N. Winograd, *J. Electron Spectrosc.*, 5, 357 (1974).
- (9) D. Tinet, P. Canesson, H. Estrade et J.J Fripiat, *J. Phys. Chem. Solids*, 41, 583 (1979).
 - (10) J. Leyrer, B. Vielhaber, M.I. Zaki, Zhuang Shuxian, J. Weitkamp et H. Knözinger, *Mater. Chem. Phys.*, 13, 301 (1985).
 - (11) P.J. Miller, *Spectrochimica Acta*, 27A, 957 (1971).
 - (12) I.R. Beattie et T.R. Gilson, *J. Chem. Soc. (A)*, 2322 (1969).
 - (13) K. Ishikawa, N. Fujima et H. Komura, *J. Appl. Phys.*, 57, 3 (1985).
 - (14) Shashanka S. Mitra, *Solid State Physics*, 1, 183 (1976).
 - (15) M. Valigi et D. Gazzoli, 10^{ième} Intern. Symp. Reactivity of Solids, Dijon, 1984.
 - (16) H. Jeziorowski et H. Knözinger, *Chem. Phys. Lett.*, 51, 519 (1977)
 - (17) Fransen, "Preparation of Catalysts", Delmon, Jacobs et Poncelet, Elsevier, 405 (1976).
 - (18) G.C. Bond, S. Flamerz et L. Van Wijk, *Catalysis Today*, 1, 229 (1987).

**CHAPITRE III: CARACTERISATION DE L'INTERACTION
PROMOTEUR-SUPPORTS ET PROMOTEURS-OXYDES
DE MOLYBDENE.**

CHAPITRE III: CARACTERISATION DE L'INTERACTION PROMOTEUR-SUPPORTS ET PROMOTEURS-OXYDES DE MOLYBDENE.

INTRODUCTION:

Nous avons étudié dans ce chapitre, les précurseurs oxydes des catalyseurs d'hydrotraitement de type Ni et NiMo supportés.

Sur les oxydes de type spinelle, seules des séries Ni/MgAl₂O₄ ont été préparées et caractérisées (sur l'aluminate de Ni, les espèces de Ni ne pouvant être différenciées de celles du support, se référer au chapitre I). Les paramètres dont nous avons étudié l'influence sont l'effet de la teneur en Ni et celui de la température de calcination. Les résultats que nous avons obtenus ont été comparés à ceux de la littérature établis pour les catalyseurs Ni / γ Al₂O₃, ou à base d'autres métaux supportés (Co, Zn ..) avec lesquels d'importantes analogies ont pu être notées.

En deuxième partie de ce chapitre, nous avons caractérisé les catalyseurs NiMo supportés, afin d'établir l'influence du promoteur sur la nature et la dispersion des phases oxomolybdates, et déterminer éventuellement ainsi, un effet de support sur l'interaction du promoteur (Ni) avec les entités oxométallates supportées, et sur celle des phases NiMo avec les différents supports.

1 - Rappels bibliographiques:

1-1 - Les catalyseurs de type promoteur / alumine:

De nombreux travaux de la littérature ont mis en évidence la formation de composés "spinelles" de surface, lors de l'imprégnation d'oxydes à base de CoO, ZnO, CuO, NiO sur alumine, et nous pouvons noter en particulier que CoAl₂O₄ (1), CuAl₂O₄ (2), ZnAl₂O₄ (3) et NiAl₂O₄ (4), ont été

identifiés par XPS. Une caractérisation relativement complète par spectroscopie LRS et XPS, comportant notamment des comparaisons avec des oxydes stoechiométriques (4,5), a été réalisée pour les catalyseurs Ni supportés sur alumine.

La formation de spinelles de surface, peut être en outre, favorisée par l'introduction dans le réseau de l'alumine, de faibles teneurs d'ions tels que Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , dans le cas particulier de la formation $NiAl_2O_4$ (6) (ou d'ions Zn^{2+} dans le cas du spinelle de surface $CoAl_2O_4$ (7)), et dont le rôle serait de modifier les propriétés de surface de l'alumine.

Dans le but d'identifier la nature des espèces déposées sur les différents supports, nous avons reporté les énergies de liaison caractéristiques du Ni de la littérature dans le tableau (III-1) ci-dessous.

Tableau III-1: Energies de liaison caractéristiques du Niveau $Ni2p_{3/2}$ établies dans la littérature.

ESPECE	ENERGIE DE LIAISON DE $Ni2p_{3/2}$	REFERENCES
Ni^0	852.8 à 853.3 eV	(8-11,14,18,21)
NiO	853.9 + 856.0	(17)
	854.0 + 855.7	(12)
	854.3 + 855.7	(10)
	854.5 + 855.8	(8)
	854.9 + 856.8	(9) ou (15)
	854.3 + 856.0	(11)
	854.6 + 856.0	(18)
$Ni(OH)_2$	855.6 à 856.6	(8,11-18,19)
Ni_2O_3	855.5 à 855.8 eV.	(8,14,18)
$NiAl_2O_4$	856.0 à 857.2 eV	(10,13,15,19,20)
$Ni(NO_3)_2$	857.2	(16)
$NiMoO_4$	856.7	(16)

1-2 - Les catalyseurs NiMo / γ Al₂O₃:

Les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs Ni-Mo / γ Al₂O₃ ont souvent pour objet de détecter l'interaction Ni-Mo, qui est à l'origine de l'effet de synergie entre le Ni et le Mo dans les réactions d'hydrotraitement. L'examen du spectre LRS des catalyseurs NiMo déposés sur alumine (4), indique de faibles modifications du spectre lors de l'introduction du promoteur à un échantillon ne contenant que du Mo. Le composé défini NiMoO₄ n'est pas détecté, ce qui indiquerait que l'ajout du nickel n'est pas suffisant pour modifier la forte interaction des espèces polyoxomolybdates avec le support.

D'autre part, l'ajout du promoteur facilite le processus de déshydroxylation sous irradiation Laser de ces espèces déposées sur alumine, ce qui démontrerait l'existence d'une interaction du Ni avec les espèces oxométallates supportées.

2 - Ni et NiMo supportés sur MgAl₂O₄:

2-1 - Nickel seul supporté sur MgAl₂O₄:

2-1-1 - La préparation:

Deux séries d'échantillons ont été préparées respectivement sur les deux types de supports MgAl₂O₄.

- une série Ni / MgAl₂O₄ (I): avec une teneur en Ni allant de 0.17 à 5 atomes.nm⁻².
- Une série de Ni / MgAl₂O₄ (II): avec une teneur en Ni allant de 0.17 à 1.26 atomes.nm⁻².

La procédure de préparation utilisée, est similaire à celle des

catalyseurs Mo et a consisté en une imprégnation à sec des supports précédents par des solutions de nitrates de Ni, suivie d'un séchage à 120°C dans un bain de sable et d'une calcination à 500°C pendant 4 heures.

2-1-2 - Nickel supporté sur MgAl₂O₄ (I):

2-1-2-1 - Effet de la teneur en nickel:

L'étude de la répartition des espèces à base de Ni a été effectuée par XPS et reportée à la figure (1). Nous observons une bonne dispersion du nickel jusqu'à la teneur de 3 atomes.nm⁻² et, au-delà de cette valeur, le palier indique la formation de cristallites en surface; Cette limite est voisine de celle observée pour le nickel déposé sur alumine (2.5 atomes.nm⁻²) (22). L'énergie de liaison du Ni2p_{3/2} est de 856.5 ± 0.2 eV, cependant, compte tenu de teneurs faibles de Ni déposées sur ce support, les spectres XPS du Ni 2p_{3/2} sont mal résolus, mais ne peuvent être attribués qu'aux espèces NiO, Ni₂O₃, Ni(OH)₂ ou à "NiAl₂O₄" en surface, d'après le tableau (III-1) des énergies de liaison.

Nous avons de ce fait, caractérisé ces espèces par LRS. Aux teneurs de 2.1 et 2.9 atomes de Ni par nanomètres carrés, nous observons les bandes à 410, 580 cm⁻¹ (déjà présentes dans le spectre du support), et à 1060 cm⁻¹ (figure 2), communes aux deux échantillons. Les bandes à 530-580 cm⁻¹ et à 1060 cm⁻¹ sont caractéristiques de l'oxyde NiO d'après la littérature (23), et la raie à 410 cm⁻¹, observée lors de l'étude des supports, est attribuable à l'oxyde MgO du support (le support MgAl₂O₄ (I) est biphasique et contient de la magnésie en plus du composé spinelle). Sur le spectre de l'échantillon à 3 atomes de Ni par nanomètres carrés, il existe en plus des raies précédentes, une bande peu intense à environ 800 cm⁻¹. Cette bande a été identifiée dans les composés spinelles, et caractérise le spinelle NiAl₂O₄: compte tenu du fait qu'il n'a pas été détectée sur les autres échantillons, nous avons pu exclure la contribution du support MgAl₂O₄.

($INi_{2p3/2} / IAl_{2p}$) XPS.

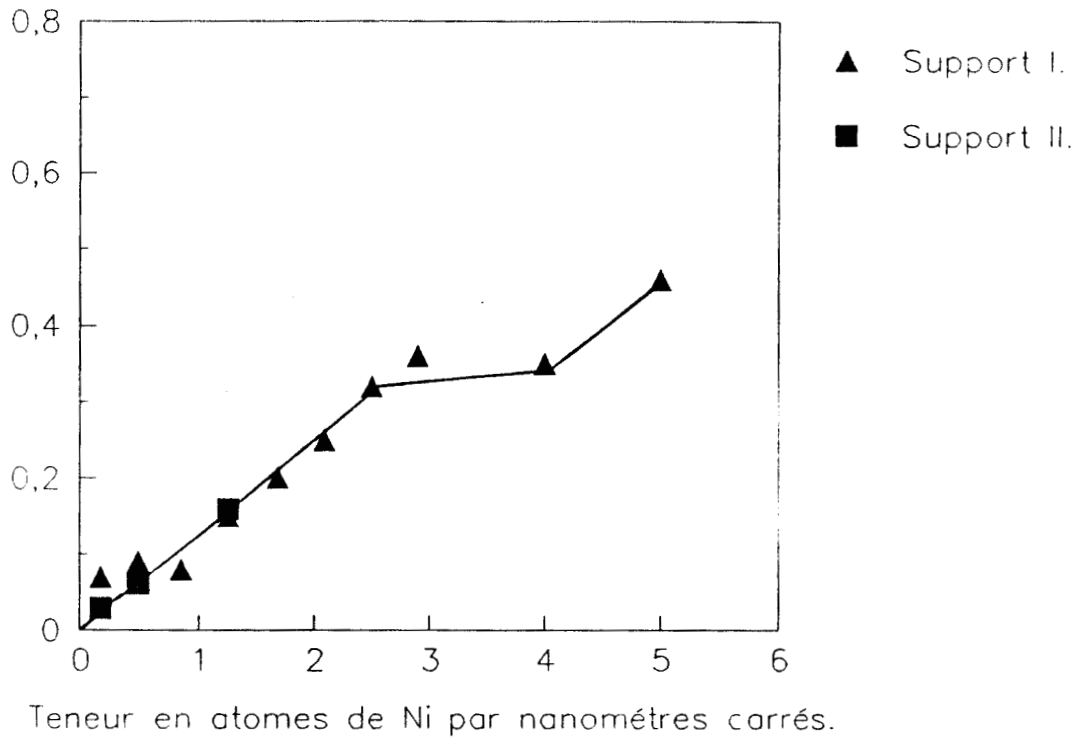
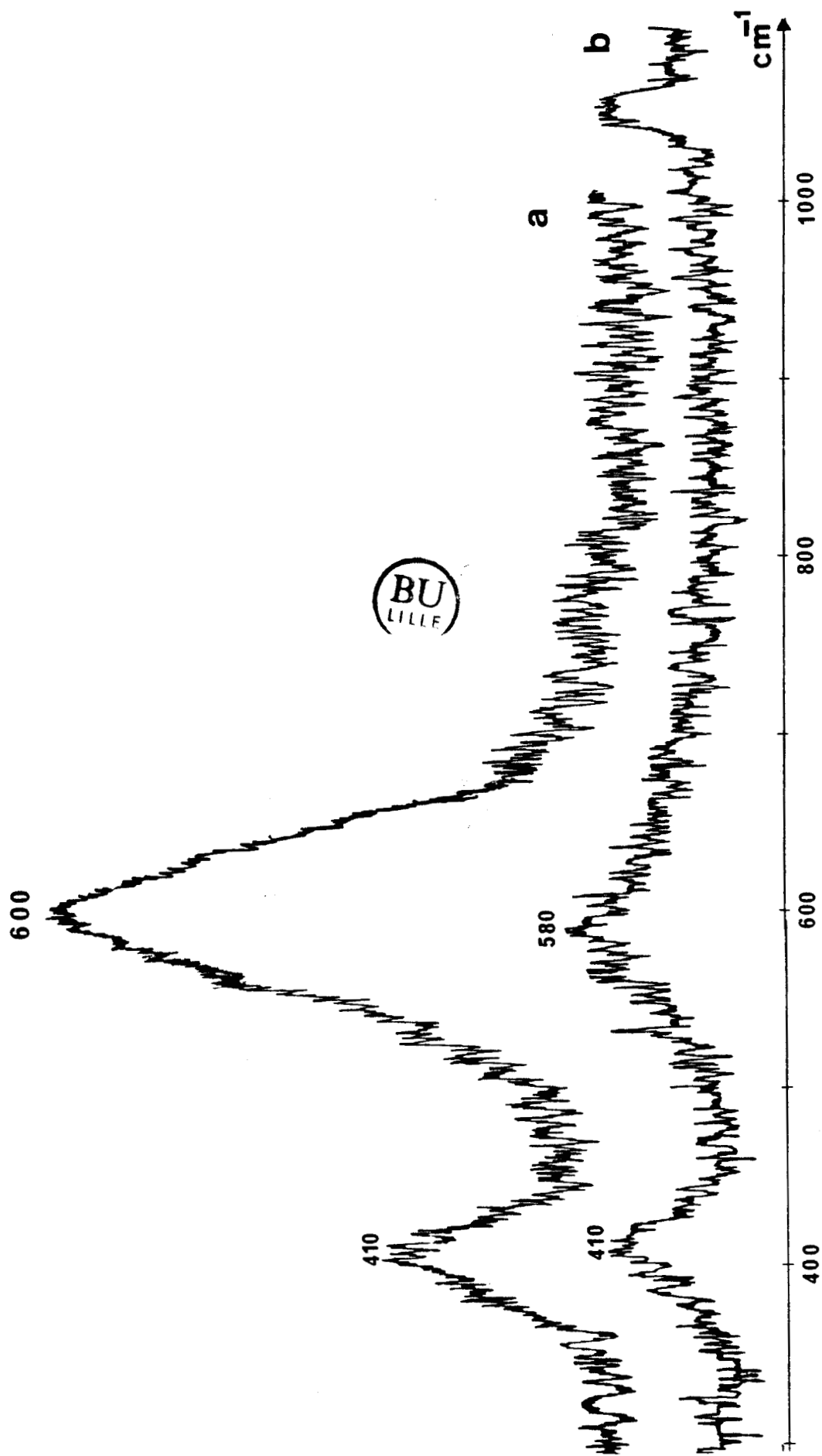


Figure III-1: Evolution des rapports (INi_{2p} / IAl_{2p})xps en fonction de la teneur en atomes de Ni par nanomètres carrés des catalyseurs Ni supportés sur aluminat de magnésium I et II.

Figure III-2: Spectres LRS des échantillons Ni supportés sur aluminate de magnésium (I). a) 2 atomes de Ni.nm⁻². b) 3 atomes de Ni.nm⁻². (Résolution spectrale de 9 cm⁻¹).



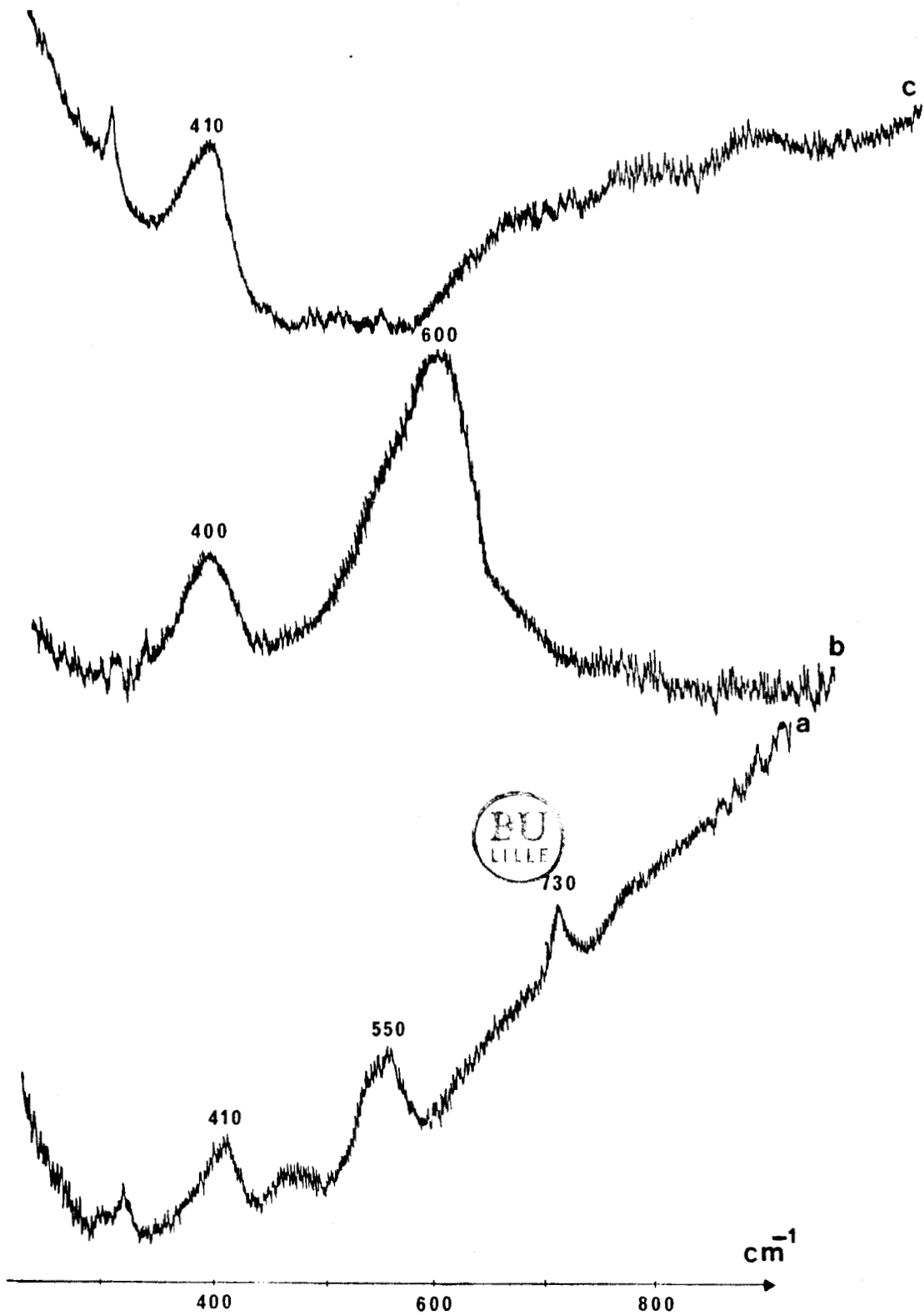


Figure III-3: Spectres LRS du catalyseur Ni (3 atomes.nm⁻²) supporté sur aluminate de magnésium (I) en fonction de la température de calcination. a) à 200°C sous air pendant 2 heures. b) à 500°C. c) à 800°C. (Résolution spectrale de 9 cm⁻¹).

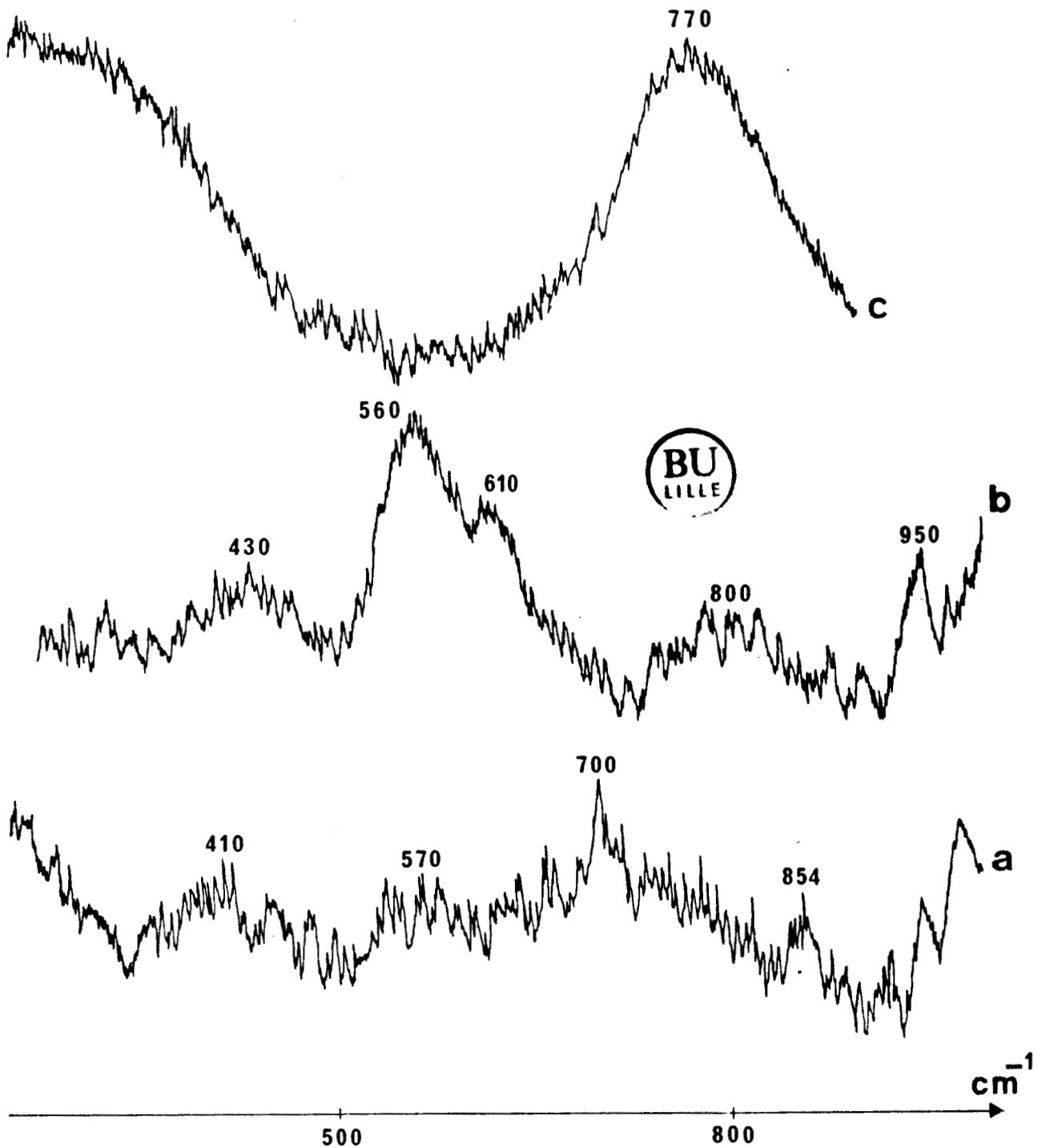
2-1-2-2 - Effet de la température de calcination:

Nous avons étudié l'influence de ce paramètre, dont on connaît l'effet sur la formation d'un spinelle de surface pour le système Co / γ Al_2O_3 . En effet, les données de la littérature, montrent l'influence de la teneur en métal déposé et de la température de calcination des solides sur la formation de "spinelle" de surface (7). Nous avons calciné l'échantillon Ni ($2.9 \text{ atomes.nm}^{-2}$) / MgAl_2O_4 à plusieurs températures: 200, 500 et 800°C. Les spectres LRS de ces échantillons présentés à la figure (3), montrent que les oxydes NiO et MgO sont caractérisés après une calcination à 200°C par respectivement les bandes à 550 et 410 cm^{-1} . De plus, l'existence d'une bande à 730 cm^{-1} , montre qu'il persiste des espèces nitrates (24) provenant de la solution d'imprégnation. Cette raie disparaît après une calcination à 500°C. La calcination induit un glissement de la bande caractéristique de NiO à 600 cm^{-1} , ainsi que l'apparition d'une bande peu intense à environ 800 cm^{-1} . Ces modifications du spectre indiquent la transformation d'une partie de l'oxyde NiO en spinelle NiAl_2O_4 . Par ailleurs, nous observons sur ce spectre également la bande à 410 cm^{-1} caractéristique de l'oxyde MgO. Enfin, après une calcination à 800°C, seul le spectre de ce dernier oxyde est détecté par LRS.

2-1-3 - Ni supporté sur MgAl_2O_4 (II):

Nous voyons à la figure (4) que le spectre correspondant à l'échantillon contenant 0.5 atomes par nanomètres carrés, est tout à fait similaire à celui du support initial, mais la spectroscopie LRS ne permet pas de distinguer l'aluminate de Ni du support MgAl_2O_4 , il n'est donc, pas possible de mettre en évidence un échange éventuel du Mg par le Ni. Par contre, le spectre de l'échantillon à $1.26 \text{ atomes.nm}^{-2}$ ne comporte plus que la raie à 770 cm^{-1} , raie attribuée dans le chapitre I à des vibrations de type Al-O où Al est en position octaédrique dans le spinelle: le taux d'inversion a donc été diminué par l'introduction du Ni.

Figure III-4: Spectres LRS des échantillons Ni supportés sur aluminat de magnésium (II). a) 0.2 atomes de Mo.nm⁻². b) 0.5 atomes de Mo.nm⁻². c) 1.3 atomes de Mo.nm⁻². (Résolution spectrale de 9 cm⁻¹).



L'analyse XPS de ces échantillons montre (figure 1), une bonne dispersion du Ni en surface à ces teneurs. D'autre part, l'énergie de liaison du Ni 2p_{3/2} à 856.3 ± 0.1 eV correspond à un nickel de type aluminaté (voir le tableau III-1).

2-1-4 - Conclusions:

Lors de la comparaison des échantillons Ni / MgAl₂O₄ pour les supports I et II, nous constatons que le nickel se dépose sous forme d'oxyde NiO et/ou de NiAl₂O₄ sur le support de faible aire spécifique. De plus, un effet de la teneur et de la température a pu être mis en évidence dans ce cas (comme pour les systèmes à base de Co (7)). Par contre, la formation d'aluminaté de Ni en surface se produit pour de plus faibles teneurs de nickel déposées sur le support (II), et l'augmentation de la teneur en Ni a pour effet de diminuer le taux d'inversion de ce spinelle.

2-2 - NiMo supportés sur MgAl₂O₄:

2-2-1 - La répartition des espèces en fonction de la teneur:

Les caractéristiques des échantillons étudiés et les rapports d'intensités XPS sont reportés dans le tableau (III-2) suivant:

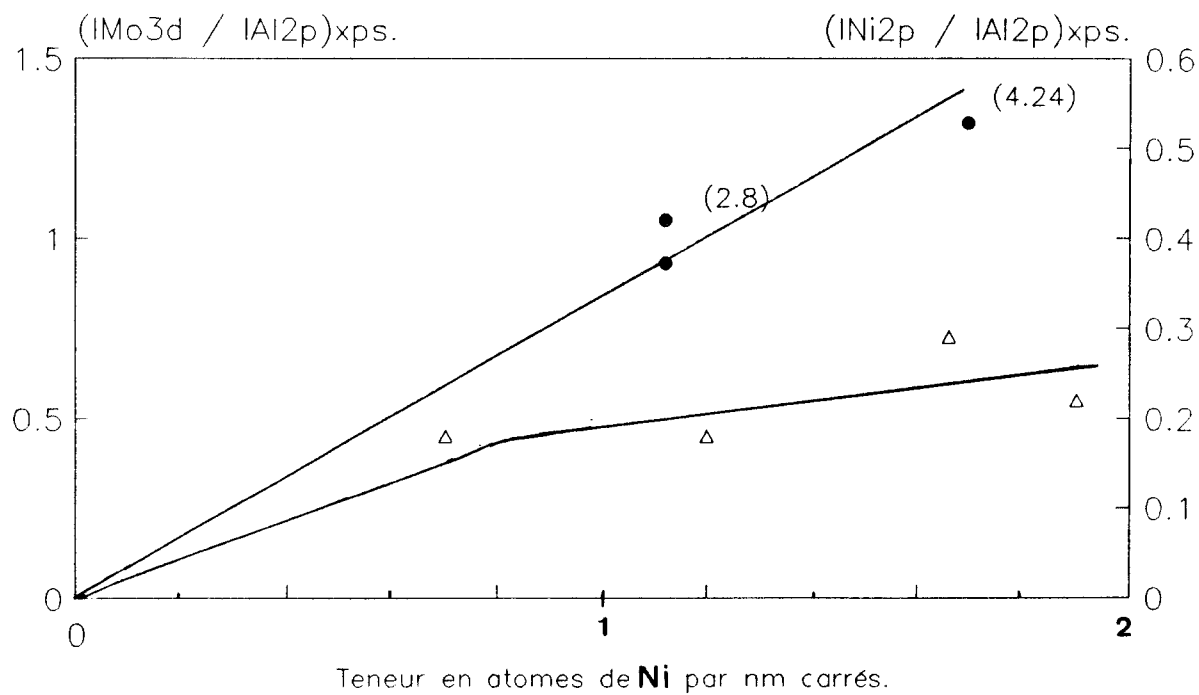
Tableau III-2: Rapports d'intensités XPS obtenus pour les différents catalyseurs NiMo supportés sur aluminaté de magnésium I et II.

ECHANTILLON	IMo3d/IA12p	INi2p/IA12p	IO1s/IA12p	IMg2p/IA12p
Mo/Mg(I) (2.8)*.	0.66	-	5.72	0.35
NiMo/Mg(I) (2.8; 0.3).	0.64	0.26	5.73	0.38
NiMo/Mg(II) (2.8; 0.2).	0.93	0.18	4.8	0.25
NiMo/Mg(II) (2.8; 0.3).	0.93	0.18	4.6	0.15
NiMo/Mg(II) (2.8; 0.4).	1.05	0.29	4.6	0.16
NiMo/Mg(II) (4.24; 0.3).	1.32	0.22	5.3	0.19

(*) les valeurs entre parenthèses sont respectivement les teneurs en Mo (en atomes.nm⁻²) et en Ni ($\alpha = \text{Ni} / [\text{Ni} + \text{Mo}]$).

A partir de ce tableau, nous constatons que le rapport (IMo3d / IA12p)xps en fonction de la teneur en Mo des échantillons NiMo montre (figure (5)), une bonne dispersion du Mo jusqu'à une teneur de 4.2 atomes.nm⁻², valeur correspondant à la limite de monocouche du Mo seul supporté sur MgAl₂O₄ (II); la dispersion est conservée lors de l'introduction du Ni.

Par contre, pour le rapport (INi2p3/2 / IA12p)xps en fonction de la teneur de Ni, la dispersion en surface ne peut être corrélée à la teneur en Ni, ce résultat nous conduit à envisager la possibilité d'un échange cationique du Mg avec le Ni en surface, compte tenu de ce que ces cations possèdent des rayons ioniques (tableau III-3) relativement proches d'après R.D Shannon et coll.(25):



• (IMo / IAl)xps. Δ (INi / IAl)xps.

les chiffres entre parenthèse correspondent aux teneurs en atomes de Mo par nanomètres carrés.

Figure III-5: Evolution des rapports d'intensités XPS (Ni/Al) et (Mo/Al) en fonction des teneurs respectives de Ni et de Mo des catalyseurs NiMo supportés sur aluminat de magnésium II.

Tableau III-3: Rayons ioniques (en Angströms) de quelques cations selon leur environnement.

$r \text{ Ni}^{2+} = 0.69$ $r \text{ Ni}^{3+} = 0.60$ $r \text{ Mg}^{2+} = 0.72$	en coordination VI
$r \text{ Mg}^{2+} = 0.49$	en coordination IV

2-2-2 - Nature des espèces supportées par LRS:

L'espèce détectée sur l'échantillon NiMo / MgAl₂O₄ (I) est de type monomère (915 et 323 cm⁻¹ à la figure 6) comme sur l'échantillon Mo seul, mais une raie supplémentaire à environ 1050 cm⁻¹ est détectée pour le NiMo, cette bande a été attribuée dans la littérature (26) à des espèces Mo 6+ (5c ou même 4c: c'est à dire 5 ou 4 fois coordonnés). Les insaturations de coordination apparaissent par déshydratation. Ceci semble indiquer que l'introduction du Ni favorise la déshydratation des espèces polymolybdates. De ce fait, nous avons étudié l'effet de l'irradiations Laser à des puissances élevées (jusqu'à 1000 mWatts). Les spectres LRS (figure (6)) montrent que l'espèce monomère initiale évolue en de nombreuses espèces intermédiaires (raies entre 950 à 1000 cm⁻¹); toutefois, le rapport d'intensité des bandes à 1050 cm⁻¹ et 920 cm⁻¹ n'évolue pas sensiblement lors de la déshydratation. Compte tenu de la puissance élevée nécessaire pour la déshydratation des espèces molybdates, on ne peut conclure à l'interaction du Ni avec celui-ci (pas d'effet favorisant). Par conséquent, la bande à 1050 cm⁻¹ ne peut être attribuée à des espèces polymolybdates déshydratées, elle proviendrait donc, de l'oxyde de nickel NiO (bande caractéristique à 1060 cm⁻¹ (23)). Par ailleurs, nous pouvons remarquer que le processus de déshydratation des espèces polymolybdates est réversible,

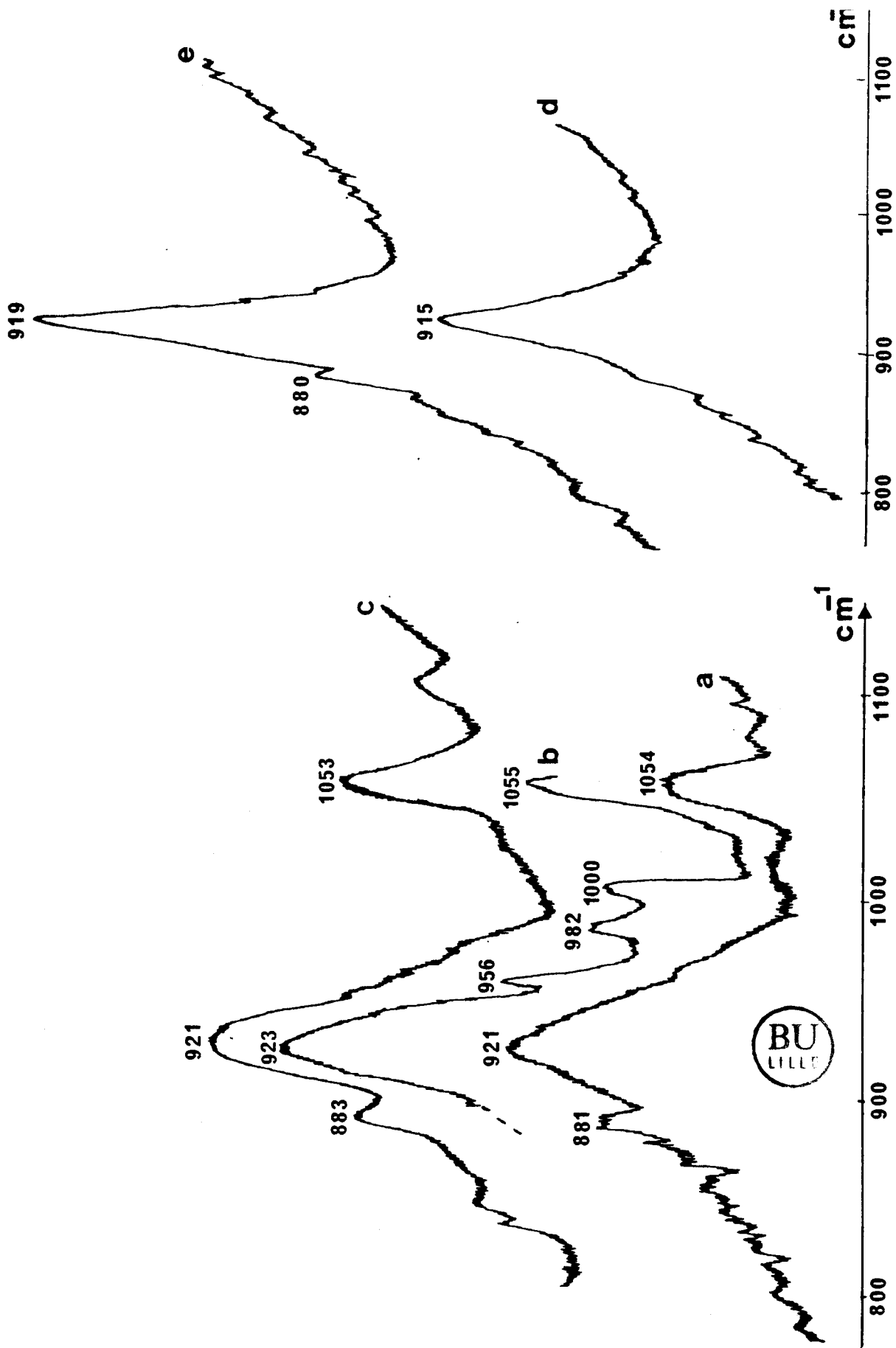


Figure III-6: Spectres LRS des échantillons Mo ($2.8 \text{ atomes.nm}^{-2}$) et NiMo ($\alpha = 0.3$) supportés sur aluminate de magnésium (I): effet de l'irradiation Laser. a) NiMo, $P_{\text{Laser}} = 100 \text{ mW}$. b) NiMo, $P_{\text{Laser}} = 1.2 \text{ W}$. c) NiMo, spectre de l'échantillon b) après un arrêt momentané du Laser, $P_{\text{Laser}} = 100 \text{ mW}$. d) Mo, $P_{\text{Laser}} = 100 \text{ mW}$. e) Mo, $P_{\text{Laser}} = 800 \text{ mW}$. (Résolution spectrale de 9 cm^{-1}).

puisqu'après un arrêt momentané de l'irradiation Laser on observe le spectre du précurseur hydraté).

L'étude de l'interaction du Ni avec le Mo sur les échantillons supportés sur $MgAl_2O_4$ (II) a porté sur les échantillons à deux teneurs en Ni ($\alpha = 0.3$ et 0.4) pour 2.8 atomes.nm⁻² de Mo et seule une teneur ($\alpha = 0.3$) pour 4.2 atomes Mo.nm⁻².

A ces teneurs, pour les échantillons ne contenant que du Mo, nous avons détecté une espèce polymolybdate.

Pour les échantillons contenant 2.8 atomes Mo.nm⁻²:

- quand $\alpha = 0.3$, la raie à 958 cm⁻¹ (figure (7,a)) caractérise une phase polymolybdate.

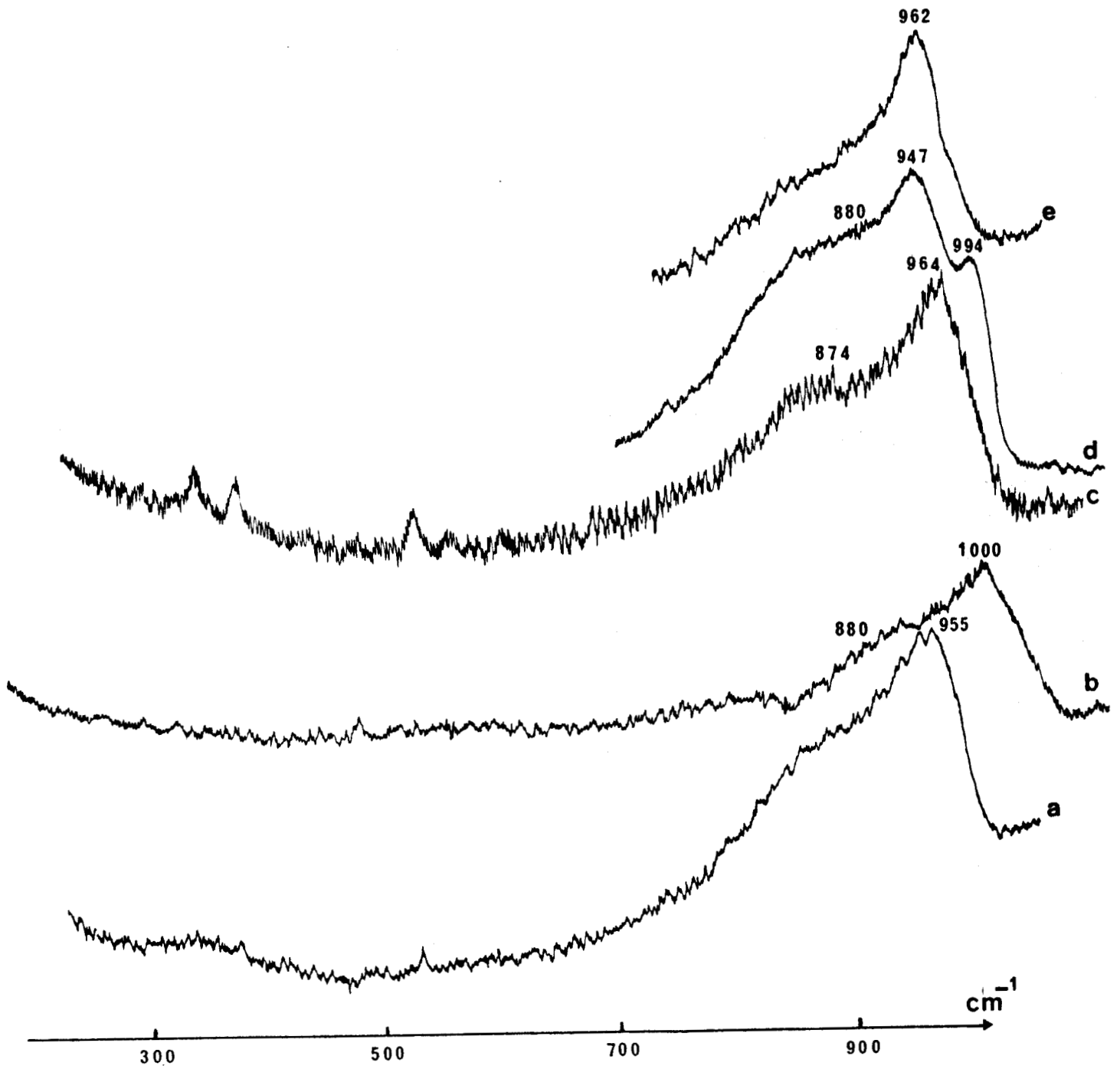
- quand $\alpha = 0.4$, on observe une bande large entre $900 - 1000$ cm⁻¹. Ce spectre caractérise la présence d'espèces intermédiaires en cours de déshydroxylation (figure 7,b), en dépit de la faible irradiation Laser.

Pour l'échantillon contenant 4.2 atomes de Mo par nm⁻² avec $\alpha = 0.3$: un épaulement intense à environ 870 cm⁻¹ (figure 7,c) semblable à celui observé pour les catalyseurs NiMo supportés sur alumine caractérise l'interaction du Ni avec la phase polymolybdate (à 964 cm⁻¹). Cette espèce se déshydroxyle lorsque la puissance du rayonnement Laser est augmentée de 100 à 800 mW (figure (7,d), ce phénomène est réversible, puisque le spectre du précurseur hydraté est obtenu à des puissances d'irradiation faibles (figure 7,e).

Nous observons que le Ni favorise la déshydratation des entités polymolybdates adsorbées, ce qui montre qu'il existe une forte interaction du promoteur avec cette phase.

Nous pouvons noter que les phases NiMo déposées sur les deux supports aluminates de magnésium, différent sensiblement par leur nature, en effet une forte interaction du Ni avec la phase polymolybdate est mise en évidence sur le support de type (II), alors que des espèces molybdates sans ou en faible interaction avec l'oxyde de Ni (NiO) sont caractérisés sur le support de type (I).

Figure III-7: Spectres LRS des échantillons NiMo supportés sur aluminate de magnésium (II): effet de la teneur en Ni et de l'irradiation Laser. a) NiMo 2.8 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.2$. b) NiMo avec 2.8 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.3$. c) NiMo avec 4.2 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.3$, P_{Laser} = 100 mW. d) NiMo avec 4.2 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.3$, P_{Laser} = 800 mW. e) NiMo avec 4.2 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.3$, Spectre de l'échantillon (d) après une interruption de l'irradiation Laser (1/2 heure), P_{Laser} = 100 mW. Résolution spectrale 9 cm⁻¹.



3 - NiMo supportés sur NiAl₂O₄:

L'étude des catalyseurs NiMo supportés sur aluminat de nickel (I et II) a porté sur les catalyseurs "optimisés"⁽¹⁾ correspondant à une teneur en Mo de 2.8 atomes.nm⁻², et une teneur en Ni équivalente à un rapport $\alpha = \text{Ni}/[\text{Ni} + \text{Mo}]$ égal à 0.3; cette dernière valeur est arbitraire compte tenu de la présence du Ni dans le support, dont le rôle n'a pas été précisément défini.

(1) La dénomination "optimisée" est d'origine industrielle, et s'applique à des teneurs particulières en Ni et Mo. Elle a été adoptée pour le catalyseur HR 346: NiMo / γ Al₂O₃ et extrapolée à d'autres supports dans le cadre de ce travail. La teneur en Mo de ce catalyseur est égale à environ au 2/3 de celle correspondant à la limite de recouvrement en monocouche précédemment déterminée. La teneur en Ni correspond à $a = \text{Ni} / \text{Ni} + \text{Mo} = 0.3$. Ces teneurs ont été adoptées à la suite de tests catalytiques d'hydrotraitement, en raison de performances optimales.

Les spectres LRS obtenus sont reportés à la figure (8). Nous constatons qu'à des puissances du rayonnement Laser élevées (de 800 à 1200 mW), la phase NiMo oxyde se déshydrate que le support soit de type (I) ou (II). En effet, la bande à 960 cm⁻¹ glisse à environ 1000 cm⁻¹. La présence de Ni facilite donc, la déshydratation des espèces supportées, ce résultat met en évidence sur ce support également l'existence d'une interaction entre le Ni et le Mo.

4 - NiMo supportés sur zircone pure ou modifiée:

4-1 - NiMo supportés sur ZrO₂:

4-1-1 - Résultats sur ZrO₂ (I):

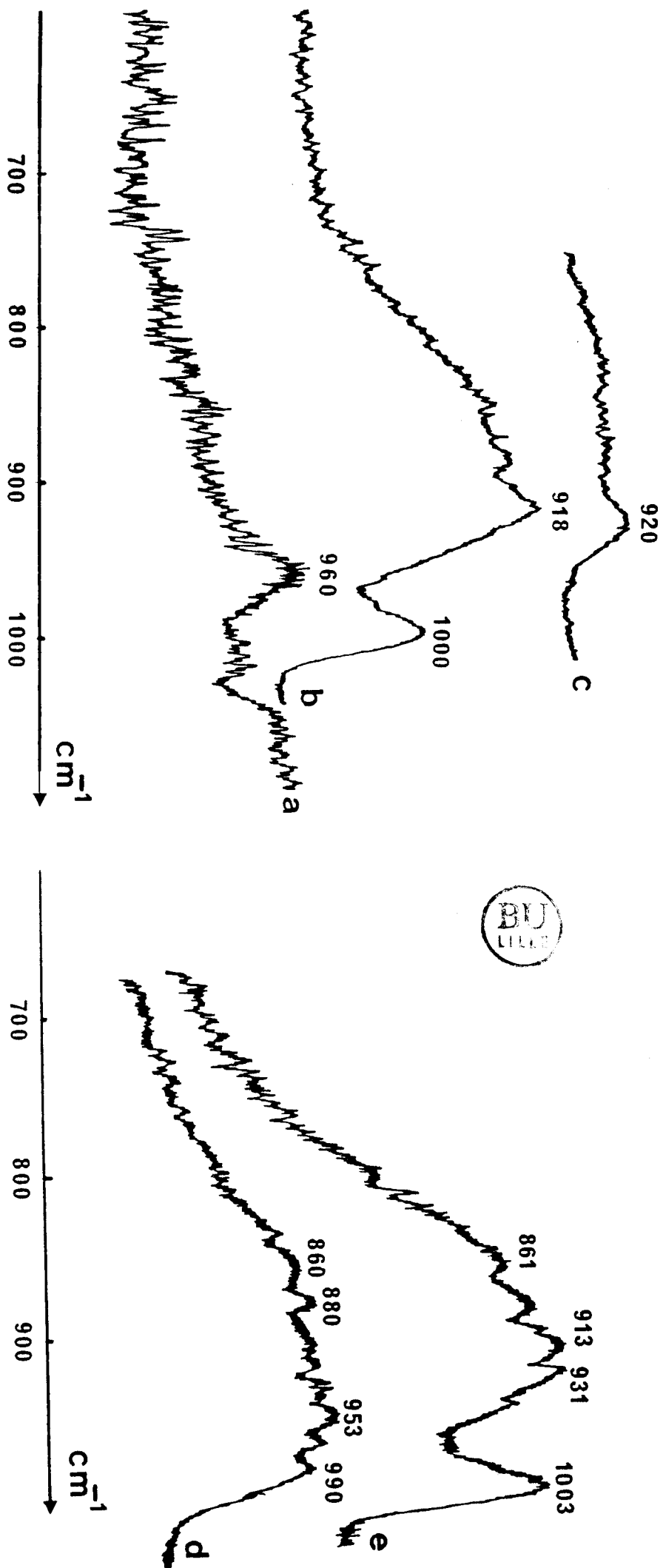


Figure III-8: Spectres des échantillons NiMo supportés sur aluminate de Nickel (I) et (II): étude comparative de la déshydroxylation sous irradiation Laser. Echantillons NiMo sur le support (I): a) NiMo (2.8 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.3$), P_{Laser} = 40 mW. b) NiMo (2.8 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.3$), P_{Laser} = 1.2 W. c) NiMo (2.8 atomes de Mo.nm⁻² et $\alpha = 0.3$), P_{Laser} = 100 mW. Echantillons sur le support (II): d) NiMo, P_{Laser} = 240 mW. e) NiMo, P_{Laser} = 800 mW. Résolution spectrale 9 cm^{-1} .

Nous rappelons au préalable les caractéristiques physico-chimiques et les résultats déjà établis sur ce support:

- Précurseur du support: acétate de zirconyle.
- Aire spécifique: $35 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. et volume poreux = $0.02 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.
- Variétés cristallines détectées par diffraction X et LRS: mélange de phases monoclinique et quadratique.
- Limite de recouvrement en monocouche du Mo par XPS: $3.6 \text{ atomes.nm}^{-2}$.

L'analyse LRS des échantillons NiMo n'a pas été possible en raison d'une fluorescence importante de ces échantillons, et seule une analyse XPS a été effectuée. Nous avons étudié les échantillons NiMo à teneur constante en Mo et α variable: la teneur en Mo choisie de $3.3 \text{ atomes.nm}^{-2}$ est légèrement inférieure à la limite de recouvrement en monocouche établie précédemment. Les différentes teneurs en Ni correspondent respectivement à: $\alpha = 0.15; 0.3 \text{ et } 0.4$.

On constate à la figure (9), une bonne dispersion du Ni en surface jusqu'à $\alpha = 0.4$ équivalent à une teneur de $1.5 \text{ atomes.nm}^{-2}$.

4-1-2 - Résultats sur ZrO_2 (II):

Nous rappelons également les caractéristiques physico-chimiques et les résultats antérieurs obtenus sur ce support:

- le précurseur de ce support: nitrate de zirconyle, et préparés par la méthode de Rinjten.
- Aire spécifique: $205 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et volume poreux = $0.03 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ avant la calcination, et de $190 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après l'imprégnation du Mo et calcination. Toutefois, la calcination du support seul (à 500°C) provoque une baisse importante de la surface spécifique ($153 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).
- Variété cristalline : quadratique (par RX).
- Nature des entités molybdéniques supportées: de type heptamère jusqu'à la teneur de $2.8 \text{ atomes.nm}^{-2}$.

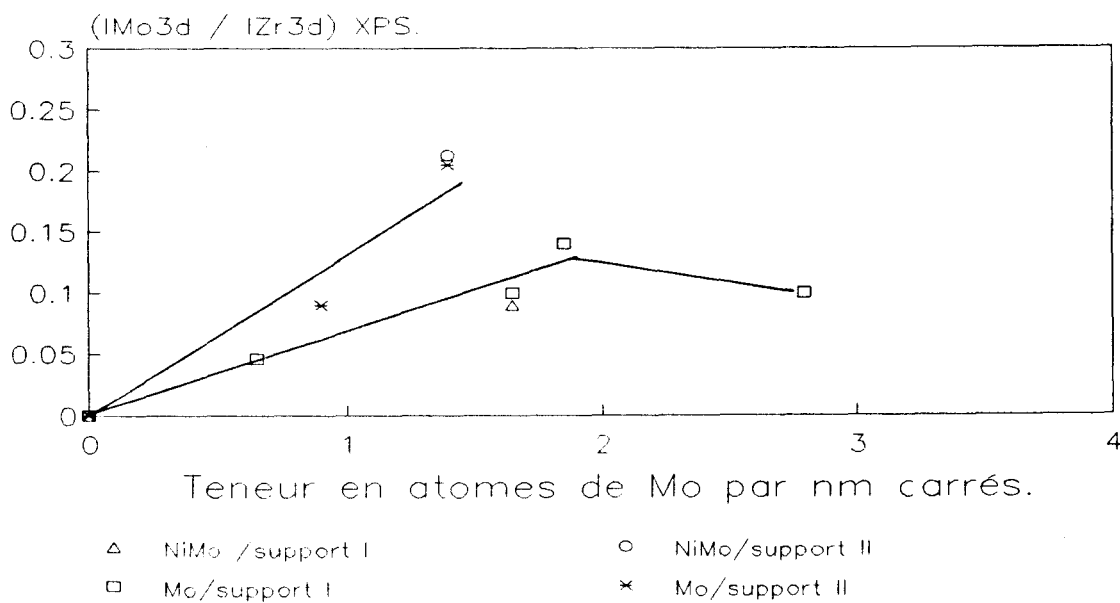
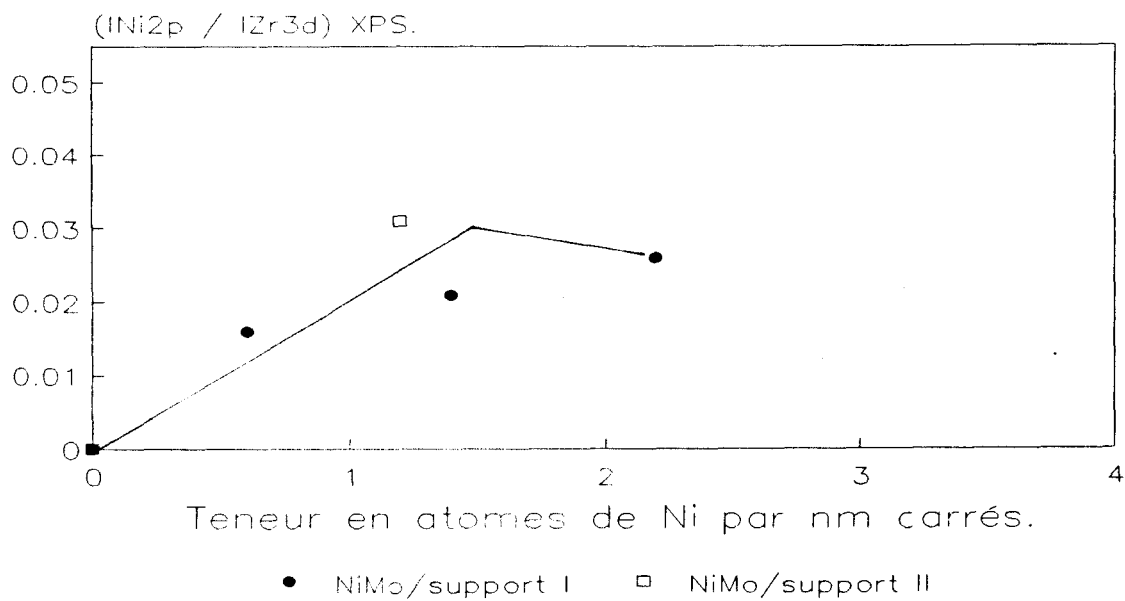


Figure III-9: Rapports d'intensités XPS (INi / I Zr) et (IMo / IZr) en fonction des teneurs respectives de Ni et de Mo par nanomètres carrés de support. Résultats comparatifs des catalyseurs NiMo et Mo supportés sur zircones.

L'échantillon que nous avons étudié contient $2.8 \text{ atomes.Mo.nm}^{-2}$ avec $\alpha = 0.3$. Le spectre LRS (figure 10) est semblable à celui obtenu pour l'échantillon Mo supporté et caractérise une phase polymolybdate (raie à 950 cm^{-1}). Cependant, l'augmentation du rapport des intensités des raies (I_{860} / I_{950}) caractérise l'interaction du Ni avec la phase polymolybdate (Mo-O-X avec X = Zr, Mo et Ni).

Le rapport d'intensité ($I_{Ni2p3/2} / I_{Zr3d}$)xps a été inséré dans la figure précédente relative aux NiMo supportés sur ZrO_2 (I): on constate que le Ni est bien dispersé en surface, le rapport (I_{Mo3d} / I_{Zr3d})xps correspondant au NiMo comparé à celui du Mo à la figure (9) montre que la bonne dispersion en surface du Mo est conservée lors de l'imprégnation du Ni.

Cependant, l'aire spécifique après imprégnation du Ni baisse de $189 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour le catalyseur ne contenant que du molybdène à $152 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La stabilisation texturale du support obtenue par l'adjonction du Mo au support, se détruit partiellement lors de l'ajout du Ni, cet effet provient probablement de la température de la calcination du catalyseur plus élevée (773 K) dans ce cas.

4-1-3 - Conclusions:

Nous avons établi dans ce travail, qu'une bonne dispersion du Ni en surface peut être réalisée aux teneurs étudiées (jusqu'à $1.5 \text{ atomes.nm}^{-2}$) sur le support I.

Pour l'échantillon étudié supporté sur ZrO_2 (II), une bonne dispersion du Ni et du Mo semble également se produire. L'espèce heptamère identifiée sur le Mo seul supporté se maintient après l'imprégnation du Ni, et le Ni paraît en interaction avec celle-ci. Cependant, les propriétés texturales de ce support ne sont pas stabilisées pour des traitements thermiques à des températures élevées.

4-2 - NiMo supportés sur $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$:

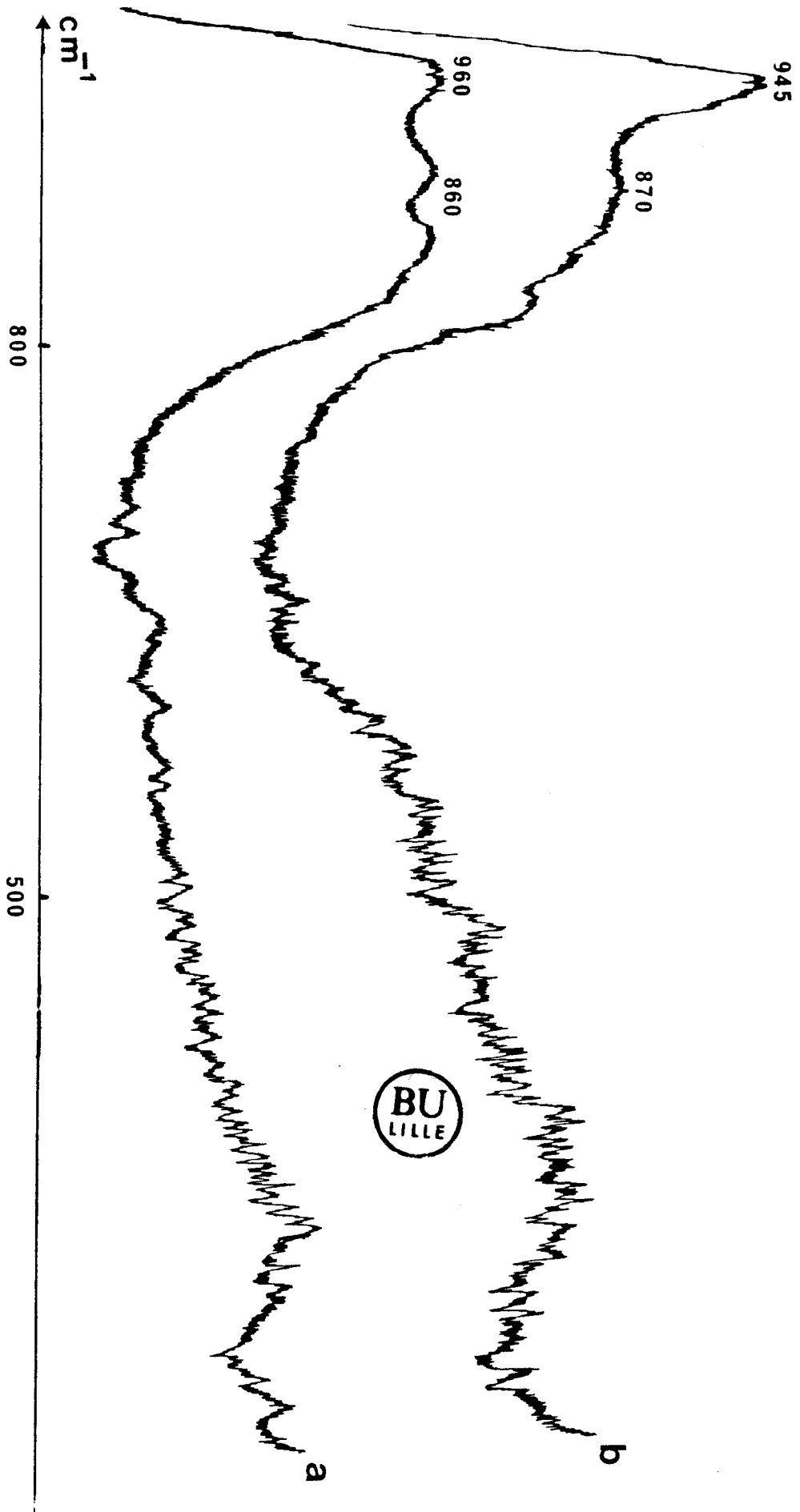


Figure III-10: Spectres IRS des échantillons Mo (2.8 atomes.nm⁻², spectre (b)) et NiMo supportés sur ZrO₂ (spectre (a)). Résolution spectrale 9 cm⁻¹.

L'étude des catalyseurs Mo supportés avait permis d'établir que la structure quadratique de ce support était stabilisée.

Le catalyseur NiMo équivalent à 2.8 atomes.nm⁻² et α égal à 0.3, analysé par LRS, montre (figure 11) que la structure quadratique est maintenue (raies caractéristiques à 640, 465 et 275 cm⁻¹) d'une part, et que l'espèce à base de Mo est de type heptamère (raie à 940 cm⁻¹) d'autre part.

Nous constatons cependant une légère variation du rapport d'intensité de la bande à 840 cm⁻¹ par rapport à de celle de la bande à 950 cm⁻¹ par comparaison avec le catalyseur Mo supporté. Cette observation relatée lors de l'imprégnation du Ni sur le support précédent résulte de l'interaction du Ni avec les phases oxomolybdates (vibrations d'élongation de type Mo-O-X (X = Mo, Zr et Ni)).

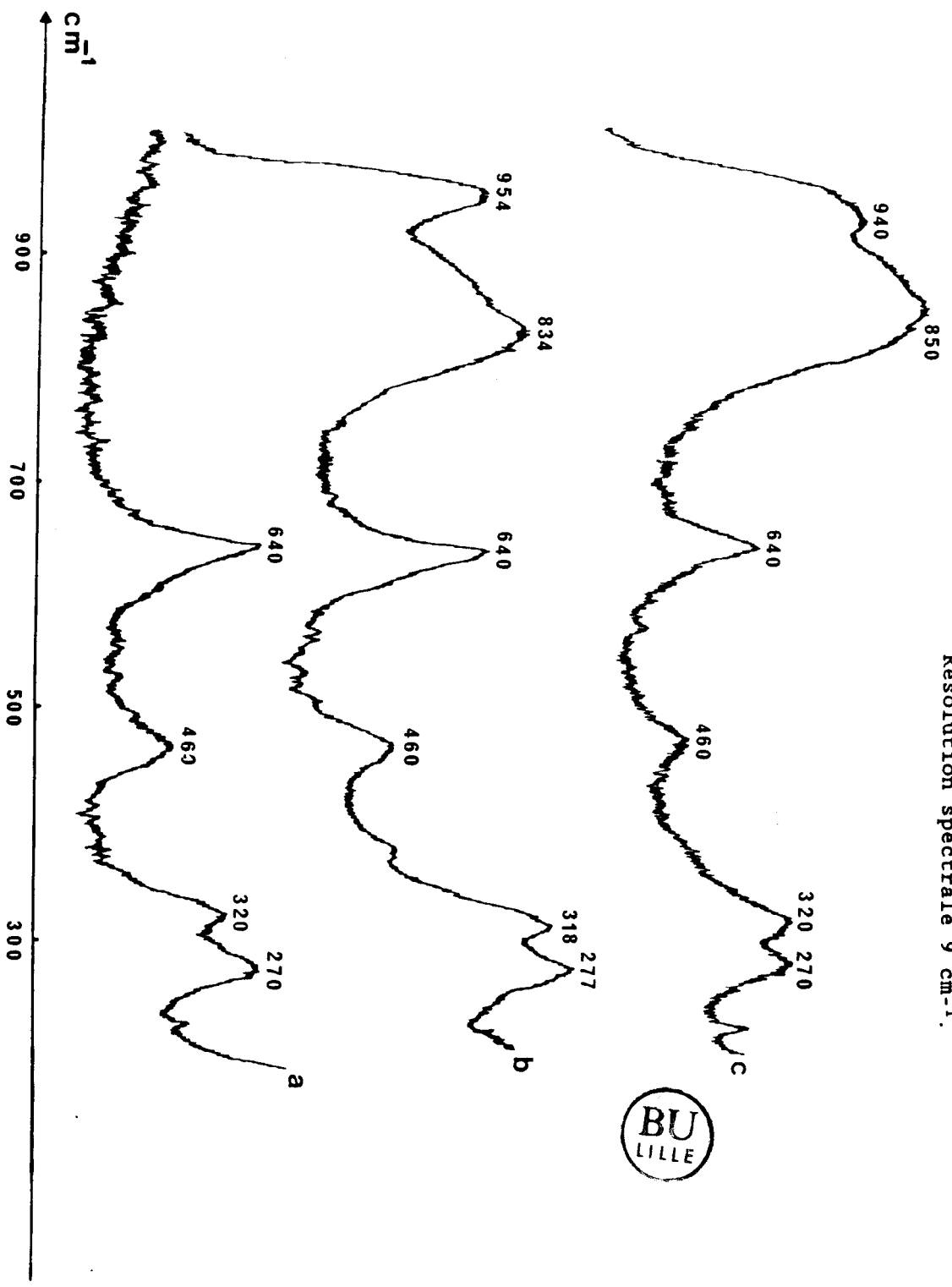
Enfin, lorsque nous comparons l'aire spécifique du NiMo (101 m².g⁻¹) à celle du catalyseur Mo supporté (112 m².g⁻¹), nous pouvons conclure à la stabilisation des propriétés texturales.

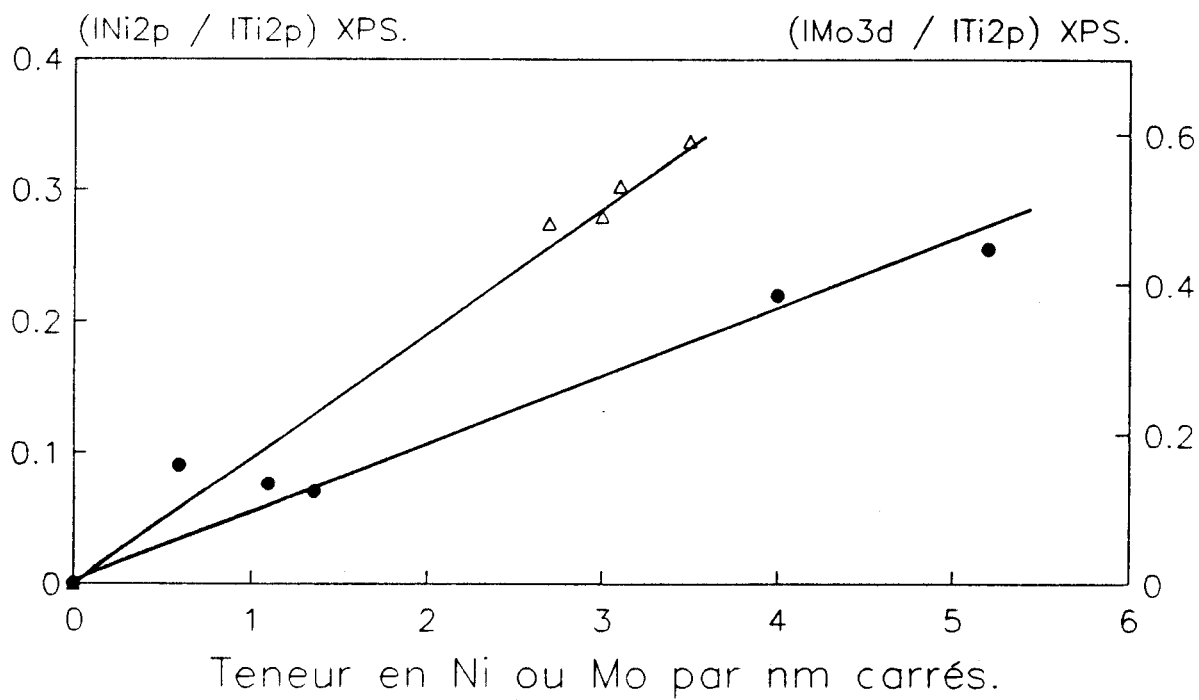
En conclusion, l'adjonction de l'oxyde d'yttrium dans la zircone a stabilisé les propriétés structurales (structure quadratique) et texturales. Les espèces à base de Mo supportées sont de type heptamère, et, après l'introduction du Ni à la teneur correspondant à α égal à 0.3, une interaction de celui-ci avec la phase polymolybdate a pu être établie.

5 - NiMo supportés sur TiO₂-ZrO₂:

Nous avons établi dans les chapitres I et II que la phase anatase est stabilisée pour les deux types de supports, que les espèces à base de Mo étaient de type monomère jusqu'à 1.8 atomes.nm⁻², et qu'ensuite un mélange d'espèces monomères et heptamères était caractérisé jusqu'à des teneurs de 3.9 atomes.nm⁻², teneur inférieure à la limite de recouvrement en monocouche.

Figure III-11: Comparaison des spectres IRS des échantillons supportés sur $ZrO_2-Y_2O_3$: a) support seul, b) Mo (2.8 atomes.nm⁻²) et c) NiMo ($\alpha = 0.3$). Résolution spectrale 9 cm⁻¹.





● (INi2p / ITi2p) XPS. △ (IMo3d / ITi2p) XPS.

Figure III-12: Rapports d'intensités XPS (INi / ITi) et (IMo / ITi) en fonction des teneurs respectives en Ni et en Mo des catalyseurs NiMo supportés sur oxyde de titane stabilisé par zircon.

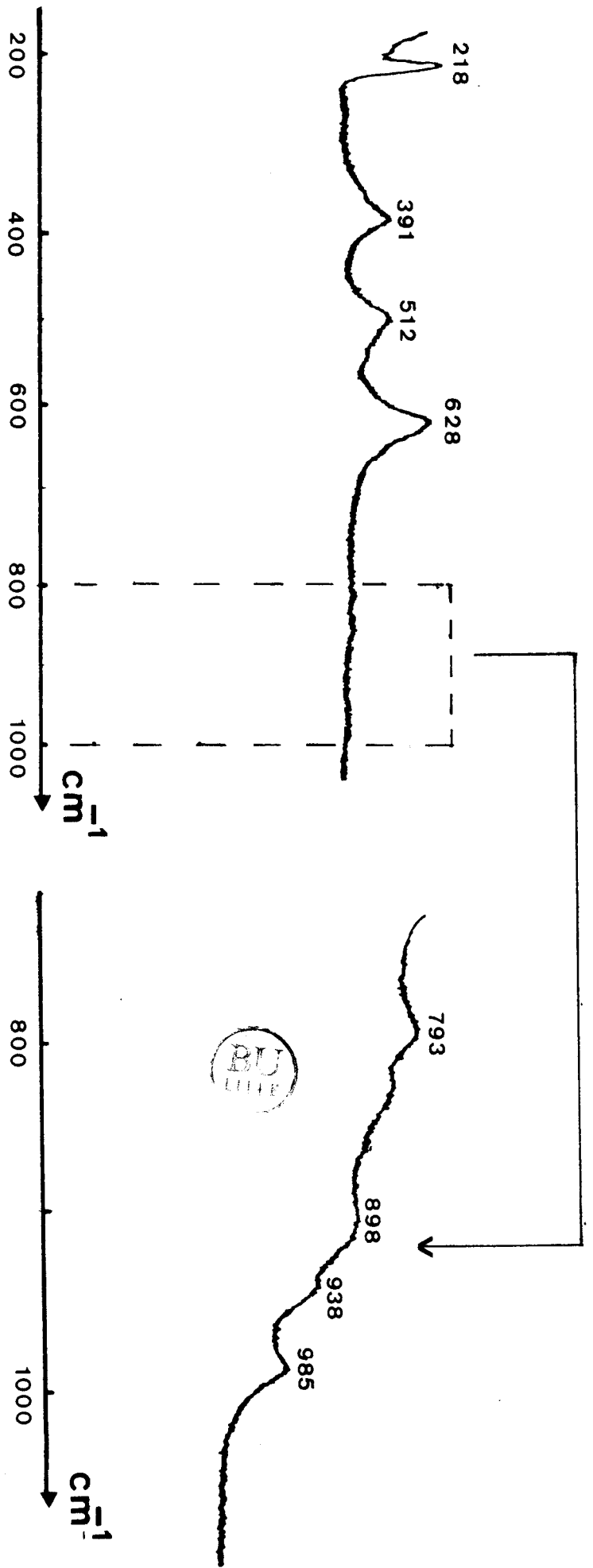


Figure III-13: Spectre IRS de l'échantillon NIMo supporté sur $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$
 (3.5 atomes de Mo. nm^{-2} , et $\alpha = 0.6$). Résolution spectrale 9 cm^{-1} .

L'analyse XPS des échantillons NiMo supportés montre (figure (12)) une bonne dispersion du Mo et du Ni jusqu'aux teneurs déposées les plus élevée (respectivement 3.5 atomes.nm⁻² et 5.2 atomes.nm⁻²).

Il n'a pas été possible d'analyser tous les échantillons NiMo par LRS, car une modification de ceux-ci se produisait sous le rayonnement Laser, même aux puissances très faibles. Le spectre observé à la figure (13) caractérise un mélange d'espèces monomère et heptamère (raies à 898 et 938 cm⁻¹), plus ou moins en cours de déshydratation (bande à 985 cm⁻¹). Mais ce phénomène ayant déjà été observé pour l'échantillon Mo seul supporté à des teneurs supérieures à 2.8 atomes.nm⁻², on ne peut conclure sur l'effet du Ni dans la déshydratation.

En conclusion après analyse des échantillons NiMo, on peut établir qu'une bonne dispersion du Mo et du Ni est obtenue en surface pour des teneurs atteignant respectivement 3.5 et 5.2 atomes.nm⁻², mais l'interaction du Ni avec le Mo n'a pas été mise en évidence.

CONCLUSIONS:

Nous avons montré lors de l'étude des systèmes promoteur - MgAl₂O₄, que pour les deux supports étudiés il se forme un aluminate de surface, mais des teneurs en Ni plus importantes sont nécessaires sur le support de plus faible aire spécifique. Par ailleurs, l'introduction du Ni sur le support (II) a induit des modifications structurales de ce dernier, en diminuant le taux d'inversion. Enfin, l'influence de la température de calcination a été établie: le spinelle de surface "NiAl₂O₄" est détecté après la température de 500°C, mais n'est toutefois plus observé aux températures supérieures (800°C).

L'étude des catalyseurs NiMo supportés a montré que sur les solides: zircone, aluminate de Ni et aluminate de Mg (II), la présence du

nickel favorise la déshydroxylation des phases oxométallates déjà présentes, nous permettant ainsi de dégager des similitudes avec les catalyseurs NiMo sur alumine.

REFERENCES:

- (1) R.O. Keeling, *J.Phys.Chem.*, 31, 279 (1959).
- (2) A. Wolberg, J.L. Ogilvie et J.F. Roth, *J.Catalysis.*, 19, 86 (1970).
- (3) H. Vinek, H. Noller, M. Ebel et K. Scharz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 734 (1977).
- (4) Thèse d'état, E. Payen, Lille (1983).
- (5) Thèse de docteur-ingénieur, P. Dufresne (1981), Lille.
- (6) A. Cimino, M. Lo Jacono et M. Schiavello, *J.Phys.Chem.*, 79, 243 (1979).
- (7) R.L. Chin et M. Hercules, *J.Catal.*, 74, 121 (1982).
- (8) K.S. Kim et N. Winograd, *Surf.Sci.*, 43, 625 (1974).
- (9) K.T. Ng et D.M. Hercules, *J.Phys.Chem.*, 47, 2208 (1976).
- (10) P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, *J.Phys.Chem.*, 85, 2344 (1981).
- (11) Thèse de docteur 3^{ième} cycle, L. Blanchard, (1984) Lille.
- (12) J.C. Védrine, G. Hollinger et T.M. Duc, *J.Phys.Chem.*, 82, 1515 (1978).
- (13) N.S. Mc Intyre et M.G. Cook, *Anal.Chem.*, 47, 2208 (1975).
- (14) P. Lorentz, J. Finster, G. Wendt, J.V. Salyn, E.K. Zumadilov et V.I. Nefdov, *J.Electron Spectrosc.*, 16, 267 (1979).
- (15) T.L. Barr, *J.Phys.Chem.*, 82, 1801 (1978).
- (16) K.T. Ng, D.M. Hercules, *J.Phys.Chem.*, 80, 2094 (1976).
- (17) T. Dinckinson, A.F. Povey et P.M.A. Sherwood, *J.Phys.Chem.Soc.F.I.*, 73, 327 (1977).
- (18) R.B. Shalvoy, P.J. Rencroft et B.H. Davis, *J.Catal.*, 56, 336 (1979).
- (19) J.K. Gimzewsky, B.D. Padalia et S. Afrossman, *J.Catal.*, 55, 250 (1978).
- (20) H. Vinek et M. Ebel, *Z. Phys. Chem. Neue. Folge.*, 99, 145, (1976).
- (21) G.E. Conner, *J.Vac.Sci.Technol.*, 15, 2 (1978).
- (22) Thèse de docteur-ingénieur, S. Kasztelan, Lille (1984).
- (23) C.H. Perry, E. Anastassakis et J. Sokoloff, *Indian J. Of Pure and Applied Physics*, 9, 930 (1971).

- (24)K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectrosc. of Inorganic and coordination compounds, J. Wiley & Sons Inc., 3ⁱème Edition, 244-246 (1978).
- (25)R.D. Shannon et C.T. Prewitt, Acta Cryst., B25, 925 (1969).
- (26)E. Payen, J. Grimblot et S. Kasztelan, J. Phys. Chem, 91, 6642-6648 (1987).

PARTIE SULFURE.

**CHAPITRE IV: NATURE DES DIFFERENTES ESPECES
DE Ni DANS LES CATALYSEURS MASSIQUES ET SUP-
PORTES SUR ALUMINE.**

CHAPITRE IV: NATURE DES DIFFERENTES ESPECES DE NI DANS LES CATALYSEURS NiMo
SULFURES MASSIQUES ET SUPPORTES SUR ALUMINE.

Pubication acceptée dans le "Journal Of physical Chemistry".

THE NATURE OF THE DIFFERENT Ni SPECIES IN SULFIDED BULK AND ALUMINA
SUPPORTED NiMo HYDROTREATING CATALYSTS.

S. Houssenbay 1, S. Kasztelan 2,*, H. Toulhoat 2, J.P. Bonnelle 1 and
J. Grimblot 1,*.

1_ Laboratoire de catalyse hétérogène et homogène - U.A CNRS 402
Université des Sciences et Techniques de Lille - Flandres - Artois.
59655 Villeneuve d'ascq, cedex, France

2_ Institut Français du Pétrole
B.P. 311, 92506 Rueil Malmaison, France.

*: Authors to whom correspondance should be addressed

ABSTRACT:

Bulk NiMo sulfides have been studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and compared to a sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. Several types of Ni species have been identified on both catalytic systems. A particular Ni species has been observed and assigned to Ni located at the edges of the MoS₂ slabs in a decoration position forming the so-called NiMoS phase. In bulk NiMo sulfides, Ion Scattering Spectroscopy (ISS) and XPS results show that for an atomic ratio Ni/(Ni+Mo) between 0.2 to 0.8, a particular surface composition exists resulting from the existence of a phase of composition Ni/(Ni+Mo) between 0.2 and 0.3 and identified as the "NiMoS" phase. A comparison with the Ni-W system shows that the Ni species in decoration position is present in both the Mo and W based catalysts and can be assumed to be responsible for the synergy effect observed in these catalysts. On alumina, existence of this NiMoS phase has been found dependent on the sulfidation temperature of the oxide precursor.

INTRODUCTION:

The promoter effect exerted by Cobalt or Nickel on the catalytic properties of $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrotreating catalysts is a fascinating effect, the explanation of which remains in part elusive. For these supported catalysts as well as for unsupported ones, a synergetic interaction between Mo and the promoter P has been found with a maximum for an atomic ratio $\alpha = \text{P}/(\text{P}+\text{Mo})$ of about 0.3 (1,2). So far the promoter Cobalt has been the most studied as CoMo catalysts are the most widely used for HDS catalysis. Different studies strongly support the existence of a Cobalt species forming a mixed sulfide phase (3), later so-called the "CoMoS phase", either in supported or bulk catalysts (4,5). It has been shown that the HDS activity is proportional to the concentration of this phase whereas Cobalt sulfide Co_9S_8 is poorly active (6).

More precisely, Cobalt has been found to interact specifically with the edges of the MoS_2 layers (7). This interaction is either called pseudo intercalation or decoration with a location of the promoter in octahedral environment at edge position. Indeed in the case of Cobalt, NMR studies are in favor of the existence of an octahedral Cobalt species (8). In addition this Cobalt species is in an electronically perturbed state as the Co 2p binding energy measured by XPS in the "CoMoS" phase is shifted to higher values by comparison with bulk Cobalt sulfide (9). This is indicative of an electron transfer from Cobalt to the MoS_2 slab.

This edge decoration by the promoter has been rationalized in a previous work from this laboratory by a "slab model" with the promoter located at the same position normally occupied by edge Molybdenum ions (10). This model demonstrated that the ratio $\alpha=0.3$ corresponds to an optimum size of the MoS_2 slab which can accommodate the maximum number of promoter ions giving the maximum ratio number of edge Mo/total number of Mo in the slab.

Other systems like CoW, NiMo, NiV catalysts are thought to be very similar to the CoMoS system, although their catalytic performances can be quite different mainly because of the intrinsic properties of the sulfides (11). Previous results on bulk NiW catalysts have shown that the Ni 2p photoelectron binding energy in a mixed "NiWS" phase is shifted in comparison to that found in Nickel sulfides (12). The effect was found more important than for Co (9) thus XPS appears to be a suitable technique to identify Ni species in the NiMoS phase.

In this work bulk NiMo sulfides have been studied by XPS and Ion Scattering Spectroscopy in order to identify the different types of Ni species and in particular the NiMoS phase. Then the presence of the NiMoS phase on alumina has been looked after by XPS and the effect of the sulfiding temperature on the existence of this species of catalytic importance has been investigated.

EXPERIMENTAL :

Catalyst preparation and sulfidation.

A set of mixed NiMo sulfides with atomic ratio $\alpha = \text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ ranging from 0 to 1 have been studied. They have been prepared by Paulus et al. (13) using a method of preparation (14) derived from the homogeneous sulfide precipitation (4). The characterization and catalytic testing of the samples have been reported by Gachet et al. (15) and Garreau et al. (16,17). The supported NiMo catalyst used is the industrial HR346 catalyst from PROCATALYSE containing 3 wt% NiO and 14 wt% MoO₃ on γ Alumina (240 m².g⁻¹). A 3 wt% Ni/ γ Al₂O₃ catalyst has also been prepared to be used as a reference sample. Sulfidation of the catalysts has been carried out by passing a gas mixture containing 10 %vol. H₂S in H₂ at 673K during 4h over the bulk sulfides and at temperatures ranging from 373K up to 1073K for the NiMo/ γ Al₂O₃ catalyst.

XPS measurements.

The sulfided samples were analyzed in an AEI ES 200B spectrometer equipped with an Al anode (300 W, 1486.6eV). A glove box attached to the spectrometer allows to manipulate the samples without contact to air. The reactor containing the sulfided samples kept under the sulfiding mixture is open in the glove box. Then the powder is pressed on an indium foil mounted on the sample probe which can be introduced directly into the spectrometer.

To compare binding energies (BE) of the various elements present in both bulk and supported catalysts, we have chosen to use the S 2p peak of the S²⁻ species at 161.9 eV as a reference level. In addition, to avoid calibration problem, we also used the binding energy difference

$$\Delta E = BE(\text{Ni } 2p_{3/2}) - BE(\text{Mo } 3d_{5/2}).$$

The determination of the XPS integrated intensity ratio in the case of sulfided NiMo catalysts is delicate for both Mo and Ni. In the case of Mo it is necessary to subtract the S 2s peak area from the total measured area as the Mo 3d_{5/2} peak partly overlaps the S 2s component. This is achieved by calculating the ratio S 2s/S 2p on samples without molybdenum, i.e., for example, on the sulfided Ni/ γ -Al₂O₃ sample. This ratio has been found equal to 0.67. The same value was found by OKAMOTO et al. (18) but is slightly lower than the value calculated from SCOFIELD's cross section tables i.e. 0.85 (19). Then from the S 2p peak area the S 2s peak area is obtained and subtracted from the total area giving the Mo 3d area.

On the supported catalysts both the Mo 3d and Ni 2p peaks contain different species. In the case of Nickel both oxide and sulfide are present.

To calculate the extent of Nickel sulfidation τ_1 , the following procedure has been used: From the Ni $2p_{3/2}$ spectra of various fully sulfided bulk Nickel sulfides (no surface oxidation was detected) the ratio of the area of half of the main peak on the low B.E side of the spectra over the total area were calculated and found to give quite reproductively an average value of 0.29. Then on the Ni $2p_{3/2}$ spectra of a not completely sulfided catalyst containing two peaks, one for the oxide and one for the sulfide, the total area A_t is measured and the half of the main Ni $2p_{3/2}$ peak on the low BE side is assumed to be only a contribution of sulfide species and is integrated giving the area A. The extent of sulfidation of Ni is then :

$$\tau_1 = A / (0.29 \times A_t)$$

In the case of Mo, different oxidation states are contained in the whole Mo 3d area calculated as mentionned above. To calculate the extent of Mo sulfidation τ_2 , subtraction of the Mo^{6+} contribution from the whole Mo 3d peak has been performed to get the contribution of reduced Mo ions. The Mo^{6+} peak is estimated from the half of the Mo $3d_{5/2}$ peak belonging to the Mo^{6+} peak multiplied by 3 assuming a ratio of the Mo $3d_{3/2}$ and Mo $3d_{5/2}$ peak equal to 1.5.

ISS measurements.

The bulk NiMo sulfides, finely ground in a mortar, were manually pressed on an indium foil and therefore exposed to air. The sample holder was then introduced into the preparation chamber of a LEYBOLD HERAEUS LHS-10 spectrometer, outgassed at room temperature for several hours and then transferred to the analysis chamber (base pressure 5×10^{-11} torr). The ISS measurements were performed when the residual pressure in that chamber was less than $5 \cdot 10^{-9}$ torr. $^4\text{He}^+$ ions with varying incident energy were used. A surface area of 4 mm^2 (2x2) was rastered and the ion density was estimated at $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for an emission current of 1mA at 500eV. Several spectra have been recorded successively at different incident ion energies in the order: 4 spectra at 500eV, one at 1000eV, one at 500eV and one at 2000eV. The above conditions have been chosen to be the less destructive as possible. The broad band of secondary ions and inelastic scattering was attenuated by using a flood electron beam.

RESULTS AND DISCUSSION:

Bulk NiMo sulfides.

The set of mixed sulfides $\text{Ni}_\alpha\text{Mo}_{(1-\alpha)}\text{S}_\alpha$ with α varying from 0 to 1 has been analysed by both XPS and ISS. In Figure 1a the variation of the XPS Ni $2p_{3/2}$ binding energy (BE) and full width at half maximum (FWHM) of the main peak are reported versus α .

In this series of mixed sulfides changes in the Ni $2p_{3/2}$ peak BE are observed whereas the Mo $3d_{5/2}$ peak BE is constant at 229.1eV as found in MoS_2 . For α up to 0.3, the Ni $2p_{3/2}$ BE is constant at 854.2 ± 0.2 eV. In this domain the FWHM of the Ni $2p_{3/2}$ main peak is constant at 2.0 ± 0.2 eV. When α increases from 0.3 to 0.8, slight modifications are detected. The Ni $2p_{3/2}$ apparent BE decreases to about 854eV whereas the FWHM increases from 2.0 to 2.5eV. For $\alpha=0.8$ and 0.95 the BE decreases to 853.3eV and a simultaneous large increase of the FWHM value (3.4eV) occurs. Then when $\alpha=1$ the characteristic value of bulk Nickel sulfide (symbolized as Ni-B) is found with BE=853.3eV, $\Delta E=624.2$ eV and FWHM=1.9eV. The small FWHM is characteristic of a single species and therefore the large increase of the FWHM observed between $\alpha=0.3$ and 0.95 clearly indicates the superposition of two Ni species. In addition of the bulk Ni species identified above, another Ni species with BE=854.4eV, $\Delta E=625$ eV and FWHM=1.9eV can be found almost pure for samples with $\alpha < 0.3$. This species can be postulated to be Nickel in interaction with MoS_2 i.e. Ni in decoration position symbolized hereafter by Ni-D.

In Figure 1b are reported the surface Ni/(Ni+Mo) ratio calculated from XPS Ni $2p_{3/2}$ and Mo 3d peak integrated intensities as a function of the bulk stoichiometry α . Once again, three domains are clearly evidenced: when the bulk composition is lower than 0.3, the XPS surface stoichiometry values are close to the straight line of slope 1 which indicates a homogenous composition within the analyzed depth.

Then, in the domain between $\alpha=0.3$ to 0.8 , the relative saturation of the Nickel intensity indicates a Nickel depletion from the surface relatively to the bulk composition. Finally, the third part is found for $\alpha>0.8$ for which surface composition approaches the bulk value.

The ISS spectra of the most significant solids are reported in Figure 2 for three incident energies of the $^4\text{He}^+$ ion. The use of different energies have been found necessary in view of the different sensitivities of each element in order to find the ion energy giving the better resolution between the elements, in particular to separate correctly the contributions of Nickel and Molybdenum (20). In Figure 2, it is clear that a 500 eV incident energy is the best choice for distinguishing Mo and Ni distinctly for samples with $\alpha>0.3$. Whereas the resolution is not good enough to separate the Ni and Mo peaks for samples with $\alpha<0.3$. The oxygen peak detected in these samples is assumed to be mainly surface contamination due to transfer in air of the sample before introduction in the ISS spectrometer.

In Figure 3 are reported the most significant ISS ratio Ni/Mo and Ni/S obtained at 500 eV. Almost constant values are observed for both curves for $0.3<\alpha<0.8$. This shows that a constant Ni-Mo-S composition exists on the surface. For $\alpha>0.8$ a large increase of the Ni signal suggests that the Nickel sulfide surface begins to be exposed to the incident ion beam.

Clearly, these ISS results complement the XPS informations. In the intermediate α region (0.3 to 0.8) there exists a NiMoS surface phase of constant composition which can be expected to be close to the lower limit i.e. 0.3 or less. For $\alpha > 0.8$ formation of bulk Nickel sulfide is evidenced.

X-Ray diffraction measurements on the series $Ni_{\alpha}Mo_{(1-\alpha)}S_x$ have been previously reported (16,17). They showed a monophasic system for α lower than 0.25 with the characteristic MoS_2 . When α increases, it has been shown that the system becomes polyphasic with many identified Nickel sulfides appearing such as NiS_2 , NiS (hexagonal and rhomboedrical structure), Ni_7S_6 and Ni_3S_2 . All these structural results, associated with the evolution presented in Figure 2a and 2b clearly indicate that the Ni-Mo-S system can be depicted in three domains. In the low α domain ($\alpha < 0.3$), MoS_2 is "edge decorated" by the Nickel species. The high level of dispersion of Nickel prevents to detect a definite Nickel sulfide structure and the surface composition is close of the bulk composition. In the intermediate domain $0.3 < \alpha < 0.8$, bulk Nickel sulfides are formed. In addition, as the ISS measurements (Figure 3) are indicative of a constant surface composition, it can be suggested that the bulk nickel sulfides are the support of the NiMoS phase. As the Nickel content increases, the number and/or the size of the Nickel sulfide particles increases so that the decorated MoS_2 phase become less stacked until all the MoS_2 phase is supported as small patches on the Nickel sulfide cristallites i.e. at the limit $\alpha = 0.8$ (17).

This description is clearly in accordance with the HREM results reported by Sanders et al. (21,22). In addition it is exactly similar to the NiWS mixed sulfides described by Blanchard et al. (12,23).

Comparison of Ni species in bulk and supported sulfided NiMo catalysts.

In Figure 4 are reported the Ni $2p_{3/2}$ spectra of two selected bulk sulfides namely those containing the previously well defined Ni species: the Ni bulk sulfide Ni-B (spectra 4a) and the Ni-D in $Ni_{0.1}Mo_{0.9}S_x$ (spectra 4b).

Clearly the BE (853.4 eV) and FWHM (1.8 eV) are characteristic of bulk sulfide species. The spectra of the HR346 catalyst in the oxide and sulfide forms are also reported in Figure 4d,e. The oxide Ni species is typical of an aluminate Nickel species with BE at 856eV. Upon sulfiding at mild temperature easy distinction can be made between the oxide and sulfide peak. However this later has a BE different from the supported Nickel sulfide or bulk sulfide but close to the $Ni_{0.1}Mo_{0.9}S_x$ sample.

Thus in presence of Mo the same differentiation of sulfided Ni species occurs in bulk and supported samples. This differentiation can be attributed to the creation of a mixed NiMo phase on the support containing the Ni-D species.

In table 1 a summary of the typical Ni $2p_{3/2}$ BE value of different species identified in this work and in the literature is reported. This table clearly illustrates the interest of using XPS to identify Nickel species. Of particular interest in this table is to show that NiMo and NiW catalysts whether bulk or supported contain the Ni-D species. It is worth mentioning that XPS allowed also to distinguish between bulk Cobalt sulfide and Cobalt in the CoMoS phase (4). This clearly suggests that the similar MoS₂ or WS₂ structures have the same ability to accommodate promoter ions at a particular position. Of interest also is the difference of the $2p_{3/2}$ B.E line of the promoter in decoration position relatively to the bulk sulfide: 0.6eV in NiMo, 0.9eV in NiW and 0.6 in CoMo. The noticeable shift between Ni-D and Ni-B seems to have principally its origin in a charge transfer from Ni to MoS₂ or WS₂ which renders Ni (20) species more positive than in the bulk Ni sulfide. Such a view is in agreement with theoretical predictions of the Ni promoter effects in those systems (24).

The small B.E difference detected when Ni interacts with MoS₂ or WS₂ may be due to different magnitudes of the electronic transfers between Ni and the sulfided phase or to different relaxation energies in the two systems.

XPS characterization of the supported NiMo catalyst after sulfidation.

The NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst has been sulfided at different temperatures in order to elucidate the generation of the mixed phase from the supported oxidic precursor. As surface oxidation affects peak position, experiments have been conducted with care to avoid any contact with air. In Figure 5 are reported four XPS parameters which are indicative of the surface evolution of the catalyst upon sulfidation at various temperatures. Ni 2p_{3/2} B.E are reported in Figure 5a. For low temperatures of sulfidation (T<470K), there is a transformation of the Nickel species with an initial BE at 856.2eV characteristic of Nickel aluminate (25) to reach a BE value of 853.6eV which corresponds to a Ni-B species. Between 470 and 770K, the Ni 2p_{3/2} BE values are found constant at 854.1eV ($\Delta E = 625$ eV) indicating the formation of Ni-D species. A further increase of the sulfidation temperature (T>770 K) modifies again the Ni 2p_{3/2} BE which reach 853.6eV i.e. the state of Ni-B species.

The integrated intensity ratio Mo 3d/Al 2p variation is reported in Figure 5b. At 470K a decrease is observed, then a plateau appears for temperatures between 470 to 770K. At higher temperature this ratio slightly increases again. In Figure 5c, it can be observed that the S 2p relative intensity increases sharply up to about 470K. On the other hand the Ni 2p intensity remains rather constant up to 770K and slowly decreases for temperatures higher than 770K.

From the XPS spectra it is possible to estimate the extent of Ni or Mo sulfidation which are reported in figure 6 as a function of the sulfiding temperature.

Clearly it appears that Ni is more easily sulfided than Mo. At 570K, the Nickel sulfidation is complete whereas, even at 770K, only 90% of Molybdenum is sulfided. Schematically, three domains (Figure 5) can be evidenced when comparing all these evolutions when the sulfidation temperature of the HR346 catalyst increases.

The preceding classification of Nickel species allows to identify the Nickel species in the NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. Strikingly the Ni-D does not appear at the lowest sulfiding temperature we used, but Ni-B is rather formed (Figure 5a). This is consistent with observations obtained by Laser Raman Spectroscopy on the NiMo/ γ -Al₂O₃ system for which bulk Ni sulfide was also identified at low sulfiding temperature (26). This results likely from the easier sulfidation of the supported Nickel oxide species whereas MoS₂ and WS₂ are not available yet for being decorated to form the typical NiMo(W)S phase. This phase appears only after a sulfiding temperature higher than 470K. For a temperature of sulfidation higher than 770K the Ni-D species disappears as a result of segregation of bulk Nickel species. The XPS intensity ratio of the Ni 2p_{3/2}/Al 2p peaks then slowly decreases.

The evolution of the XPS intensity ratio Mo 3d/Al 2p ratio increasing the sulfiding temperature reveals the formation of MoS₂ starting at about 470K in a form less dispersed than the oxo-molybdate precursor. The small tendency of Molybdenum sulfide redispersion in the third domain (figure 5c) can be compared to the similar behaviour observed in the CoMoS system (between 975 and 1075K) where the Molybdenum sulfide crystallites become larger and better ordered (27). This phenomenon is explained by a growth of MoS₂ crystallites parallel to the basal plane. Subsequently Cobalt located at the MoS₂ edges in a CoMoS phase will tend to segregate from this phase and form bulk Co₃S₃ (28).

The constant Ni 2p_{3/2} binding energy in domain 2 of Figure 5 indicates the optimal sulfiding temperature range for NiMoS phase formation i.e. 473-773K for the sulfiding condition used. The evolution of the sulfidation extent shows a maximum sulfidation of the two metals at about 673K (Figure 6). It is interesting to note that hydrotreating catalysts are usually sulfided in such conditions leading to the presence of the "NiMoS" phase with Nickel in decoration of MoS₂ particles.

CONCLUSION:

Nickel is a XPS - sensitive ion for the identification of the promoter state in both alumina - supported and unsupported sulfided Ni-Mo catalysts. This NiMo interaction leads to particular phase $Ni_{\alpha}Mo_{(1-\alpha)}S_x$ with $\alpha=0.2-0.3$ which can be found at the surface of the bulk NiMo sulfides and at the optimum composition of a supported catalyst. In such a phase the Ni $2p_{3/2}$ core level is modified by a different structural environment and by an electron transfer to the MoS_2 or WS_2 slab. This behavior has been found similar to the CoMo system. The formation of the NiMoS phase on the surface of the alumina support has been found dependent on the temperature of sulfidation. At low temperature no NiMoS phase is formed until the MoS_2 particles are formed and at temperature higher than 773K the Ni in decoration tends to segregate into Ni sulfide particles.

TABLE 1 : XPS Binding Energy of the Ni $2p_{3/2}$ level in bulk and alumina supported sulfides and reference compounds.

Sample	Ni $2p_{3/2}$ BE (eV)	FWHM (eV)	Ref.
Ni metal	852.8	...	(29)
Ni ₃ S ₂	853.0	...	(29)
NiS	853.3	...	(30)
NiS _x	853.4	1.9	(23,12), this work
Ni/Al ₂ O ₃ (sulfided)	853.6	...	this work
Ni _{0.1} W _{0.9} S	854.7	1.9	(23,12)
Ni _{0.1} Mo _{0.9} S	854.2	1.8	this work
NiW/Al ₂ O ₃ (sulfided)	854.4	2.5	(23,12)
NiMo/Al ₂ O ₃ (sulfided)	854.2	3.1	this work

FIGURE CAPTION :

Figure 1

XPS characterization of the bulk NiMo sulfides. Variations of (a) the Ni $2p_{3/2}$ binding energy and FWHM (b) the XPS surface concentrations versus the Nickel content of the mixed sulfides.

Figure 2

Ion Scattering Spectra of the bulk NiMo sulfides at different energies of the incident $^4\text{He}^+$ beam : 500 eV, 1000 eV and 2000 V. α represents the Nickel composition of the mixed sulfides.

Figure 3

Intensity ratio Ni/S and Ni/Mo obtained from the ISS spectra taken at 500 eV versus the composition of the Mixed NiMo sulfides.

Figure 4

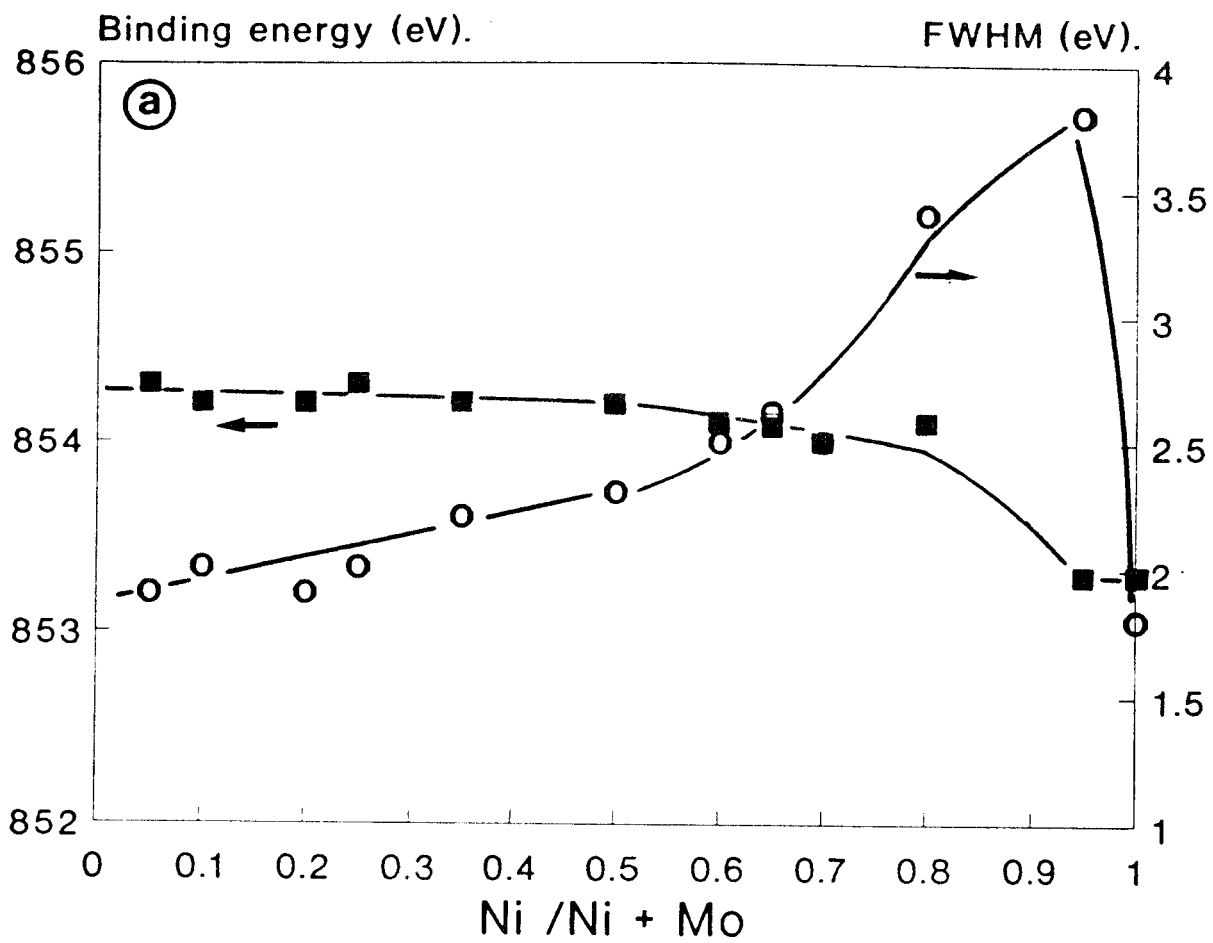
Ni $2p_{3/2}$ XPS spectra of selected bulk NiMo sulfides and alumina supported NiMo catalysts. a) NiS $_2$, b) Ni $_{0,1}$ Mo $_{0,9}$ S $_{x1}$ c) sulfided NiMo/Al $_2$ O $_3$ (770K) d) sulfided NiMo/Al $_2$ O $_3$ (470K) e) oxidic NiMo/Al $_2$ O $_3$.

Figure 5

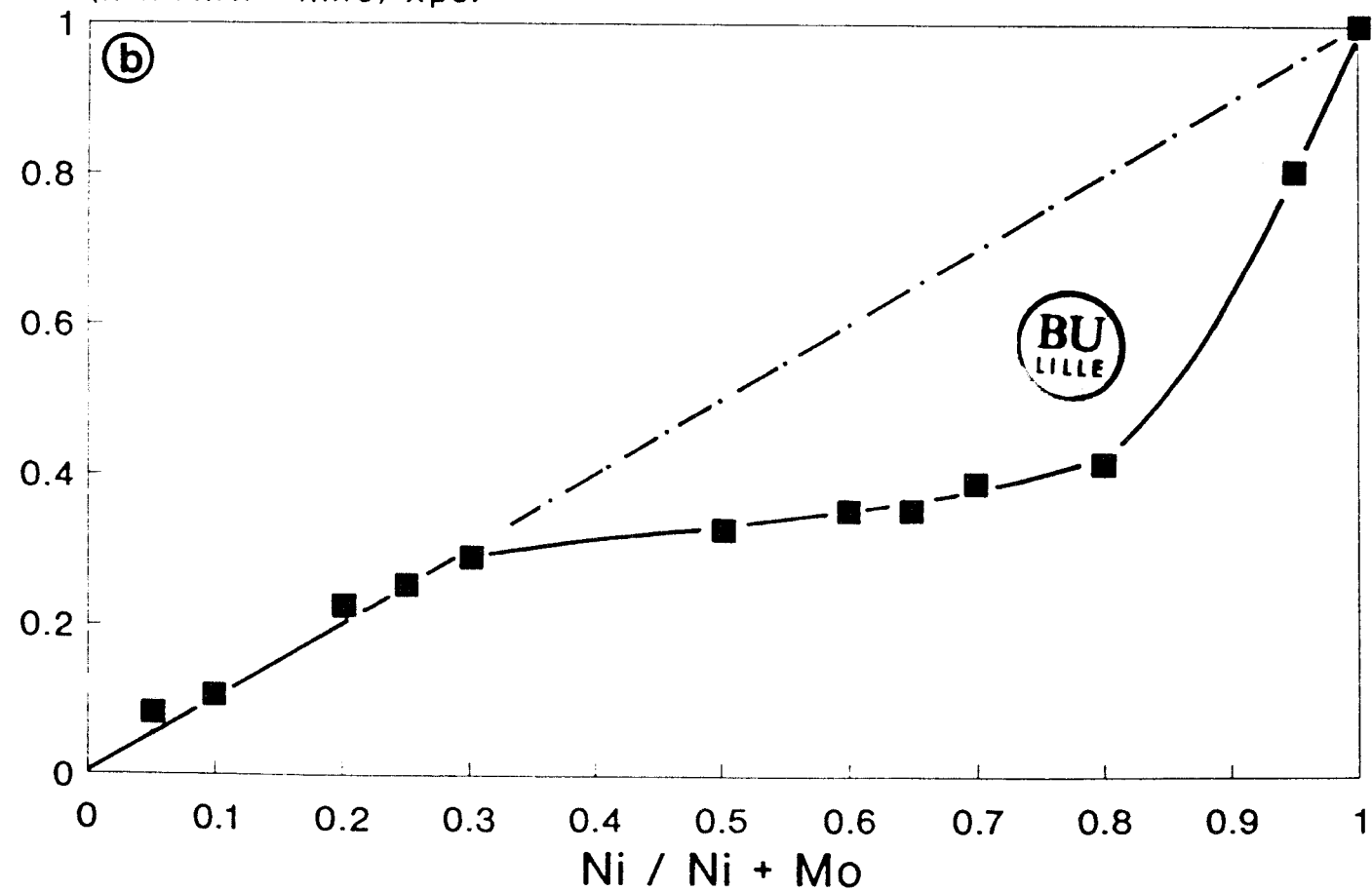
Evolution of the XPS parameters as a function of the temperature of sulfidation of the alumina supported NiMo catalyst : a) Ni $2p_{3/2}$ BE b) Mo3d/Al2p intensity ratio c) S2p/Al2p intensity ratio d) Ni $2p_{3/2}$ /Al2p intensity ratio.

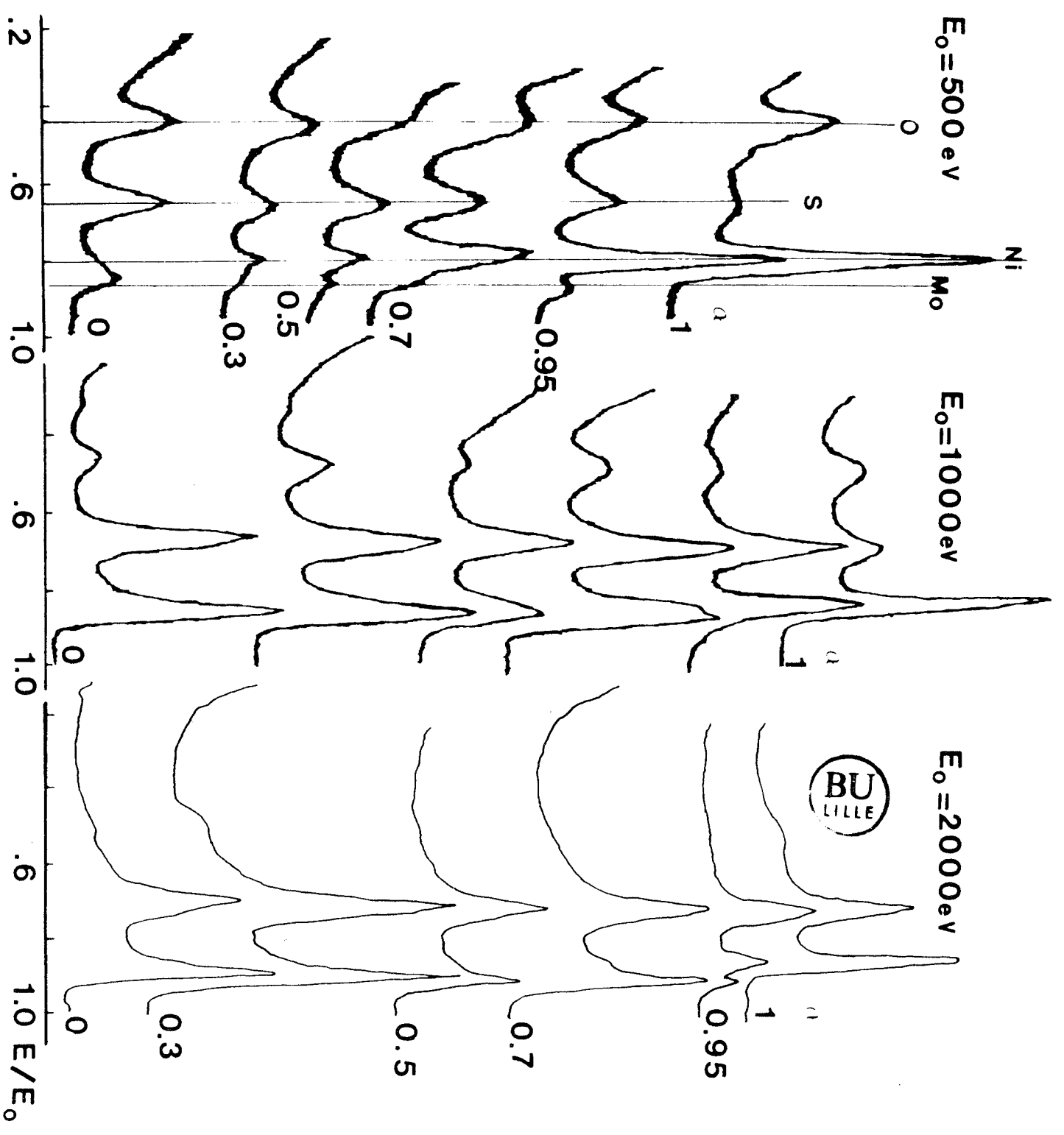
Figure 6

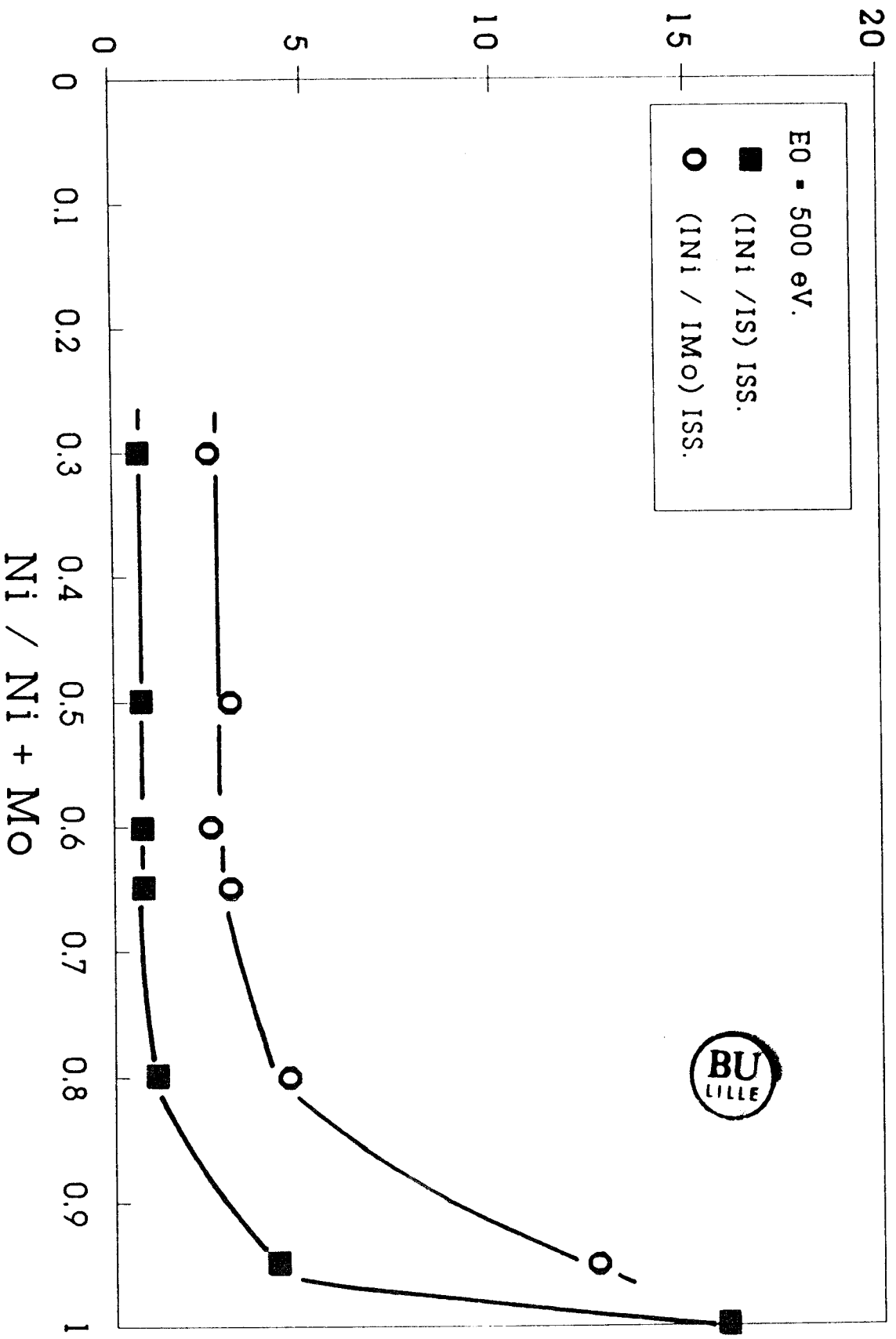
Variation of the extent of sulfidation of Mo and Ni versus the sulfiding temperature of the alumina supported NiMo catalyst.

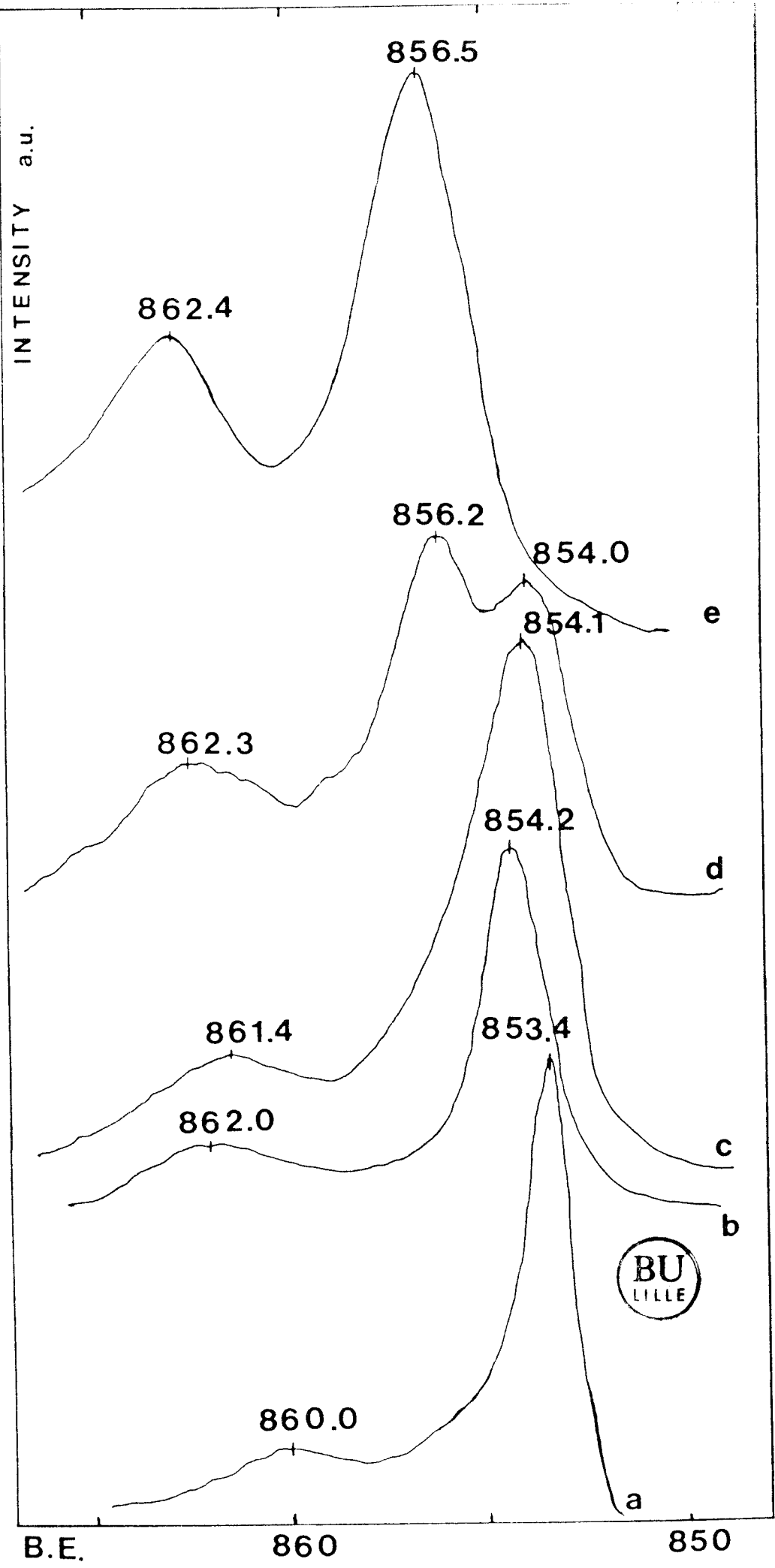


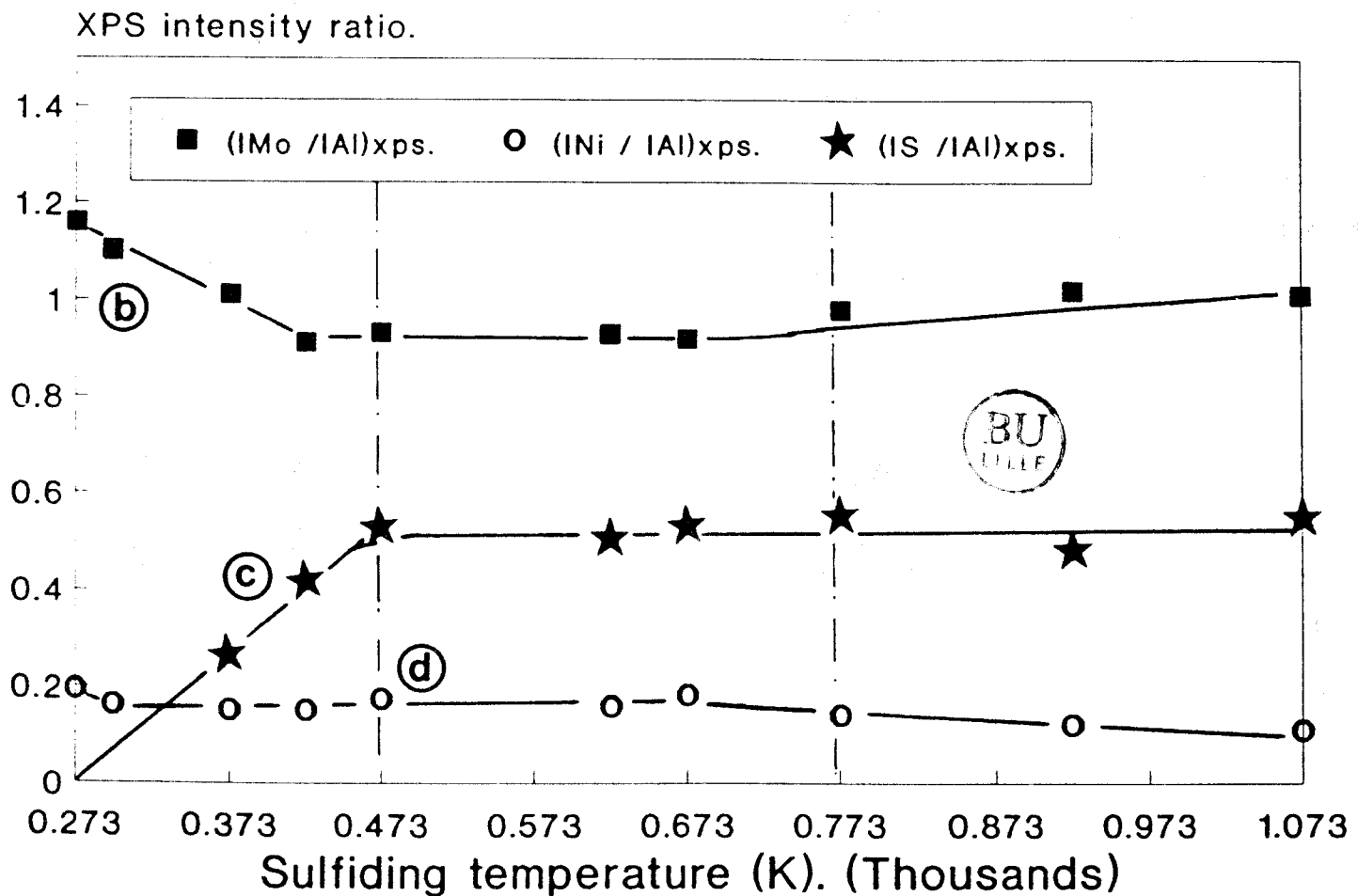
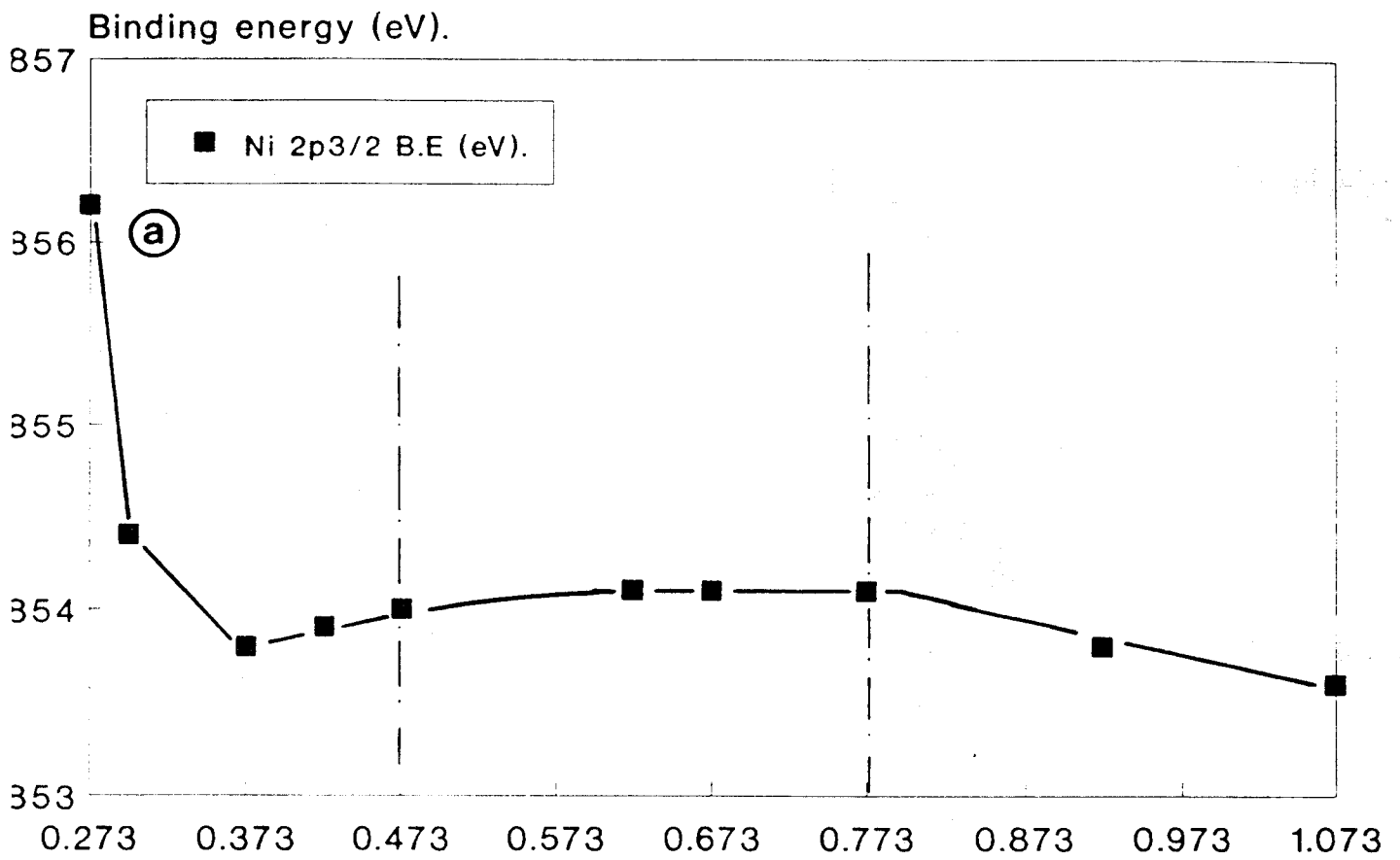
(nNi / nNi + nMo) xps.



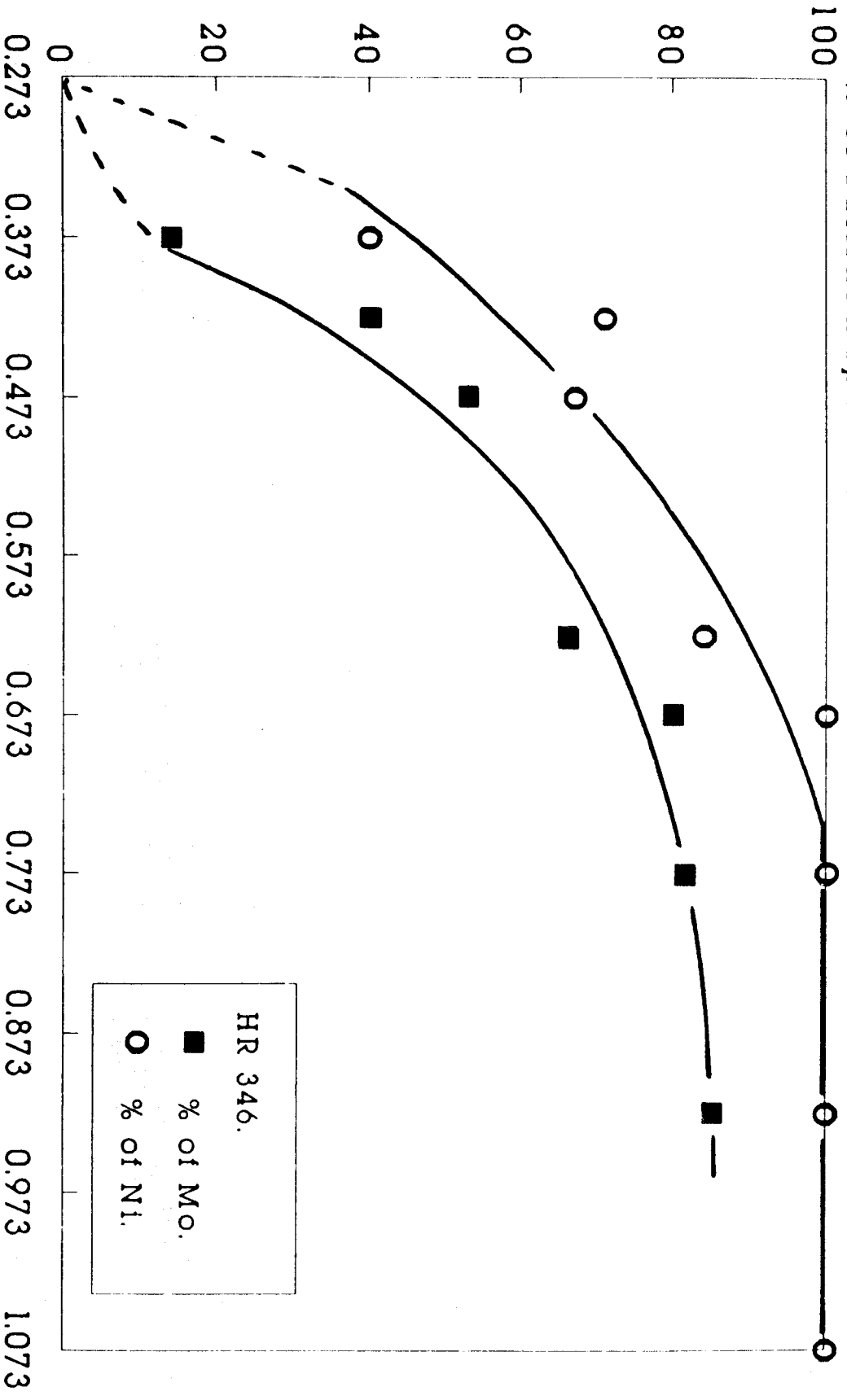








% of sulfided species.



HR 346.

■ % of M.O.

○ % of N.I.

Sulfiding temperature (K). (Thousands)

REFERENCES

- (1) Vrinat, M.L. ; de Mourgues, L. Applied Catal. 1983, 5, 43.
- (2) Delmon, B., Proc. Climax 3rd Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Ed. H.F. Barry and P.C.H. Mitchell, 1979 ; p. 73.
- (3) Lepage, J.F. et al., Catalyse de Contact, Technip., Paris, 1978, 457.
- (4) Topsoe, H. ; Clausen, B.S. ; Candia, R. ; Wivel, C. ; Morup, S., J. Catal. 1981, 68, 433.
- (5) Candia, R. ; Clausen ; B.S. ; Topsoe, H. J. Catal. 1982, 77, 564.
- (6) Wivel, C. ; Candia, R. ; Clausen, B. ; Morup, S. ; Topsoe, H. J. Catal. ; 1981, 68, 453.
- (7) Chianelli, R.R. , Ruppert, A.F. ; Behal, S.K. ; Kear, B.H. ; Wold, A. ; Kershaw, R. J. Catal., 1985, 92, 56.
Sorensen, O. ; Clausen, B.S. ; Candia, R. ; Topsoe, H. Appl. Catal. 1985, 13, 363.
- (8) Ledoux, M.J. ; Michaux, O. ; Agostini, G. ; Panissod, P. J. Catal. 1985, 96, 189.
- (9) Alstrup, I. ; Chorkendorf, I. ; Candia, R. ; Clausen ; B.S. ; Topsoe, H. J. Catal. 1982, 77, 397.
- (10) Kasztelan, S. ; Toulhoat, H. ; Grimblot, J. ; Bonnelle, J.P. ; Appl. Catal. 1984, 13, 127 ; Bull. Soc. Chim. Belg. 1984, 93, 807.
- (11) Chianelli, R. J. Catal. Surf. Sci. in Chemical Industries 1985, 21, 61.
- (12) Blanchard, L. ; Grimblot, J. ; Bonnelle, J.P. J. Catal. 1986, 98, 229.
- (13) Paulus, R. Thesis, Lyon 1984.
- (14) French Paten F8316944.
- (15) Gachet, G. ; Paulus, R. ; De Mourgues, L. ; Durand, C. ; Toulhoat, H. Bull. Soc. Chim. Belg. 1981, 93, 681.
- (16) Garreau; F.B. ; Toulhoat, H. ; Kasztelan, S. ; Paulus, R. Polyhedron 1986, 5, 211.
- (17) Garreau, F.B. Thesis, Paris 1985.
- (18) Okamoto, Y. ; Tomioka, H. ; Katoh, Y. ; Imanaka, T. ; Teranishi, S. J. Phys. Chem. 1980, 84, 1833.
- (19) Scofield, J.H. J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 1976, 8, 129.
- (20) Kasztelan, S. ; Grimblot, J. ; Bonnelle, J.P. J. Phys. Chem. 1987, 91,

1503.

- (21) Pratt, K.C. ; Sanders, J.V. ; Tamp, N. J. Catal. 1980, 66, 82.
- (22) Sanders, J.V. ; Pratt, K.C. J. Catal. 1981, 67, 331.
- (23) Blanchard, L. Thesis, Lille 1984.
- (24) Harris, S. ; Chianelli, R.R., J. Catal. 1984, 86, 400.
- (25) Dufresne, P. ; Grimblot, J. ; Bonnelle, J.P. J. Phys. Chem. 1981, 85, 2344.
- (26) Payen, E. ; Kasztelan, S. ; Grimblot, J. ; Bonnelle, J.P. J. Molec. Struct. 1988, 174, 71.
- (27) Candia, R. ; Sorensen, O. ; Villadsen, J. ; Topsoe, N.Y. ; Clausen, B.S. ; Topsoe, H. Bull. Soc. Chim. Belg. 1984, 93, 763.
- (28) Boudart, M. ; Sanchez Arrieta, J. ; Dalla Betta, R. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6501.
- (29) Fuggle, J. ; Martensen, N. J. Electron Spectr. 1980, 21, 275.
- (30) Bellaoui, A. Thesis, Lyon 1987.

**CHAPITRE V: EFFET DU SUPPORT SUR LA GENESE ET
LA STABILITE DE LA PHASE "NiMoS".**

CHAPITRE V: EFFET DU SUPPORT SUR LA GENESE ET LA STABILITE DE LA PHASE

"NiMoS".

INTRODUCTION:

Ce chapitre porte sur l'étude de la sulfuration des précurseurs oxydes NiMo supportés ayant des teneurs en Ni et Mo "optimisées". Une première étape de cette étude a consisté à caractériser les supports seuls soumis au traitement sulfurant, pour déterminer leur taux de transformation et la nature des espèces sulfures. Ensuite, une étude systématique de la genèse de la phase active "NiMoS" sur ces différents supports a permis de mettre en évidence un effet de support sur la nature et la dispersion des phases sulfures déposées.

Ensuite, dans une deuxième partie, nous avons abordé l'étude de la stabilité de la phase active "NiMoS" présente sur les différents supports soumise à des traitements sous H_2 à différentes températures.

Tout au long de cette étude, nous avons utilisé le catalyseur de référence HR 346 comme référence.

1 - Etude de la sulfuration des supports de type spinelle: nature des espèces et taux de sulfuration:

Nous avons tout d'abord étudié la sulfuration des supports purs dans les conditions standard (se reporter à l'annexe IV).

Pour faciliter l'exploitation des résultats obtenus par XPS, la figure (V-1) donne les énergies de liaison des électrons 2p du soufre pour diverses espèces soufrées telles qu'elles figurent dans la littérature (1) et pour une calibration par rapport au niveau 1s du carbone (285 eV).

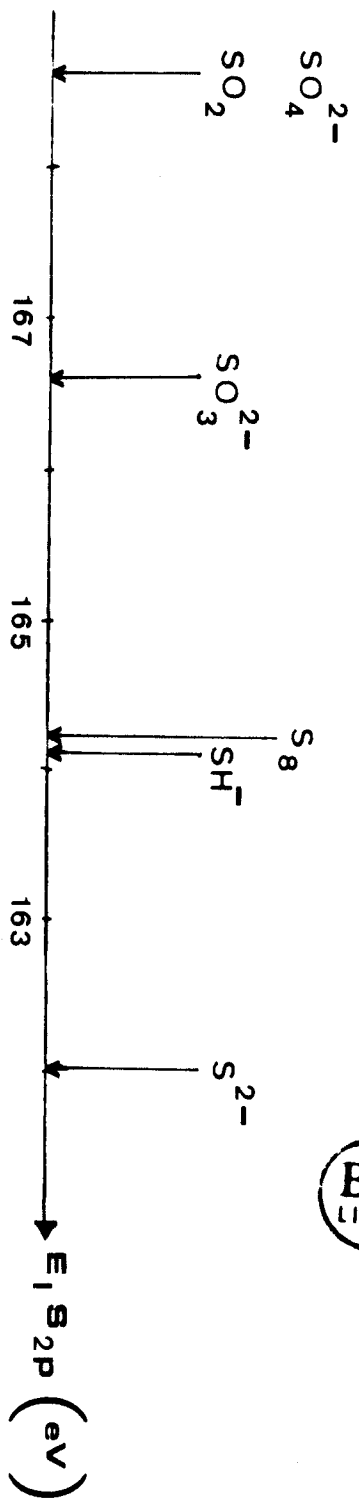


Figure V-1: Energie de liaison du niveau S2p de différentes espèces soufre (en électrons-Volts).

1-1 - Résultats sur la nature des espèces sulfurées:

1-1-1 - $MgAl_2O_4$ et γAl_2O_3 :

Après sulfuration, les supports $MgAl_2O_4$ (I) et γAl_2O_3 se distinguent de $NiAl_2O_4$ (I) en raison de la nature des différentes espèces sulfurées détectées en surface. En effet, nous avons mis en évidence les espèces $-SH$ et SO_4^{2-} respectivement à 163.4 et 168.8 eV sur l'alumine sulfurée et à 163.4 et 168.2 eV sur l'aluminate de magnésium (I). D'autre part, on constate que le rapport IS_{2p} / IA_{12p} déterminé par XPS est plus important pour ce dernier support par rapport à l'alumine, il est égal à respectivement 0.19 et 0.12. Cela suggère que la quantité de soufre de surface est plus importante dans le cas de l'aluminate, sous réserve, toutefois que la quantité superficielle en aluminium est comparable dans les deux cas.

1-1-2 - $NiAl_2O_4$:

Les espèces sulfurées détectées en surface de ce support, après une sulfuration dans les conditions standard sont de type S^{2-} (161.3 ± 0.2 eV) et SO_4^{2-} (169.0 eV ± 0.2 eV). Lors de ce traitement, nous avons pu également observer une espèce de nickel "réduite" déplacée de 3.6 eV du pic principal $Ni_{2p_{3/2}}$ attribué à l'espèce oxyde. Ce résultat permet de supposer une sulfuration et/ou réduction partielle de ce support, et nous a conduit à étudier l'influence de la température de sulfuration.

Les températures de traitement que nous avons adoptées, sont comprises entre 473 et 1073 K et les autres conditions opératoires correspondent à celles de la sulfuration standard.

A la température de sulfuration de 473 K, nous pouvons constater une baisse du signal $(I_{Ni_{2p_{3/2}}} / I_{Al_{2p}})_{xps}$ indiquant une diminution de la quantité de nickel détectée soit par la formation de cristallites à base de Ni soit par migration de celui-ci dans le réseau du spinelle (figure V-2).

(INi_{2p3/2} / IAl_{2p}) XPS.

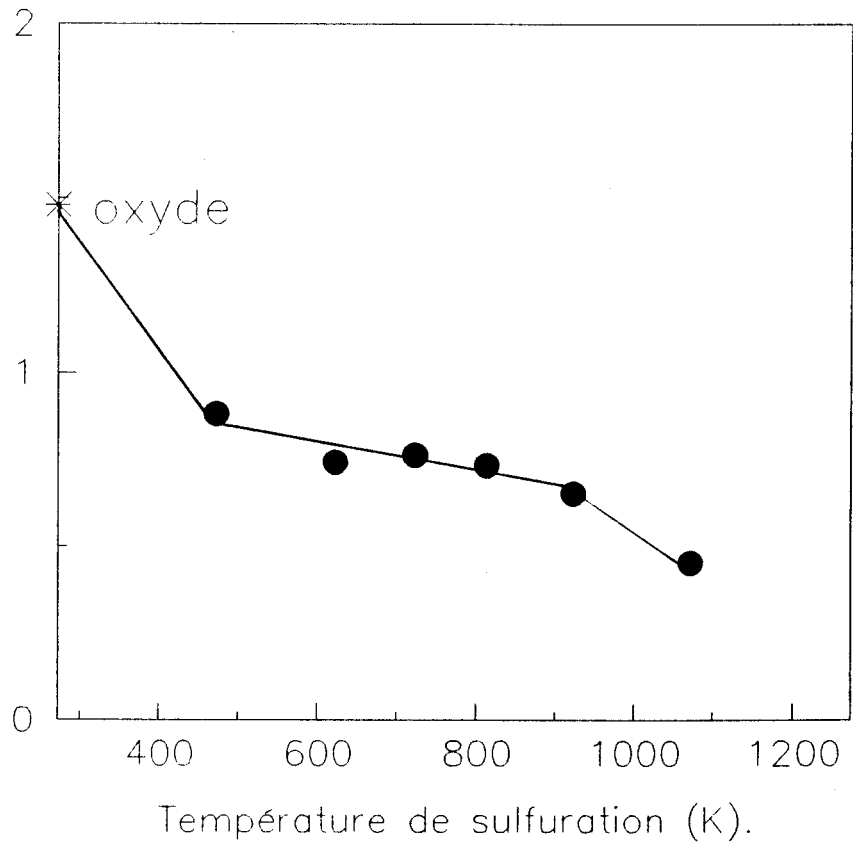


Figure V-2: Evolution du rapport $(INi / IAl)_{XPS}$ en fonction de la température de sulfuration: étude du support $NiAl_2O_4$ (I).

Ce rapport est alors constant jusqu'à la température de 923 K, ensuite à 1073 K, il se produit une chute de signal relativement plus importante, elle est indicative soit de la formation de gros cristallites soit d'une modification du support compte tenu de la température élevée entraînant éventuellement l'enrichissement de la surface en aluminium.

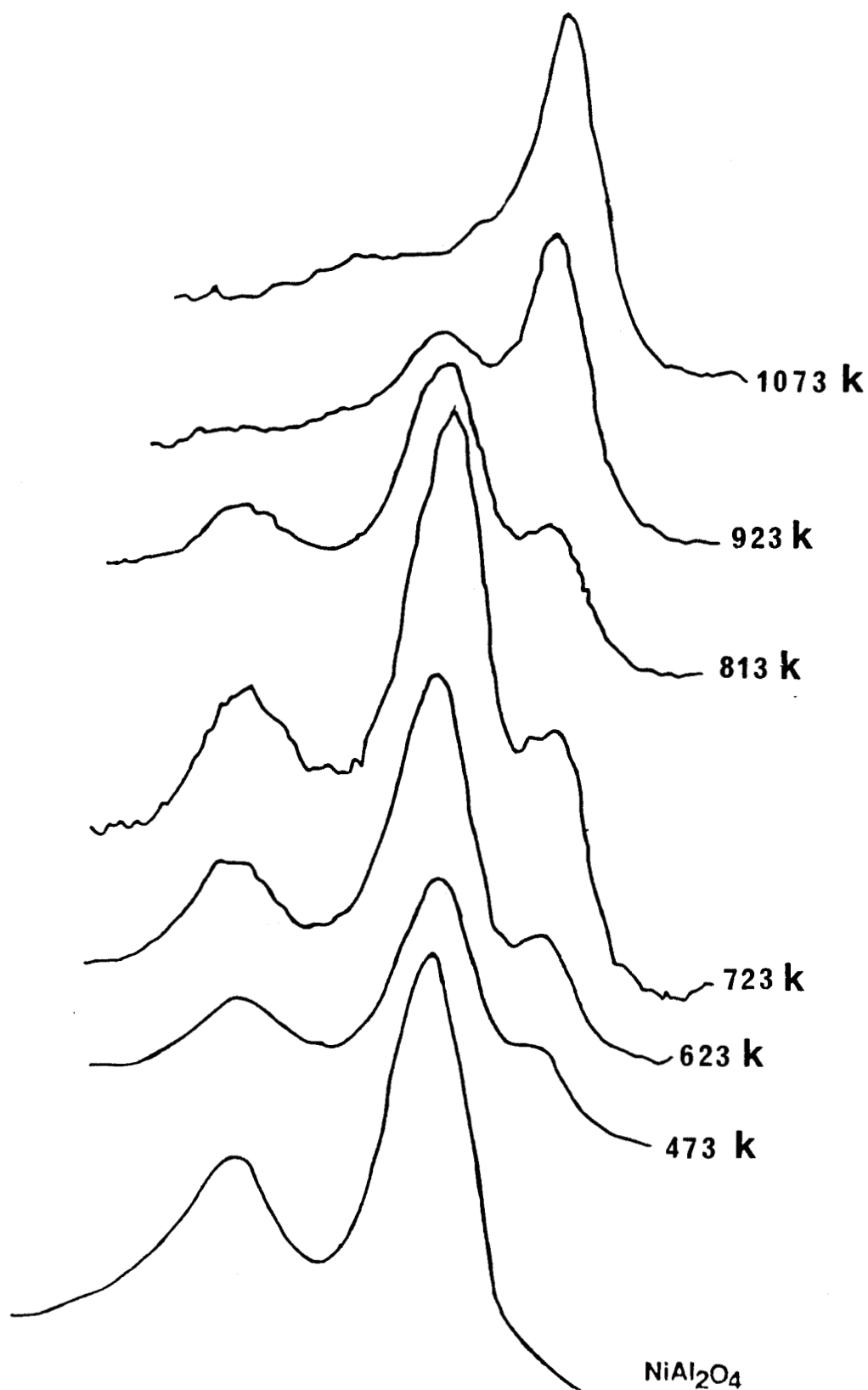
En vue de déterminer la nature des cristallites évoqués précédemment, nous nous sommes intéressés aux énergies de liaison du Ni: Jusqu'à la température de 923 K, on identifie (figure V-3) l'espèce oxyde de type aluminate dont l'énergie de liaison moyenne est de 856.2 ± 0.2 eV, et une espèce "réduite". Celle-ci se trouve à 3.6 eV du pic principal oxyde, ce qui correspond à une énergie de liaison de 852.6 ± 0.2 eV. A 1073 K, seule cette espèce existe en surface du support (à 852.4 ± 0.2 eV).

D'autre part, le taux de transformation du Ni a été évalué aux diverses températures de sulfuration (selon le calcul explicité dans le chapitre précédent). Dans la figure V-4, nous l'avons reporté ainsi que le rapport $(IS_{2p} / IA_{12p})_{xps}$. Nous pouvons observer que ces paramètres sont constants dans un domaine de température de 423 - 923 K, puis à partir de 923 K, une augmentation brutale, notamment du taux de transformation du Ni, indique des modifications importantes du support. L'évolution parallèle de ces paramètres met en évidence une corrélation du pourcentage de transformation du Ni avec la quantité de soufre en surface, et suggère la formation de sulfure de nickel. Ce résultat nous a conduit à évaluer la stoechiométrie $(S/Ni_{transf.})$ en fonction de la température: la stoechiométrie moyenne calculée pour le domaine de température de 473 - 923 K est proche de 1, et elle atteint la valeur de 1.4 à 1073 K. Cependant, la valeur de l'énergie de liaison observée ne correspond pas à l'existence d'espèces de type NiS_x ($1 \leq x \leq 1.4$).

L'énergie de liaison plus faible observée pour l'espèce sulfure de nickel peut s'expliquer par un effet de charge différentiel à la surface du catalyseur.

Par référence au pic Al_{2p} à 74.8 eV, l'énergie de liaison du nickel

Figure V-3: Spectres XPS des échantillons NiAl_2O_4 (I) sulfurés: énergie de liaison du niveau $\text{Ni}2p_{3/2}$ (eV) en fonction de la température de sulfuration (K).



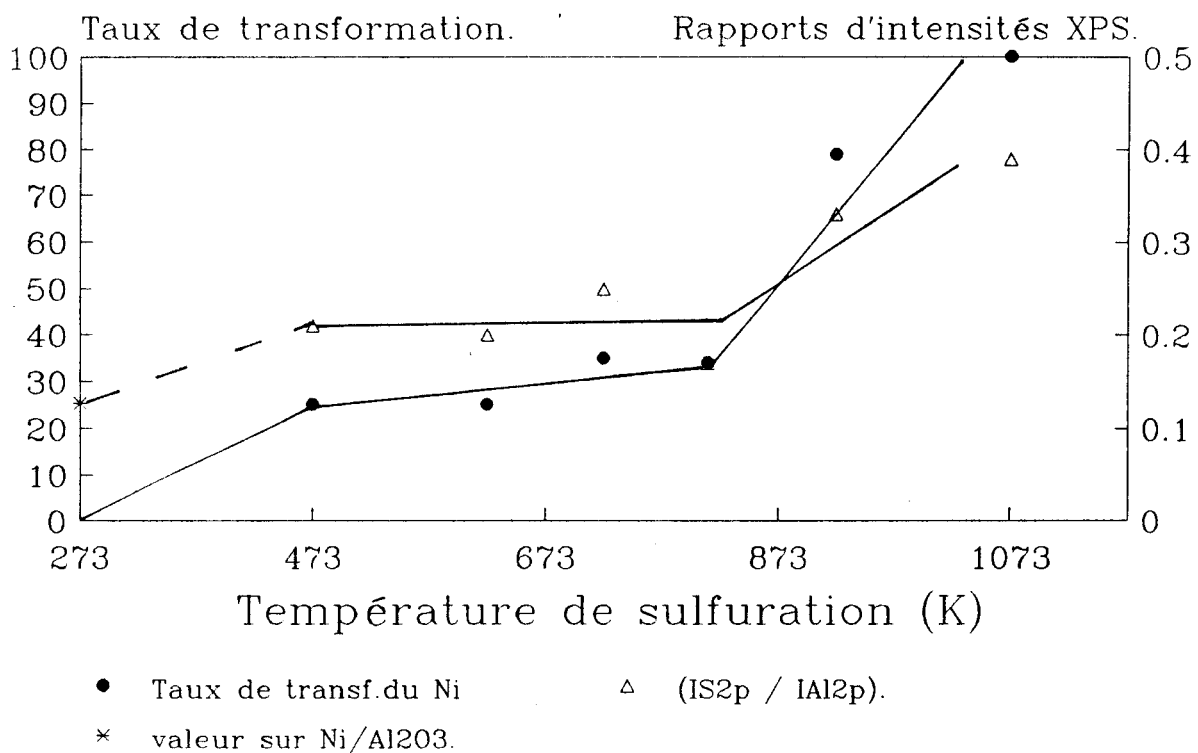


Figure V-4: Evolution du taux de transformation du Ni du support aluminaté de nickel (I) avec en parallèle la variation du rapport d'intensité (IS2p / IAl2p) XPS, en fonction de la température de sulfuration.

dans un environnement oxyde est constante pour tous les échantillons à la position de 856.2 ± 0.2 eV. Cette calibration tient compte implicitement d'un effet de charge dû au caractère isolant de ce solide. Par contre, les particules de sulfures, de nature plus conductrices subissent moins cet effet, puisqu'une différence d'énergie d'environ 0.8 eV est constatée entre la détermination expérimentale (852.6 ± 0.2 eV) et 853.4 ± 0.2 eV caractéristique du sulfure NiS_x ($1 < x < 2$). Le pic du soufre subit le même écart: la valeur observée (161.3 ± 0.2 eV) sur $NiAl_2O_4$ sulfuré diffère de la valeur (162.0 ± 0.2 eV) attribuée à l'espèce S^{2-} . La schématisation de ce phénomène est reportée à la figure (V-5).

Remarque:

Par ailleurs, des espèces soufrées à très faible énergie de liaison (158 ± 1 eV) ont également été observées sur ces échantillons. On peut remarquer que l'écart d'énergie existant entre ces espèces et l'espèce de type sulfure est analogue à celui mesuré entre les deux pics de contamination de carbone (correspondant à la contamination de l'échantillon et de l'indium du porte-échantillon lorsque l'échantillon ne le recouvre pas totalement). Ces observations suggèrent l'hypothèse d'espèces soufrées "mobiles" en surface du catalyseur qui migreraient sur le porte-échantillon, et leur énergie de liaison apparente plus faible, proviendrait de leur adsorption sur une surface conductrice (indium).

2 - Etude de la genèse de la phase "NiMoS":

2-1 - Etude de la genèse de la phase "NiMoS" lors de la sulfuration du catalyseur industriel HR 348: NiMo supporté sur alumine modifiée:

L'étude de la genèse de la phase active "NiMoS" en fonction de la température de sulfuration, a été menée de façon analogue à celle présentée dans le chapitre IV pour le catalyseur industriel HR 346: $NiMo / \gamma Al_2O_3$, afin d'observer l'influence de l'ajout de phosphore sur le support.

Du point de vue expérimental, les sulfurations ont été réalisées

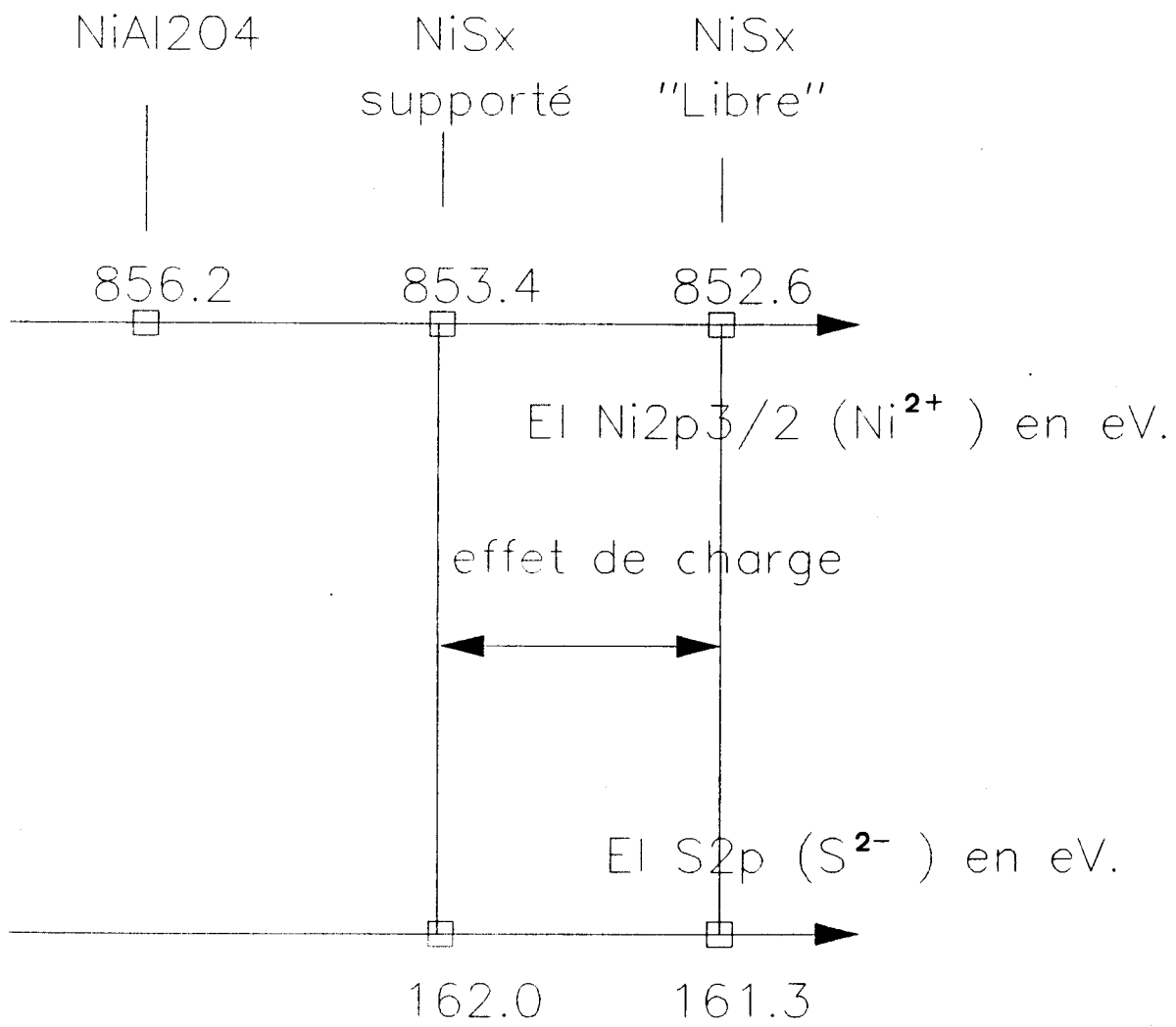


Figure V-5: Schématisation de l'effet de charge observé lors de la sulfuration de NiAl₂O₄ (I).

dans les conditions standard, et seules les températures ont été modifiées entre les différents traitements. La gamme de température étudiée est de 373 à 873 K.

2-1-1 - Résultats:

L'énergie de liaison du niveau Mo 3d_{5/2} à 229.1 ± 0.2 eV, observée dès la température de 373 K, est caractéristique d'un atome de Mo de degré d'oxydation IV, comme dans le disulfure MoS₂ massique.

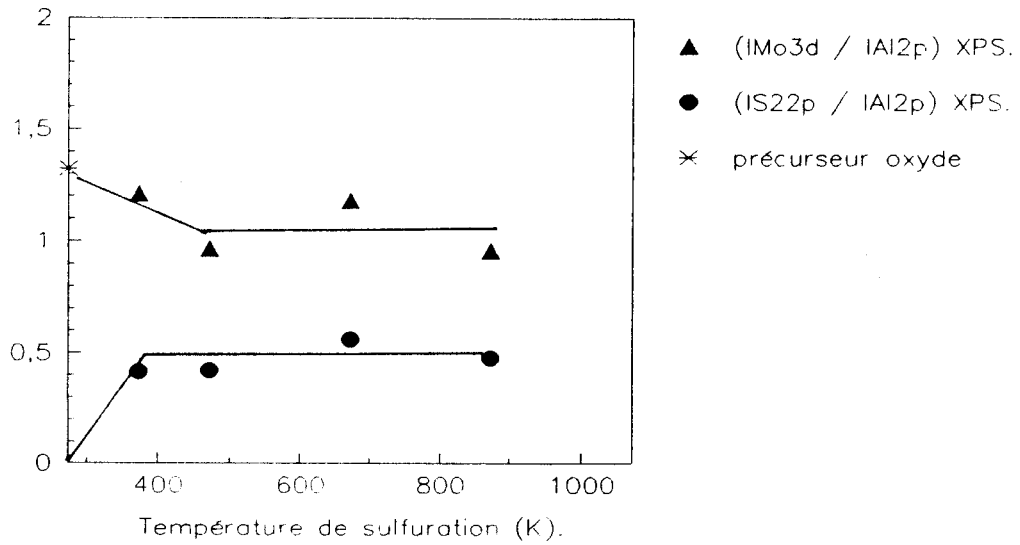
La nature des espèces à base de Ni que nous avons identifiées, sont de type NiS_x ($1 < x < 2$) jusqu'à la température de 473 K: énergie de liaison caractéristique de 853.4 ± 0.3 eV, et de type sulfure mixte "NiMoS" aux températures plus élevées (673-873 K) (énergie de liaison à 854.2 ± 0.2 eV).

Les espèces soufre sont de type S²⁻ à partir de la température de 473 K, identifiées par l'énergie de liaison du niveau S 2p: 162 ± 0.2 eV (largeur à $\frac{1}{2}$ hauteur = 3 eV). A la température de 373 K, cette énergie de liaison est de 162.8 ± 0.2 eV (largeur à $\frac{1}{2}$ hauteur plus élevée: 3.5 eV), et est intermédiaire entre celles des espèces S²⁻ (162 eV) et -SH (163.5 eV).

Les rapports d'intensités XPS reportés à la figure (V-6), montrent qu'aucun effet du traitement sulfurant sur la dispersion du Mo n'est observé, excepté une légère diminution du signal de la phase sulfure par comparaison avec celle de l'oxyde. La quantité de soufre en surface augmente dès 373 K, puis évolue très faiblement. Enfin, on constate une redispersion notable du Ni en surface à partir de 373 K.

L'évaluation des taux de sulfuration du Ni et du Mo, reportée à la figure (7), permet d'établir d'une part que le molybdène se sulfure rapidement jusqu'à environ 573 K (70 %), puis qu'un ralentissement est observé jusqu'à 873 K, le taux de sulfuration à cette température étant de 84 %. D'autre part on montre que le nickel se sulfure beaucoup plus rapidement; la sulfuration totale en surface étant obtenue dès 673 K.

Rapports d'intensités XPS.



Rapports d'intensités XPS.

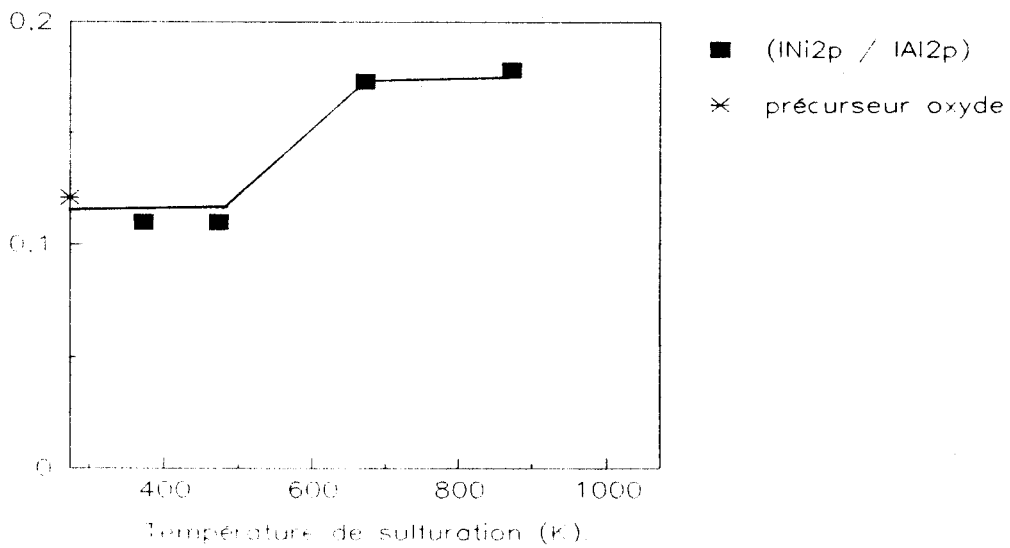


Figure V-6: Evolution des rapports d'intensités XPS (IMo, INi, et IS2p) sur IAl en fonction de la température de sulfuration du catalyseur industriel HR348.

2-1-2 - Comparaison des résultats obtenus sur les supports alumine et alumine modifiée: γ Al₂O₃ - P₂O₅:

Nous constatons que les taux de sulfuration du Ni et du Mo sont similaires à l'issue de chaque traitement sulfurant pour les catalyseurs industriels HR 346 et HR 348 (figure V-7). Cependant, sont à noter des différences dans la dispersion des phases actives en surface. En effet, lors de la sulfuration du catalyseur HR348, une modification très faible de la dispersion des espèces à base de Mo a été observée entre la phase oxyde et sulfure, tandis que la formation de petits cristallites de MoS₂ nettement moins bien dispersés que la phase oxyde, a été mise en évidence dans le cas du catalyseur HR 346 (voir chapitre IV). D'autre part, la dispersion du Ni est sensiblement améliorée à partir de la température de 673 K dans le cas du support modifié au P₂O₅, alors qu'il se forme des cristallites de NiS_x ($1 < x < 2$) au-delà de 773 K dans le cas du support alumine.

En conclusion, les meilleures performances catalytiques du catalyseur HR 348 pour les réactions d'hydrotraitement, par comparaison au catalyseur de référence HR 346, peuvent être attribuées à la meilleure dispersion de la phase "NiMoS" en surface.

2-2 - Sulfuration des catalyseurs NiMo / MgAl₂O₄:

Nous avons étudié pour ce support l'influence de la teneur en Mo et l'effet de la température de sulfuration sur la nature des espèces formées et leur dispersion.

2-1-1 - Etude des catalyseurs NiMo sulfures supportés sur MgAl₂O₄ (I):

2-2-1-1 - Influence de la teneur en Mo:

Taux de sulfuration.

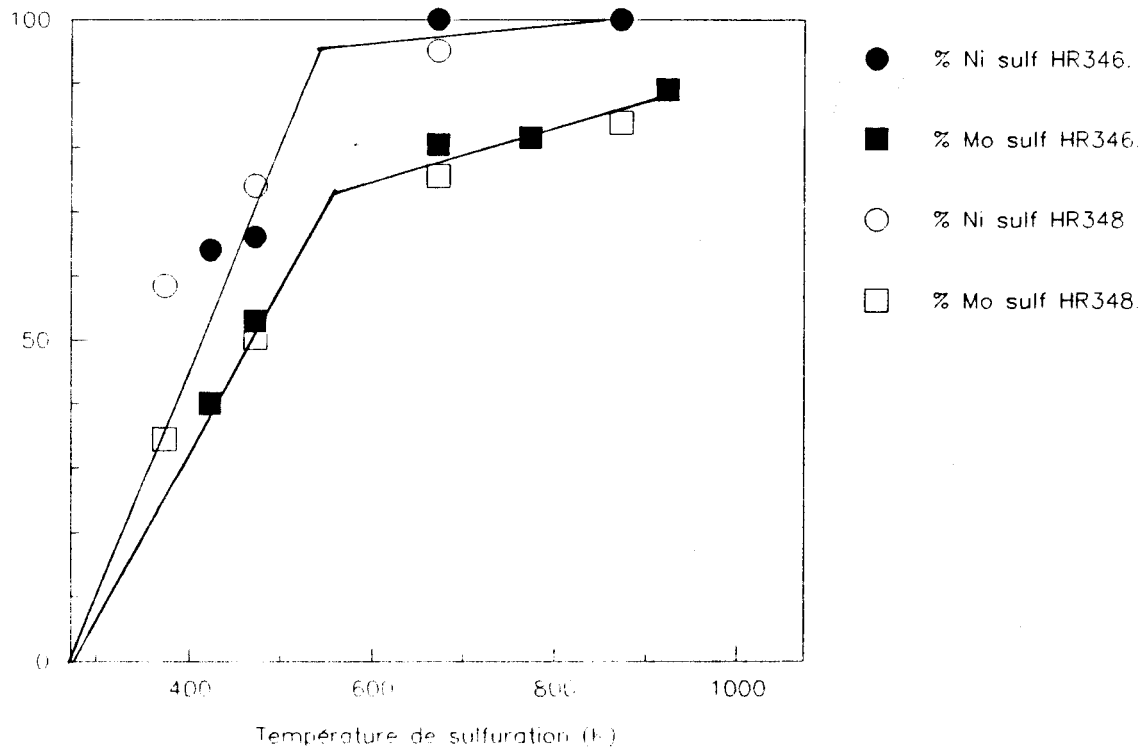


Figure V-7: Evolution des taux de sulfuration des espèces Ni et Mo en fonction de la température de sulfuration pour les séries de catalyseurs HR346 et HR348.

Nous avons sulfuré dans les conditions standard, les échantillons NiMo aux teneurs suivantes en Mo: 2.8 et 5.5 atomes.nm⁻² et une teneur relative en Ni correspondant à α égal à 0.3.

Tableau V-1: Résultats XPS obtenus sur des catalyseurs NiMo supportés sur aluminate de magnésium (I) sulfurés dans les conditions standard.

Catalyseur	E ₁ Ni 2p _{3/2} (eV)	E ₁ Mo 3d _{5/2} (eV)	E ₁ S2p (eV)	δE (eV)	μ_{Mo}	μ_{Ni}
NiMo (2.8)	854.0	229.0	162.0	625.0	84%	100%
NiMo (5.5) 4h.	854.2	229.3	161.9	624.9	26%	100%
NiMo (5.5) 7h.	854.0	232.4 229.3 228.0	162.2	625.8	(Mo réduit)	100%

A partir de ce tableau, nous notons les points suivants:

- Une sulfuration standard de l'échantillon NiMo à 2.8 atomes.nm⁻² conduit à la formation de la phase "NiMoS" caractérisée par l'énergie de liaison du Ni 2p_{3/2} (854 ± 0.2 eV) et par la différence d'énergie δE égale à 625 ± 0.2 eV. On observe dans ces conditions, une sulfuration complète du Ni et du Mo.
- Un traitement équivalent effectué sur l'échantillon à 5.5 atomes.nm⁻² permet de sulfurer totalement le nickel sous la forme de la "NiMoS" d'après l'énergie de liaison caractéristique de 854 ± 0.2 eV. Toutefois la largeur à mi-hauteur relativement importante (4.2 eV), montre qu'il existe un mélange d'espèces sulfures de nickel. Ces conditions opératoires ne sont

pas optimisées pour la sulfuration totale du molybdène. De ce fait, la durée du traitement sulfurant a été augmentée à 7 heures, durée à l'issue de laquelle, nous avons détecté plusieurs degrés d'oxydation du Mo: Mo^{VI}, Mo^{IV}, et une espèce dont la densité électronique est proche du métal à une énergie de liaison de $228.2 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ (E_1 du Mo métallique: 227.9 eV (2)). Par conséquent, la différence δE n'est plus significative pour la caractérisation des espèces à base de Ni, toutefois l'énergie de liaison du Ni est à la position caractéristique d'un sulfure mixte "NiMoS": à $854 \pm 0.2 \text{ eV}$, mais la largeur à $\frac{1}{2}$ hauteur égale à 3.5 eV indique également un mélange d'espèces sulfures (la largeur à $\frac{1}{2}$ hauteur du pic principal du Ni de type "NiMoS" pur mesuré sur le catalyseur industriel HR 346 sulfuré est de $3 \pm 0.1 \text{ eV}$).

Compte tenu, qu'à cette teneur de Mo, nous avons détecté un mélange de phases oxydes: espèce heptamère et le composé MgMoO_4 , il semble que ce dernier soit très difficile à sulfurer et, que la phase "NiMoS" se forme à partir de l'espèce heptamère.

2-2-1-2 - Etude de la genèse de la phase "NiMoS" en fonction de la température de sulfuration:

Nous avons procédé à cette étude de la façon suivante: les conditions expérimentales de la sulfuration standard ont été maintenues, et nous avons fait varier la température de sulfuration entre 328 K et 773 K .

L'échantillon NiMo que nous avons caractérisé contient 2.8 atomes de Mo par nm^{-2} avec α égal à 0.3 , en raison du fait qu'à cette teneur en Mo l'espèce MgMoO_4 n'a pas été détectée sur le précurseur oxyde.

Nous avons reporté les intensités XPS des éléments Mo (niveau $3d_{5/2}$), Ni ($2p_{3/2}$) et S($2p$) rapportées à celle de Al $2p$ en fonction de la température de sulfuration à la figure (V-8). Les évolutions sont les suivantes:

- La température n'a aucun effet sur la dispersion du Mo.
- la teneur en soufre en surface augmente régulièrement avec la température

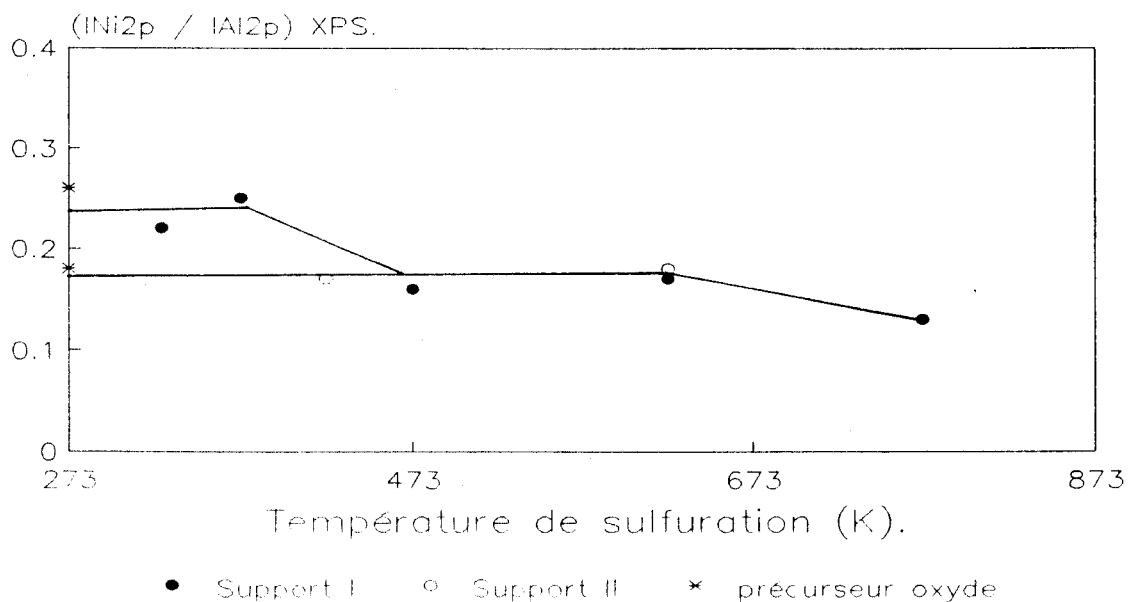
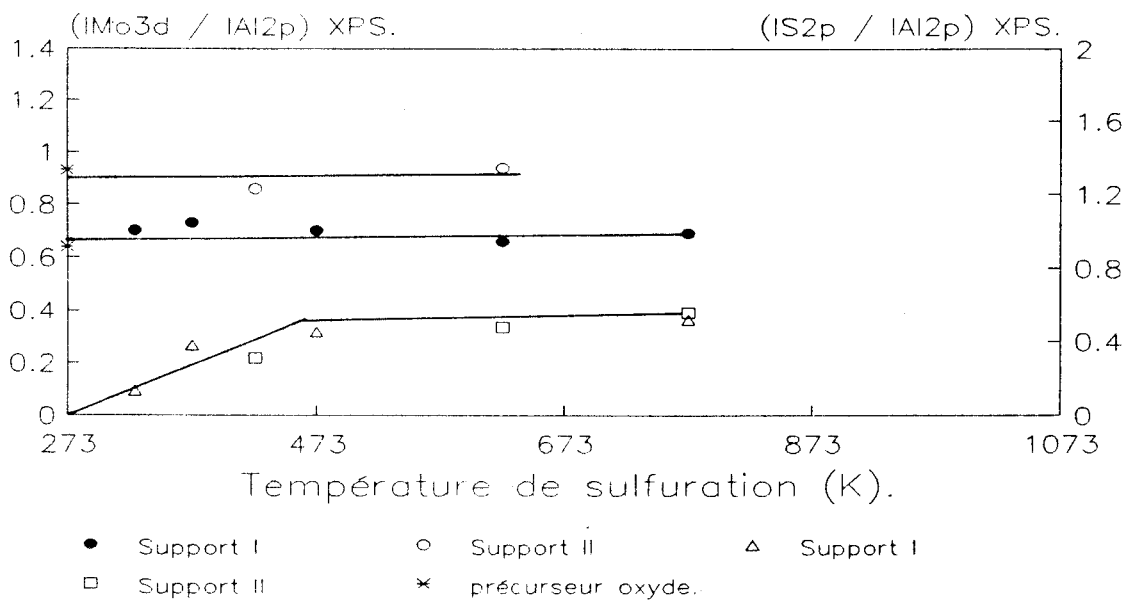


Figure V-8: Rapports d'intensités XPS en fonction de la température de sulfuration pour les catalyseurs NiMo supportés sur aluminat de magnésium I et II.

jusqu'à 473 K, puis progresse faiblement pour des températures de sulfuration supérieures.

- on peut distinguer trois étapes dans l'évolution du signal du Ni: aux températures inférieures à 473 K, ce signal est constant et est égal à la valeur obtenue pour le catalyseur oxyde, puis un autre palier est observé entre 473 et 623 K; ensuite, jusqu'à la température de 773 K, ce signal diminue. Ces résultats indiquent des modifications de la répartition du Ni survenant à deux températures: à 473K et à 773 K.

Nous avons ensuite examiné les énergies de liaison des différents éléments en fonction de la température de sulfuration. Elles sont reportées dans le tableau suivant:

Tableau V-2: Energies de liaison XPS des niveaux Ni2p3/2, Mo3d5/2, et S2p obtenues lors de la sulfuration du catalyseur NiMo optimisé sur aluminat de magnésium (I), en fonction de la température de traitement (K).

T de sulf (K)	E ₁ Ni 2p _{3/2} (eV)	E ₁ Mo3d 5/2 (eV)	E ₁ S 2p (eV)	δE
oxyde	856.1	232.4	-	624.1
328 K.	856.1	232.7	162.3 (3.5)	623.4
373 K.	856 et 854.2	232.8 et 228.8	162.9 (3.7)	623.2 et 625.4
473 K.	856.1 et 854.3	232.6 et 229.1	162.4 (3.0)	625.2
623 K.	854.0	229.0	162.0 (3.2)	625.0

773 K.	853.7	229.4	162.3 (2.8)	624.3
--------	-------	-------	----------------	-------

Nous notons en premier lieu, qu'il existe un seuil de sulfuration du Ni et du Mo, en effet, après un traitement à 328 K, seules les espèces oxydes sont détectées. A partir de la température de 373 K et jusqu'à la température de 623 K, on peut identifier la phase "NiMoS". A 773 K, l'énergie de liaison du Ni et la différence d'énergie δE caractérisent une espèce sulfurée de type NiS_x ($1 < x < 2$). Nous pouvons donc, attribuer la baisse du signal observée à cette température, à la formation d'aggrégats de sulfure de nickel (NiS_x).

D'autre part, on remarque comme pour les catalyseurs supportés sur alumine, que le Ni se sulfure beaucoup plus rapidement que le Mo et que le sulfure de Mo présent est de type MoS₂ ($E_1 = 229 \pm 0.4$ eV).

L'énergie de liaison du niveau S2p de $162.3 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ est caractéristique des espèces S²⁻. Mais la largeur à mi-hauteur du pic du soufre, d'environ 3.6 eV jusqu'à 373 K baisse à 3 eV au-delà de cette température, ce qui se suppose l'existence d'un mélange d'espèces aux basses températures, de type S²⁻ correspondant aux espèces "NiMoS", NiS_x, ou -SH qui ont déjà été détectées sur le support seul après sulfuration. Aux températures plus élevées, la largeur à mi-hauteur de 3 ± 0.2 eV, caractérise la présence d'une seule espèce de type "NiMoS", ce qui est en accord avec les observations présentées sur le Ni et le Mo.

2-2-2 - Les catalyseurs sulfures supportés sur MgAl₂O₄ (II):

Une étude préliminaire de la température de sulfuration du catalyseur NiMo supporté à des teneurs équivalentes (2.8 atomes. Mo.nm⁻², $\alpha = 0.3$), sert de comparaison avec les résultats obtenus pour le support (I). La sulfuration standard a été réalisée aux températures de 423 et 623 K.

Nous constatons (figure V-8) que la dispersion du Mo et du Ni demeurent inchangées lors de la sulfuration. L'énergie de liaison du Mo 3d5/2 (229 ± 0.2 eV) caractérise l'espèce MoS₂, celle du Ni 2p3/2 (854.3 ± 0.1 eV) et la différence d'énergie δE (égale à 625.3 eV) caractérisent la phase "NiMoS" pour les deux températures étudiées. Le pic XPS du soufre (162.2 ± 0.1 eV) de largeur à mi-hauteur de 2.8 ± 0.3 eV caractérise un espèce unique S²⁻.

2-2-3 - Comparaison des deux supports:

Pour les catalyseurs NiMo sur les deux supports MgAl₂O₄, les taux de sulfuration du Mo et du Ni sont reportées en fonction de la température de traitement à la figure (V-9).

Après une sulfuration à 423 K, le Mo se sulfure mieux sur le support (II) mais la sulfuration n'a aucun effet sur sa dispersion. Il semble donc que la meilleure sulfurabilité du Mo sur le support (II) est inhérente à la nature de la phase supportée. En effet, les espèces à base de Mo déposées sur le support (I) et (II) sont respectivement de type monomère et de type heptamolybdate à cette teneur de 2.8 atomes.nm⁻². Il apparaît que le Mo sous la forme heptamère est plus facilement sulfuré que le monomère, résultat souvent proposé dans la littérature lorsque le support est γ Al₂O₃ (d'après Massoth et coll.(4)).

Le Ni se sulfure également mieux lorsqu'il est supporté sur le support (II), et pour les deux aluminates, son taux de sulfuration est plus important que celui du Mo. Cependant, on remarque qu'à partir de la température de 473 K, la valeur du rapport d'intensités (Ni/Al) pour le catalyseur sur le support (I), diminue et atteint la valeur observée pour le support (II). Par ailleurs, à partir de cette température, la phase active "NiMoS" est identifiée sur les deux catalyseurs. La baisse du signal du Ni sur le support (I) peut donc être attribuée à une modification de la répartition du Ni en surface, conduisant à l'interaction de celui-ci avec le Mo, ce qui n'était pas le cas dans la phase oxyde de ce catalyseur. Ce

Taux de sulfuration.

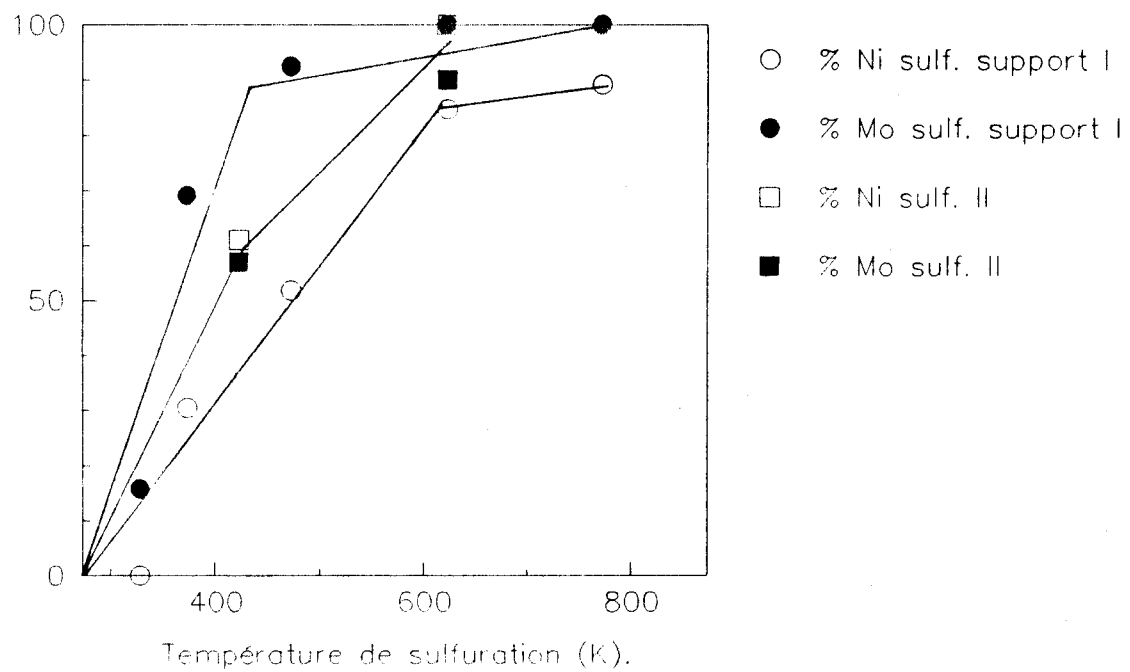


Figure V-9: Evolution des taux de sulfuration du Ni et du Mo en fonction de la température de sulfuration pour les catalyseurs NiMo supportés sur aluminat de magnésium I et II.

phénomène n'est donc, pas observé sur le support (II), puisqu'une interaction du Ni avec le Mo a été mise en évidence avant le traitement de sulfuration.

Après une sulfuration dans les conditions standard: à 623 K, nous n'observons plus de différences notables dans les taux de sulfuration du Ni et du Mo, mais la formation d'agrégats de sulfures de Ni détectée pour le support (I), n'est pas observée sur le support de plus grande aire.

On remarque pour ces supports, comme lors de la comparaison des supports alumine, que les meilleures performances catalytiques des NiMo sur le support (II) sont corrélables à la meilleure dispersion des phases sulfures actives, meilleure dispersion liée à la nature différente des entités oxométallates.

2-3 - Les catalyseurs sulfurés supportés sur NiAl_2O_4 :

2-3-1 - La genèse de la phase "NiMoS" supportée sur NiAl_2O_4 (I):

Une sulfuration dans les conditions standards du catalyseur NiMo (2.8 atomes.Mo.nm⁻², et α égal à 0.3: teneurs optimisées) a été effectuée à des températures comprises entre 373 et 873 K.

Avant d'aborder cette étude, nous rappelons que l'effet de la température de sulfuration a été étudié sur le support seul. Cette étude avait permis d'établir que le nickel du support se sulfurait à un taux d'environ 30 % en surface, aux basses températures (inférieures à 623 K), et un traitement sulfurant aux températures supérieures (1073 K) conduisait à la sulfuration totale du nickel en surface.

2-3-1-1 - Nature des phases sulfures:

L'énergie de liaison du niveau Mo 3d_{5/2} (229.1 ± 0.3 eV) est caractéristique d'un molybdène au degré d'oxydation IV (MoS_2), quelque soit la température de sulfuration.

La position du pic XPS du Ni (853.5 ± 0.1 eV) est caractéristique d'un sulfure de Ni de type NiS_x ($1 < x < 2$): pour des températures de sulfuration comprises entre 473 et 923 K. Mais la grande proportion de nickel présent dans le catalyseur ne permet pas une analyse précise aussi la coexistence de sulfure de nickel et de sulfure mixte "NiMoS" ne peut être exclue.

L'énergie de liaison du niveau S 2p de 162.1 eV et la largeur à mi-hauteur de ce pic d'environ 3 eV caractérisent à partir de la température de 473 K, la présence d'une seule espèce S²⁻. Nous signalons qu'à la température de 373 K, l'énergie de liaison de 162.8 eV, est intermédiaire entre l'espèce S²⁻ (162 eV) et l'espèce -SH (163.5 eV), et la largeur à mi-hauteur de 3.5 eV, montre qu'il doit exister un mélange de ces deux espèces.

2-3-1-2 - Résultats quantitatifs:

Les rapports d'intensités XPS sont reportés en fonction de la température de sulfuration (figure V-10).

Jusqu'à la température de 773 K:

- les dispersions du Mo et du Ni ne sont pas sensibles au traitement.
- Le signal du soufre augmente régulièrement jusqu'à 473 K, puis se stabilise à cette valeur.

A la température de 923 K, une baisse d'intensité générale des signaux du Mo, S et Ni par rapport à Al, par analogie avec les résultats obtenus sur le support seul, montre que le support se modifie à partir de cette température.

Nous avons alors, évalué les taux de sulfuration du Ni et du Mo, en vue d'observer d'autres modifications à cette température, et, les résultats obtenus sont reportés à la figure (V-11).

Le taux de sulfuration du Mo croît régulièrement avec la température, et atteint une valeur optimale d'environ 68 % à partir de 623 K et, reste stable jusqu'à 923 K. On remarque que le taux de sulfuration maximal est

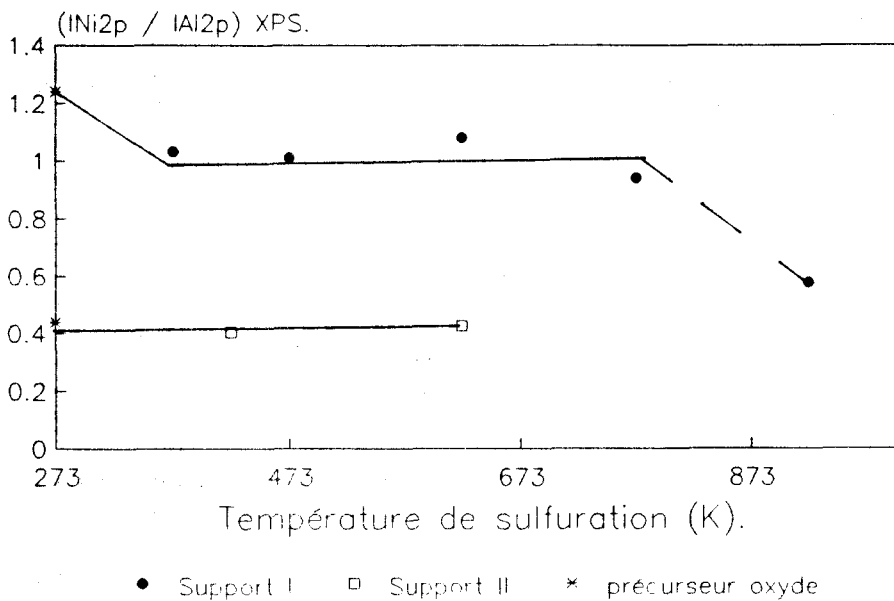
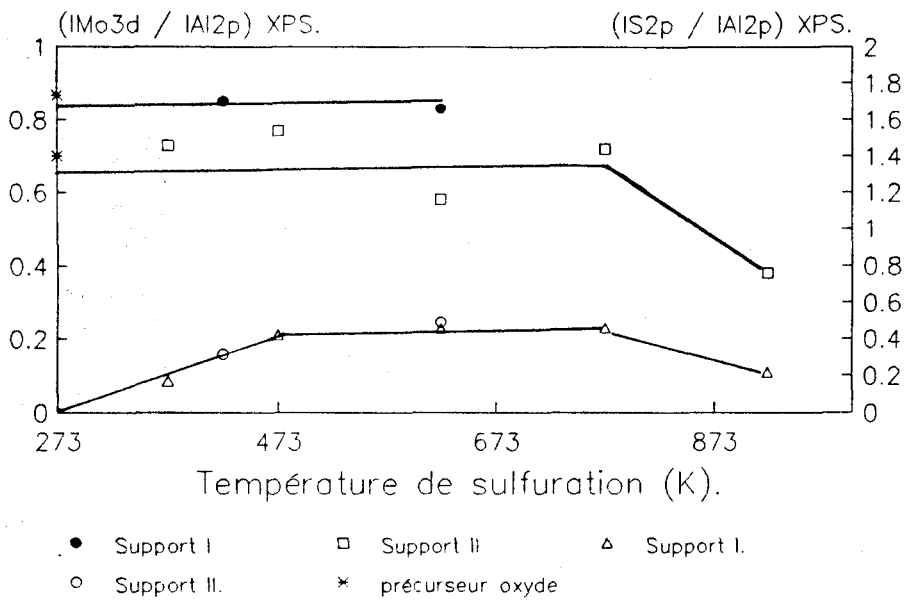


Figure V-10: Rapports d'intensités XPS en fonction de la température de sulfuration des catalyseurs NiMo supportés sur aluminate de nickel I et II.

Taux de sulfuration

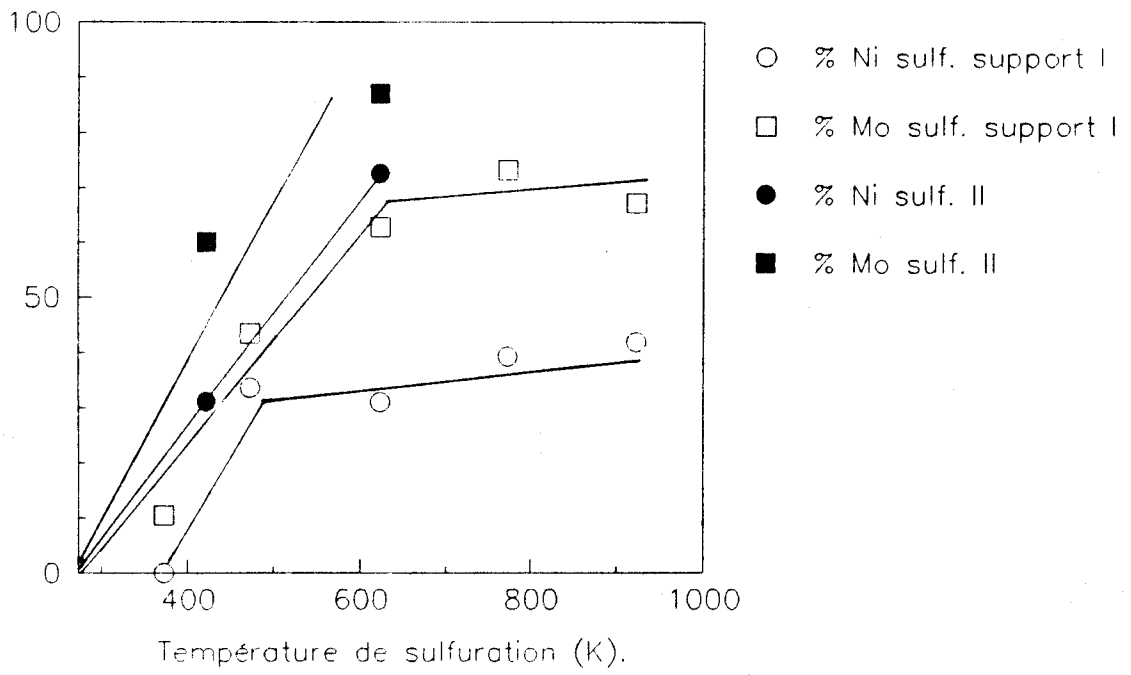


Figure V-11: Evolution des taux de sulfuration du Ni et du Mo en fonction de la température de sulfuration des catalyseurs NiMo supportés sur aluminat de nickel I et II.

très inférieur à celui observé pour les supports précédents.

Le taux de sulfuration du Ni atteint une valeur optimale à 473 K, et correspond à 36 % de nickel sulfuré et, ce taux est stable à 923 K.

2-3-2 - NiMo supportés sur NiAl₂O₄ (II):

A des fins de comparaison avec le support (I) et MgAl₂O₄ (II), nous avons choisi d'étudier l'influence de deux températures particulières de sulfuration du catalyseur NiMo équivalent, de teneurs 2.8 atomes.Mo.nm⁻², et $\alpha = 0.3$. Les températures 423 et 623 K, correspondent respectivement au taux maximal de sulfuration du Ni et du Mo pour le catalyseur NiMo / NiAl₂O₄ (I).

Dans un premier temps, nous allons comparer les résultats obtenus sur les supports (I) et (II), de ce fait, les résultats sont reportés dans les mêmes figures (10,11).

La température de sulfuration n'affecte pas la dispersion des phases actives car il n'existe aucune différence entre les rapports d'intensités XPS à l'issue de traitements à 423 et 623 K. Toutefois, par comparaison avec le précurseur oxyde, une baisse du signal du Mo se produit à la sulfuration, elle indique la formation de cristallites probablement de MoS₂, en surface.

2-3-3 - La comparaison des deux supports aluminates de Ni:

L'évolution de la dispersion des phase actives en surface en fonction de la température de sulfuration, est similaire pour les deux supports, cependant, la comparaison avec la dispersion des phases oxydes correspondantes montre que les cristallites de MoS₂ se formant sur le support (II) sont de taille plus importante, puisqu'une baisse du signal du Mo a pu être constatée dans ce cas. La sulfuration plus importante conduit sur ce support à l'empilement des feuillets de MoS₂ et on remarque que le taux de sulfuration du Ni est également supérieur. Cependant, la nature des phases

de sulfure de Ni ne peut être discutée compte tenu de la grande quantité de nickel présente dans le support. Toutefois, les résultats obtenus en tests catalytiques ont montré de meilleures performances pour le catalyseur de plus grande aire spécifique. De ce fait, il faudrait examiner le rôle du Ni du support, et déterminer s'il peut participer à la formation de la phase "NiMoS" dans le but d'optimiser le rapport α .

2-4 - Les catalyseurs NiMo supportés sur ZrO₂:

Une étude systématique de la température de sulfuration n'a pas été entreprise sur ce support (I), seule une sulfuration dans les conditions standard a été effectuée. Les résultats obtenus après sulfuration sont comparés avec ceux du catalyseur oxyde NiMo /ZrO₂ (3.3 atomes.Mo.nm⁻², et $\alpha = 0.4$) dans le tableau suivant:

Tableau V-3: Comparaison des résultats XPS obtenus pour le catalyseur oxyde et sulfure: NiMo supporté sur zircone (3.3 atomes.nm⁻², $\alpha = 0.3$).

Echantil.	E ₁ Mo3d (eV)	E ₁ Ni2p (eV)	(IMo / IZr)xps	(INi / IZr)xps	δE
NiMo/Oxyde	232.4	856.7	0.08	0.026	624.3
NiMo/Sulfu ré.	229.0	853.9	0.12	0.017	624.9

L'énergie de liaison du Ni en phase oxyde est plus élevée que celle observée sur les NiMo déposés sur les supports de type "alumine", ce glissement est probablement dû à des problèmes de références d'énergie puisque nous ne disposons plus dans ce cas de l'étalon interne Al2p. Pour cette raison, nous avons référencé les énergies de liaison des éléments

sulfurés par rapport au niveau S2p, comme pour les catalyseurs NiMo massiques dans le précédent chapitre. Les énergies de liaison des niveaux Mo 3d_{5/2}, Ni 2p_{3/2} et, la différence d'énergie δE , caractérisent un sulfure mixte de type "NiMoS" après une sulfuration dans les conditions standard. D'autre part, les taux de sulfuration du Ni et du Mo correspondant sont respectivement de 97 et 91 % (valeurs similaires à celles obtenues pour le catalyseur de référence sulfuré dans les conditions standard).

2-5 - NiMo supporté sur TiO₂-ZrO₂:

Le catalyseur de teneurs 3.5 atomes Mo.nm⁻² et α égal 0.6 a été sulfuré dans les conditions standard.

Les résultats comparatifs entre l'état oxyde et sulfure sont reportés dans le tableau suivant (les énergies de liaison des espèces sulfurées sont référencées au niveau S 2p):

Tableau V-4: Résultats XPS comparatifs entre l'état oxyde et sulfuré du catalyseur NiMo supporté sur TiO₂- ZrO₂.

Catalyseur	E ₁ Mo3d (eV).	E ₁ Ni2p (eV)	δE	(IMo3d / ITi)xps	(INi2p / Ti)xps
NiMo Oxyde.	232.1	855.7	623.6	0.59	0.26
NiMo Sulfure.	229.1	853.9	624.8	0.54	0.20

Après un traitement de sulfuration dans les conditions standard, il se forme la phase active "NiMoS" (caractérisée par l'énergie de liaison du niveau Ni2p_{3/2}, et la différence d'énergie δE). D'autre part, une légère diminution du signal du Mo comparativement au catalyseur oxyde, semble indiquer un empilement des feuillets de MoS₂.

2-6 - Détermination d'un effet de support: bilan:

Nous avons établi, à l'issue de l'étude des catalyseurs oxydes un effet de support sur la nature des espèces à base de Mo supportées, l'interaction de celles-ci avec le promoteur et leur dispersion à la surface du catalyseur. L'étude de la sulfuration nous permet maintenant, de faire un bilan d'un effet de support éventuel sur la genèse de la phase active "NiMoS" et sur sa dispersion.

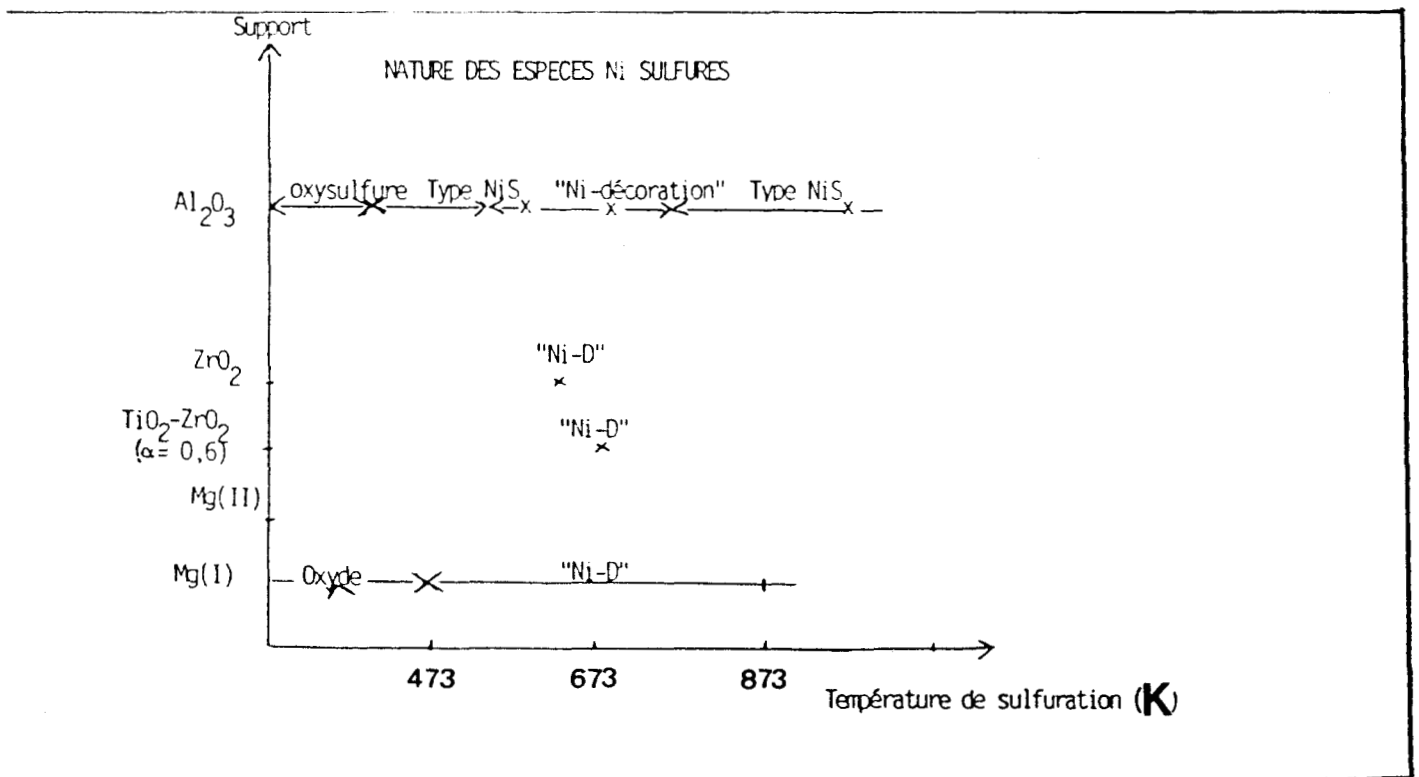
2-6-1 - La genèse de la phase "NiMoS":

Les différents résultats obtenus sont reportés dans le tableau V-5, et il s'en dégage les points suivants:

- d'une manière générale, la phase "NiMoS" est détectée sur tous les supports à l'issue d'une sulfuration dans les conditions standard.
- Lors de l'étude de la formation de cette phase sur les catalyseurs industriels HR 346 et HR 348, nous avons constaté qu'elle apparaît à des températures similaires (523-573 K) sur les deux supports; mais qu'elle est stable à des températures élevées sur alumine modifiée au phosphore, alors que des agrégats de NiS_x ($1 < x < 2$) se forment en surface dès 773 K en surface de l'alumine.
- la formation de cette phase sur les supports aluminates de magnésium a lieu également dès les températures de 523-573 K, mais comme sur alumine, à partir de 773 K, le nickel sulfuré semble en faible interaction avec le molybdène et des espèces NiS_x sont détectées en surface du support (I).
- enfin, les meilleures performances catalytiques en hydrotraitement, peuvent être corrélées à une bonne dispersion de la phase "NiMoS".

L'étude des premières étapes de sulfuration des catalyseurs Mo supportés sur alumine (d'après E. Payen et coll. (3)), a permis d'établir les bases du mécanisme de la sulfuration, avec notamment l'identification de différentes espèces à base de Mo se formant au fur et à mesure de ce

Tableau V-5: Nature des espèces de Ni supportées en fonction de la température de sulfuration (K) pour les catalyseurs NiMo sur différents supports.



traitement: elles sont reportées à la figure (V-12). En particulier, il a été démontré, qu'à des températures inférieures à 473 K, le disulfure de molybdène ne se formait pas sur ces catalyseurs. Ce résultat explique le fait, qu'à ces températures, la phase "NiMoS" n'a pas été identifiée pour les catalyseurs NiMo sur les différents supports. La quantité appréciable de soufre déjà présent dès 373 K, provient des espèces intermédiaires de type oxysulfure.

2-6-2 - Etude de la dispersion des espèces sulfurées:

Nous pouvons également comparer tous ces supports, par leur aptitude à bien disperser la phase active "NiMoS" (observée sur tous les catalyseurs sulfurés dans les conditions standards). Les rapports d'intensités XPS comparatifs entre les phases oxydes et sulfures de ces catalyseurs sont reportés dans le tableau V-6.

Nous distinguons deux catégories de supports:

D'une part, ceux pour lesquels aucune différence avec la dispersion de la phase oxyde, et/ou parfois une meilleure dispersion de la phase sulfure est observée; il s'agit des supports: aluminates de magnésium (I) et (II), aluminate de Ni (I), et zircon.

D'autre part, les supports à base d'oxyde de titane, aluminate de Ni (II), et de type alumine pure ou modifiée, pour lesquels, le signal du Mo diminue très légèrement. Néanmoins, la sulfuration standard affecte peu la dispersion de la phase active.

Tableau V-6: Rapports d'intensités XPS comparatifs entre les phases oxydes et sulfures des catalyseurs NiMo "optimisés" sur différents supports.

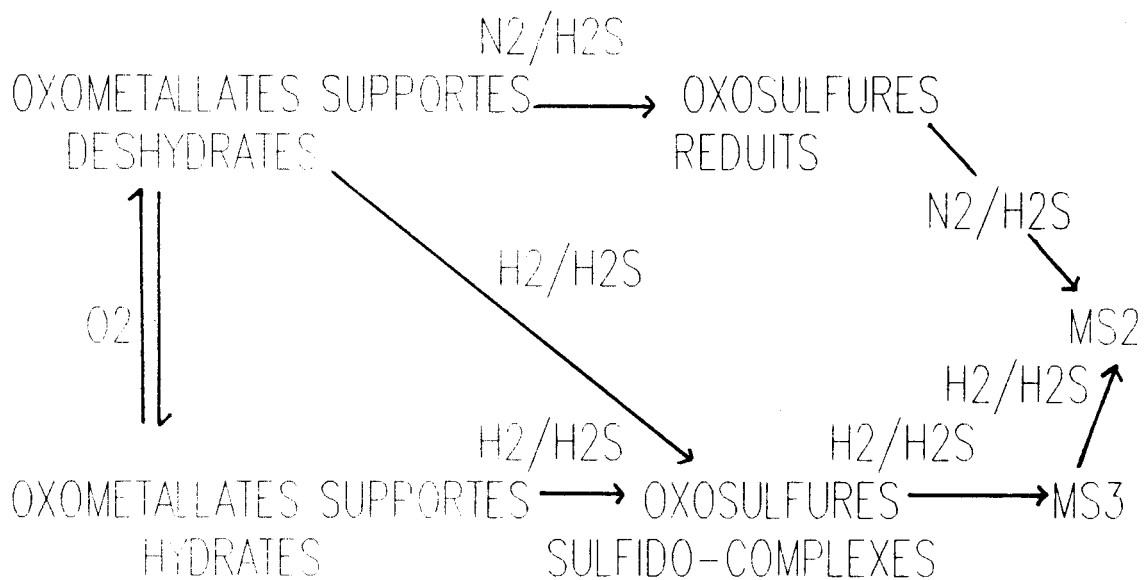


Figure V-12 : Intermédiaires de sulfuration formés lors de la sulfuration des catalyseurs MoO_3 supportés sur alumine (3).

Catalyseur.	(IMo3d/IA12p) oxyde.	(IMo3d/IA12p) sulfure.
HR 346	1.16	1.0
HR 348	1.32	1.21
NiMo/Mg I (2.8;0.3)	0.64	0.66
NiMo/MgII (2.8;0.3)	0.93	0.94
NiMo/Ni I (2.8;0.3)	0.70	0.74
NiMo/NiII (2.8;0.3)	0.86	0.83
NiMo/Zr I (3.3;0.4)	0.08	0.12
NiMo/Ti I (3.5;0.6)	0.59	0.54

2-7 - Effet de l'hydratation lors de la sulfuration sur la dispersion:

Lors de l'étude de la sulfuration, nous avons constaté un effet de la tension de vapeur d'eau dans le réacteur sur la dispersion des phases actives. Afin de démontrer l'effet de ce paramètre, nous avons mis au point deux procédures opératoires de la sulfuration. Les deux configurations suivantes du bâti expérimental ont été utilisées:

- montage expérimental décrit en annexe (IV) avec un piège d'hydrogène sulfuré en sortie du réacteur (pastilles de soude ou de

potasse), que nous dénommerons de type A.

- un montage expérimental muni d'un piège d'H₂S en solution: pastilles de soude ou de potasse dissoutes dans l'eau: configuration de type B.

Les résultats d'une étude comparative des deux procédures menées sur le rapport d'intensité du Mo pour les différents catalyseurs sont répertoriés dans le tableau V-7. Aucune évolution des signaux du Ni et du S, ni des taux de sulfuration des espèces Ni et Mo n'apparaît.

Tableau V-7: Comparaison des rapports d'intensités XPS obtenues pour les deux configurations du montage expérimental.

(IMo3d / IAl2p)xps.	oxyde	A	B
HR 346	1.16	1.0 (1.6)	0.85 (3.8)
NiMo / NiAl ₂ O ₄ (I) (2.8;0.3).	0.70	0.74	0.58 (1.9)
NiMo / MgAl ₂ O ₄ (I) (2.8;0.3).	0.64	0.66	0.51 (2.4)

Par contre, nous observons que le signal XPS du Mo est nettement moins intense dans le cas où le piège est en solution, ce qui indique une moins bonne dispersion du sulfure de Mo, dû à la formation de cristallites de MoS₂ plus épais.

La dispersion de la phase "NiMoS" lorsqu'elle est comparée à celles

des phases oxydes, peut être quantifiée et le sulfure de Mo étant lamellaire, être ramenée à un nombre de feuillets empilés, au moyen de la formule (I) suivante, selon le modèle théorique de Kerkhof et Moulijn (5):

$$\frac{(I_{Mo3d}/I_{Al2p})_{cristallites}}{(I_{Mo3d}/I_{Al2p})_{monocouche}} = \frac{1 - e^{-\alpha}}{\alpha}$$

$$\text{où } \alpha = \frac{c}{\lambda}$$

c: épaisseur des cristallites.

λ : libre parcours moyen des photoélectrons.

L'estimation du libre parcours moyen nécessite au préalable, l'évaluation de l'épaisseur de la monocouche de MoS₂ à la surface du catalyseur, par la formule (II) suivante:

$$\alpha^3 = \frac{A \cdot 10^{24}}{\rho \cdot n \cdot N}$$

où, A: est la masse molaire du solide (M MoS₂ = 160.07g).

n: le nombre d'atomes dans MoS₂ (n = 3).

ρ : la densité en kilogrammes par centimètres cubes.

N: le nombre d'Avogadro.

L'épaisseur de la monocouche ainsi obtenue est alors, introduite dans la formule (III), établie par Seah et Dench (6) pour les composés inorganiques:

$$\lambda_m = \frac{2170}{E^2} + 0.72 \cdot (\alpha \cdot E)^{1/2}$$

Nous avons donc pu calculer une épaisseur de la monocouche égale à 2.6 Å°, et un libre parcours moyen de 35 Å°.

A l'aide de ces paramètres a et c, nous avons appliqué la formule (I) aux rapports d'intensités du Mo dans le cas des deux configurations du bâti expérimental, et reporté le nombre de feuillets empilés entre parenthèses dans le tableau précédent (V-7). On démontre que la présence de vapeurs d'eau lors de la sulfuration, favorise l'empilement de feuillets de MoS₂. Ces observations sont à rapprocher des résultats établis au laboratoire par LRS, montrant que la présence de vapeur d'eau dans le mélange sulfurant accélère la formation du disulfure de Mo (MoS₂), observations en accord avec des études par TPS menées par P. Arnoldy et coll. (7).

3- Etude de la stabilité de la phase "NiMoS":

3-1 - Etude de la réduction:

3-1-1 - Rappels bibliographiques:

La procédure industrielle d'utilisation des catalyseurs NiMo sulfurés / supports (dans les conditions standard), se déroule sous pression d'hydrogène qui peut conduire à une modification du catalyseur (réduction), bien que la pression partielle d'hydrogène sulfuré ne soit pas nulle. Lors de traitements sous H₂ à pression atmosphérique, il a été établi sur les catalyseurs NiMo / γ Al₂O₃, qu'il se créait des lacunes anioniques, responsables de l'activité catalytiques pour les réactions modèles: hydrogénation et isomérisation de l'isoprène et du 1,3 pentadiène (8,9).

Afin de déterminer un effet de support sur la stabilité de la phase "NiMoS", des réductions progressives ont été menées sur les phases "NiMoS" précédemment décrites.

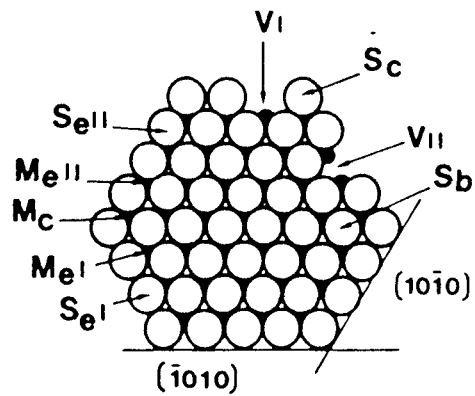
Les données de la littérature (9) sur la réduction des catalyseurs sulfurés de type Mo et NiMo sur alumine, consistent essentiellement à l'identification dans ces catalyseurs de trois types de soufre "labiles" différant par leur environnement (S_I , S_{II} et S_{III}), dont l'extraction lors de la réduction produit des vacances anioniques (sites actifs catalytiques en hydrotraitement). Les différents ions soufre et Mo pouvant exister dans un feuillet de MoS_2 sont explicités à la figure (V-13). A. Wambeke et coll. (9) ont établi la nature des insaturations existant suivant la température de réduction, et calculé la stoechiométrie S/Mo (pour le catalyseur de teneur 9% MoO_3 / Al_2O_3):

- Aux températures inférieures à 473 K: on a extraction des sulfures S_I et la stoechiométrie S/Mo du catalyseur de 2.46-2.36 avant le traitement baisse à 1.96.
- entre 473 et 973: on a extraction des sulfures S_{II} et la stoechiométrie S/Mo passe à 1.30.
- A des températures supérieures à 973 K: on observe la destruction de MoS_2 par extraction des S_{III} .

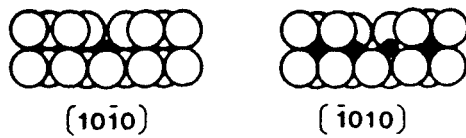
3-1-2 - Etude d'un traitement réducteur sur le catalyseur industriel NiMo/ Al_2O_3 (HR 346) sulfuré:

Pour l'étude de l'influence de la température de ce traitement sur la nature des phases et de leur dispersion, une sulfuration préliminaire des catalyseurs a été effectuée selon la méthode standard, suivie d'une réduction sous hydrogène pendant 4 heures à des températures comprises entre 423 et 773 K.

Nous avons évalué les taux de sulfuration du Ni et du Mo après le traitement réducteur et caractérisé la nature des phases sulfures en surface. Les résultats sont reportés dans la figure (V-14). On constate que le



Top view : basal plane (0001)



Side view

Figure V-13: Vues de dessus et de face d'un pavé hexagonal de MoS₂ constitué de 37 ions Mo, comportant les différents ions soufre et molybdène et les insaturations. (M, S, et V symbolisent respectivement métal, soufre et insaturation; et les indices e, b et c: signifient de bord (du pavé), basal et de coin).

Taux de sulfuration du Ni et du Mo.

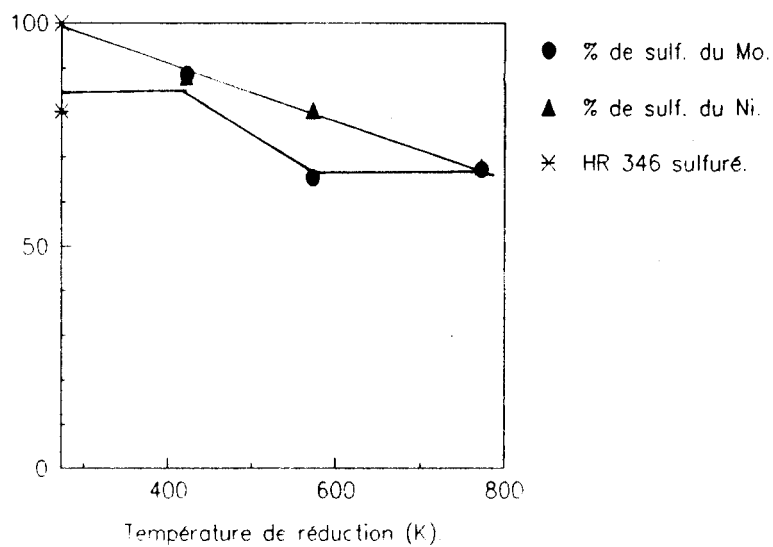


Figure V- 14: Evolution des taux de sulfuration du Ni et du Mo lors de la réduction.

traitement "réducteur" conduit à une diminution du taux de sulfuration du Ni et du Mo, due à la formation d'espèces oxydes de Ni et de Mo (identifiées par leur énergie de liaison XPS respectivement: 856.0 ± 0.2 eV et 232.2 ± 0.2 eV). Ce phénomène peut s'expliquer par une réaction des groupements -OH de l'alumine (fournis par l'interaction avec H₂) avec la phase "NiMoS" possédant diverses insaturations de coordination, entraînant ainsi l'oxydation du Mo et du Ni.

Par conséquent, les taux de sulfuration du nickel et du molybdène diminuent après un traitement réducteur, mais le Mo sulfuré semble toutefois plus stable que le Ni, puisqu'un traitement à des températures supérieures à 573 K est nécessaire pour le désulfurer en partie (18%), alors qu'un traitement à 423 K est suffisant pour qu'environ 20% du Ni en surface se retrouve dans un environnement oxyde.

D'autre part, la phase "NiMoS", présente en surface après une sulfuration standard n'est plus détectée dès que l'échantillon subit un traitement réducteur (à partir de 423 K); le catalyseur présente alors un mélange de phases sulfures où le Ni et le Mo ne semblent plus en interaction, et d'oxyde et/ou hydroxyde de Ni qui ne peut être identifié (type aluminate ou NiO) compte tenu de l'interférence du pic de l'oxyde avec celui du sulfure dans le spectre du Ni.

En parallèle, la quantité de soufre en surface diminue lors de la réduction. Cependant, la diminution observée n'est pas régulière en fonction de la température (figure V-15): une perte importante a lieu jusqu'à 573 K; puis à des températures de réduction supérieures, la teneur en soufre en surface demeure stable.

3-1-3 - Comparaison des catalyseurs NiMo supportés sur différents supports et détermination d'un effet de support pour la réduction:

Rapports d'intensités XPS.

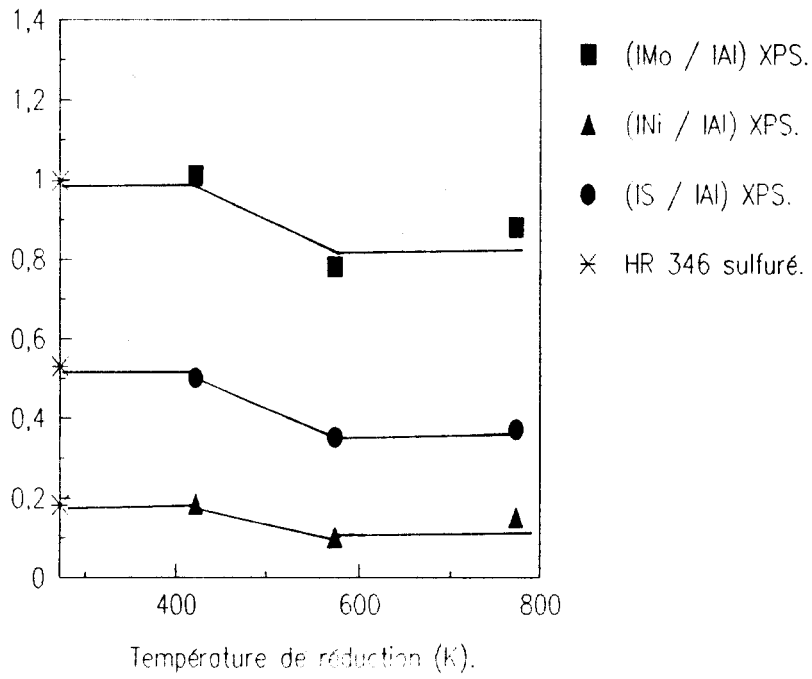


Figure V-15: Rapports d'intensités XPS en fonction de la température de réduction pour le catalyseur HR 346 sulfuré dans les conditions standard.

Les catalyseurs NiMo supportés sulfurés que nous avons réduits sont ceux pour lesquels une phase "NiMoS" a été détectée après la sulfuration. Les températures de réduction étudiées sont comprises entre 423 et 773 K. Nous avons reporté les résultats obtenus dans le tableau suivant:

Figure V-8: Taux de sulfuration comparatifs du Mo et du Ni entre les catalyseurs NiMo sur différents supports sulfurés et réduits.

Catalyseur.	μ Mo après sulf.	μ Mo après réduct	μ Ni après sulf.	μ Ni après réduct.	Nature des phases
NiMo/MgAl ₂ O ₄ (I)(2.8; 0.3)*	85 %	92 % ^b	100 %	100% ^b	"NiMoS"
NiMo/MgAl ₂ O ₄ (II) (2.8;0.3)	82 %	78 % ^a	100 %	99% ^a	"NiMoS"
NiMo/TiO ₂ -Z rO ₂ (3.5; 0.6)	84 %	69 % ^a	88%	70% ^a	phases oxydes + NiS _x +MoS ₂ .

* Entre parenthèses: les teneurs en Mo (atomes.nm⁻²) et en Ni (α).

a: réduction à 150°C (4 heures).

b: jusqu'à la température de réduction de 400°C (4 heures).

Nous observons que la phase "NiMoS" supportée sur aluminate (I) et (II) reste stable lors d'un traitement réducteur jusqu'à la température de 673 K, alors qu'une réoxydation partielle du Ni et du Mo survient sur le support à base d'oxyde de titane à la température de 423 K. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une moins bonne dispersion du disulfure de Mo

dans le cas de ce support à base de TiO_2 . Aussi, cette stabilité moindre peut être expliquée par deux effets liés, à savoir l'empilement des feuillets de MoS_2 et/ou la nature même du support.

CONCLUSIONS:

A partir de l'étude de la genèse de la phase "NiMoS", nous avons établi son domaine d'existence dans une gamme de température entre 473 et 773 K. Les résultats obtenus au laboratoire (3) sur le système Mo supporté sur alumine, ont permis de montrer que le seuil basse température correspond à la formation du disulfure de Mo (MoS_2).

Toutefois, un effet de support a été mis en évidence pour la dispersion de cette phase active. En effet, les supports aluminate de magnésium (I et II), de nickel (I) et zircon dispersent de façon similaire les phases oxyde et sulfure, tandis que des cristallites de MoS_2 de taille plus importante se forment sur les supports aluminate de nickel (II), alumine (pure ou modifiée au phosphore) et l'oxyde de titane (modifié). Ces derniers catalyseurs sont les plus actifs pour les tests d'activité en HDN, qui ont été menés par les autres équipes de ce projet. Il semble donc, que de bonnes performances catalytiques en hydrotraitement soient corrélées à une taille plus importante de cristallites, taille correspondant à 2 feuillets de MoS_2 ou plus.

L'étude de la stabilité de cette phase active a montré que le traitement sous H_2 provoque une oxydation partielle des espèces Ni et Mo sulfurées par le départ de soufre, avec destruction de la phase "NiMoS". Il est peu probable qu'un tel phénomène se produise dans les conditions de travail en pilote industriel, compte tenu de la pression partielle d'hydrogène sulfuré résiduelle dans le milieu réducteur. Des corrélations entre les résultats obtenus par la caractérisation physico-chimique de l'état "réduit" avec les performances catalytiques ne peuvent être directement établies.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- (1) B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling et K. Siegbahn, *Physica Scripta.*, 1, 286 (1970).
- (2) J. Fuggle et N. Martensson, *J. Electron Spectrosc.*, 21, 275 (1980).
- (3) E. Payen, S. Kasztelan, S. Houssenbay, R. Szymanski et J. Grimblot, acceptée pour publication dans *J. Phys. Chem.* (1989).
- (4) F.E. Massoth, *Advances in catalysis*, 27, 265 (1978).
- (5) F.P.J.M. Kerkhof et J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.*, 83, 1612 (1979).
- (6) M.P. Seah et W.A. Dench, *Surface and Interface Analysis.*, 1 (1979).
- (7) P. Arnoldy, J.A.M. Van Den Heijkant, G.D. De Bok et J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 92, 35 (1985).
- (8) S. Kasztelan, L. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, Vol.96, 1003 (1987).
- (9) A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, *J. Catal.*, 109, 320 (1988).

CONCLUSION GENERALE.

CONCLUSION GENERALE:

L'étude par XPS et spectroscopie Raman (LRS) des nouveaux catalyseurs d'HDN préparés dans le cadre de ce contrat européen liant partenaires universitaires et industriels, a permis d'établir les résultats suivants:

- Parmi les solides étudiés, les supports de type spinelle (de grande aire spécifique) et ceux à base de zircone et d'oxyde de titane modifiés, sont optimisés au niveau textural et structural. Il est donc, possible d'envisager leur utilisation en catalyse d'hydrotraitement.

- L'effet du support sur la nature des phases molybdates supportées et leur dispersion a permis de classer ceux-ci, selon les deux critères suivants:

- critère de basicité établi par LRS qui permet de préciser la limite de détection de l'espèce monomère de molybdène:

$\gamma \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2$ pure ou modifiée $< \text{TiO}_2$ modifié $< \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (II) et NiAl_2O_4 (II) $< \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (I).

- La limite de recouvrement en monocouche du Mo déterminé par XPS (critère de bonne dispersion) et par LRS (détection de MoO_3):

$\text{ZrO}_2 < \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (I) et (II) # NiAl_2O_4 (I) $< \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$.

- Lors de l'ajout du promoteur, sur les supports zircone et de type spinelle: alumine, et aluminates de nickel et de magnésium (de grande aire spécifique), une interaction entre le nickel et la (les) phase(s) polymolybdate(s) déposée(s) a été mise en évidence.

- L'étude de la genèse de la phase active "NiMoS" en fonction de la température de sulfuration a montré qu'un seuil de température (523 K) était nécessaire pour la formation de ce sulfure mixte. Ce qui est conforme aux résultats obtenus au laboratoire sur le catalyseur Mo supporté sur alumine (apparition du disulfure de Mo à partir de 473 K). Il n'a pas été mis en évidence un effet direct du support sur la genèse de la phase "NiMoS", cependant, ces supports se distinguent par leur aptitude à disperser la phase active: les supports dispersant également la phase oxyde et sulfure

(zircone, aluminat de magnésium et aluminat de nickel _(I)) et ceux pour lesquels la phase sulfure est moins bien dispersée (alumine pure ou modifiée au phosphore, TiO₂ stabilisé et aluminat de nickel _(II)).

Au terme de ce travail, il apparaît donc, que les catalyseurs de type spinelle sont les plus prometteurs pour les réactions d'hydrodézotation, notamment en raison de leur basicité relative, mais également des limites de recouvrement en monocouche des phases actives (Mo) élevées, et de l'existence d'une interaction du promoteur (Ni) avec les phases molybdates déposées.

Par la suite, il serait intéressant de déterminer l'importance de la dispersion (taille et empilement) de la phase active "NiMoS" sur l'activité catalytique. En effet, lorsque l'on compare les supports de type aluminates entre-eux, on peut remarquer qu'ils diffèrent par leur aptitude à disperser la phase active sulfure, ce qui pourrait être corrélé aux résultats obtenus pour les tests d'activité (effectués par les autres équipes participant au contrat). Les meilleures performances ont été notées pour le catalyseur à base d'aluminat de nickel.

ANNEXES

ANNEXE I.

La méthode de préparation et les caractéristiques physico-chimiques des différents supports étudiés sont reportées dans le tableau I-1 suivant: (les valeurs entre parenthèses correspondent à la nomenclature):

Support.	Aire spécifique (m ² .g ⁻¹).	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Méthode de prép.	Diverses.
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	230	0.5		
MgAl_2O_4 (I)	82.5	0.72	sous brevet (I.F.P).	caract.RX (tableau I-2)
NiAl_2O_4 (I)	74.5	0.59	id.	(tableau I-2)
MgAl_2O_4 (II).	140	0.86 (voir fig.I-1)	id.	-
NiAl_2O_4 (II)	140	0.86 (fig.I-1)	id.	-
ZrO_2 (I).	35	0.2	$\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$ calc. à 500°C sous air.	-
ZrO_2 (II)	205 (pas calcinée)	# 0.3	(*).	-
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	165	# 0.3	Imprégn. de Y_2O_3 (10% en pds) sur ZrO_2 .	
$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (I)	121	# 0.3	Imprégn. à sec de nitrate de zirconyle sur TiO_2 (130 m ² .g ⁻¹).	-

TiO ₂ -ZrO ₂ (II)	118	0.277 (distribution centrée à r=35 A°).	Idem mais TiO ₂ (219 m ² .g ⁻¹).	inerte vis à vis de la sulfuration.
MgO	40	0.03		commercial (Merck).

(*)

x La méthode est dérivée de celle décrite par T. RIJNTEN (Thèse, Université de Delft, 1971). Elle permet, par déshydratation d'un hydrogel précipité à partir de solutions aqueuses de zirconium, d'obtenir la cristallisation à basse température (100°C) de l'oxyde amorphe. L'une ou l'autre des deux variétés cristallines peut être préparée :

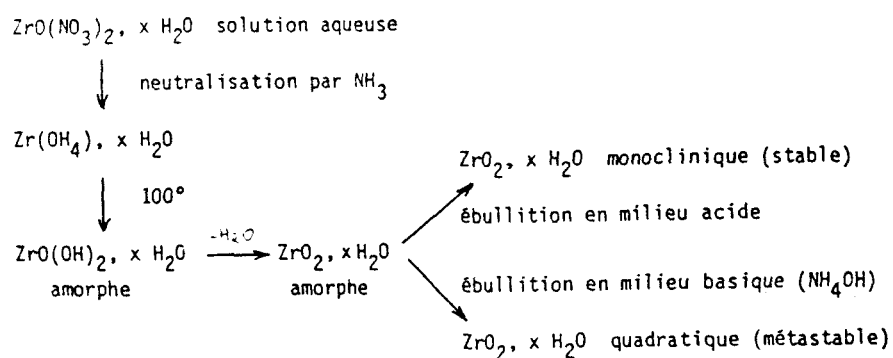


Tableau I-2: Caractérisation par diffraction X des supports aluminates de type (I).

Diffraction X : (Etalon interne: S_1)	$MgAl_2O_4 \geq 85\%$ $a = 8,055 \text{ \AA} \pm 0,01$ Taille moyenne suivant $[440] \approx 85 \text{ \AA}$ Traces de MgO	$NiAl_2O_4$ $a = 8,02 \text{ \AA} \pm 0,01$ Taille moyenne suivant $[440] \approx 80 \text{ \AA}$ Traces de NiO
<u>Textures :</u>		
S_{BET} (m ² /g)	82,5	74,5
dg (g/cm ³)	0,98	1,20
ds (g/cm ³)	3,37	4,11
V.P.T. (cm ³ /g)	0,72	0,59
V.P. à 1μ (cm ³ /g)	0,12	0,11
V.P. à $0,1 \mu$ (cm ³ /g)	0,26	0,23
ϕ macro (Å)	17500	15000
ϕ micro (Å)	167	140
D.R.T. (g./cm ³)	0,609	0,749
granulométrie (mm)	fines (0,5-1)	fines (0,5-1)

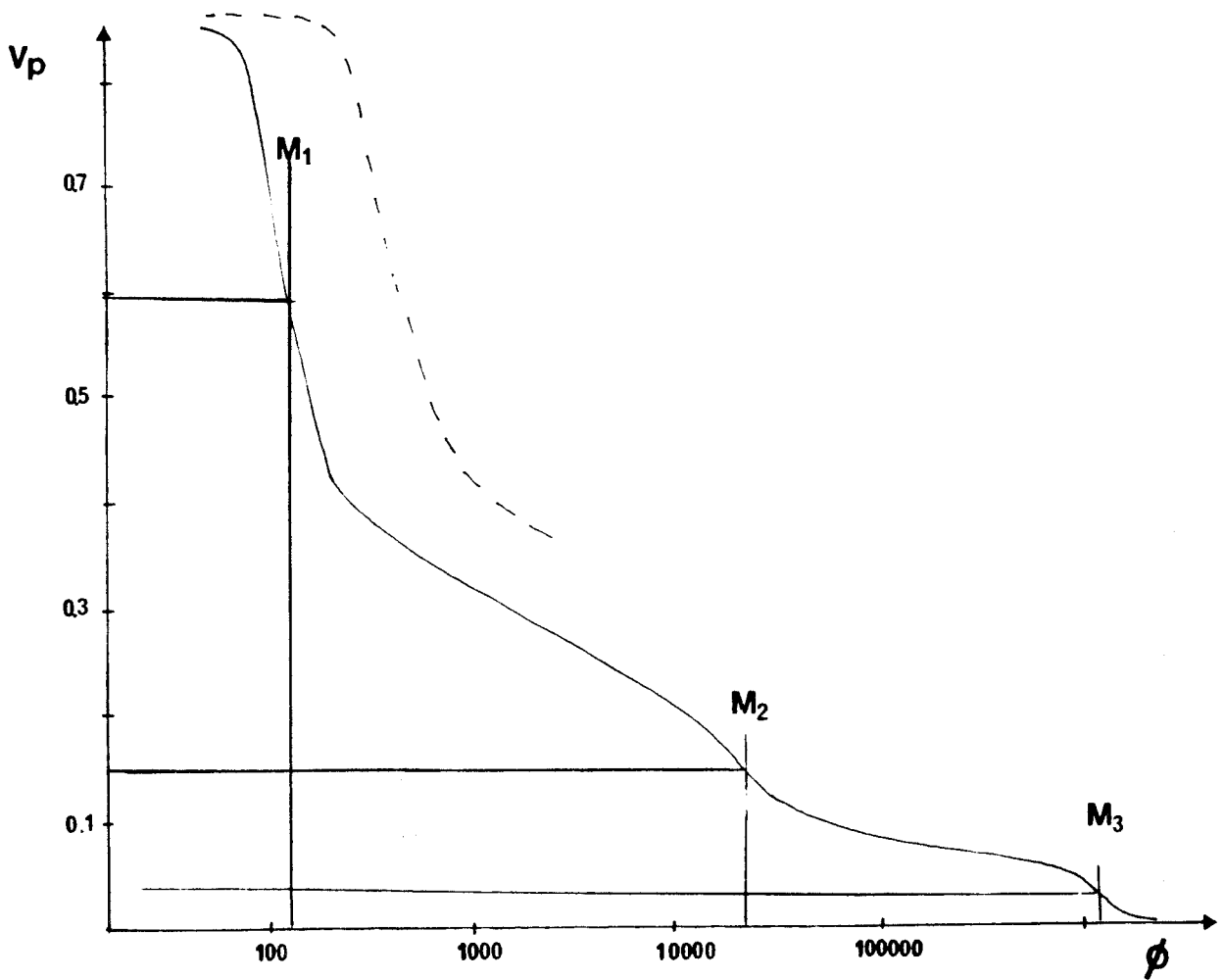


Figure I-1: Caractérisation des supports de type aluminates (II) par porosimétrie au mercure (en trait plein (intr.), en pointillé (extr.).

2 modes: $M_1 = 100 \text{ \AA}$.

$M_2 = 15000 \text{ \AA}$.

ANNEXE II: LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS.

2-1: PRINCIPE:

La spectroscopie de photoélectrons utilise le principe de l'émission d'électrons par un matériau soumis à une irradiation électromagnétique. Celle-ci peut être des rayons X (X.P.S) permettant d'atteindre les électrons des couches de valence.

Les électrons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique E_c qui satisfait en première approximation à la relation:

$$E_{Cx} = hv - E_{lx} \quad (2.1)$$

avec:

E_{Cx} : énergie cinétique de l'électron provenant de l'élément X.

hv : énergie du photon X ou UV incident.

E_{lx} : énergie de liaison de l'électron d'un niveau électronique pour l'élément X du matériau.

Après éjection du photoélectron, l'un des mécanismes de déséxcitation possible est le phénomène AUGER qui provoque l'expulsion d'un second électron selon le schéma suivant:

L'énergie cinétique de cet électron (appelé électron Auger) est en première approximation:

$$E_{Cx} = E_i - (E_j - E_k). \quad (2.2)$$

avec:

E_k : énergie de liaison du photoélectron X.

E_j : énergie du niveau de l'électron de relaxation.

E_i : énergie du niveau de l'électron Auger.

E_{Cx} est indépendante de la radiation incidente $h\nu$.

La XPS consiste donc à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par le matériau étudié.

2-2 - APPAREILLAGE:

L'appareil utilisé est un A.E.I de type ES 200B. Il se compose d'une source de rayons X, d'un analyseur d'énergie, d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le schéma de principe est reporté figure 2.1.

2-2-1: La source:

La source de R.X est la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium d' $h\nu = 1486.6$ eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0.8 eV. La puissance fournie au canon à rayon X est de 300 watts (12 KeV, 25 mA). L'angle d'incidence des photons X et l'angle d'éjection des électrons font chacun 45° par rapport au plan de l'échantillon.

2-2-2: L'analyseur:

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique, constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable V.

2-2-3: Le détecteur:

Les électrons parvenant à la sortie de l'analyseur sont ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Leur nombre est très faible. Il est amplifié par un multiplicateur d'électrons (channeltron) avant la mesure.

L'acquisition peut être soit analogique soit digitale.

2-2-4: Le vide:

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photoélectrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-7} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

2-2-5: Mise en oeuvre de l'échantillon:

Les échantillons étudiés se présentent sous forme d'extrudés ou de billes. Après broyage, la poudre obtenue peut être mise en oeuvre par:

- Méthode I:

Pressage sur un porte-échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium assurant un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon. Cette méthode ne permet pas le chauffage de l'échantillon.

- Méthode II:

Mise en suspension de la poudre dans un agent mouillant (isopropanol) et vaporisation sur un face plane du porte-échantillon.

- Méthode III:

Pressage en pastille ou sur un porte-échantillon en acier creusé d'une cavité.

La méthode I a été systématiquement utilisée en XPS.

2-3: ANALYSE PAR XPS:

2-3-1: Analyse quantitative:

La relation 2.1 montre que l'on peut recueillir tous les électrons issus des niveaux dont l'énergie est inférieure à l'énergie incidente. En XPS celle-ci est de l'ordre de 1500 eV permettant d'atteindre les niveaux de coeur dont l'énergie est caractéristique d'un atome donné. La XPS permet donc l'analyse qualitative de tous les éléments, sauf H et He.

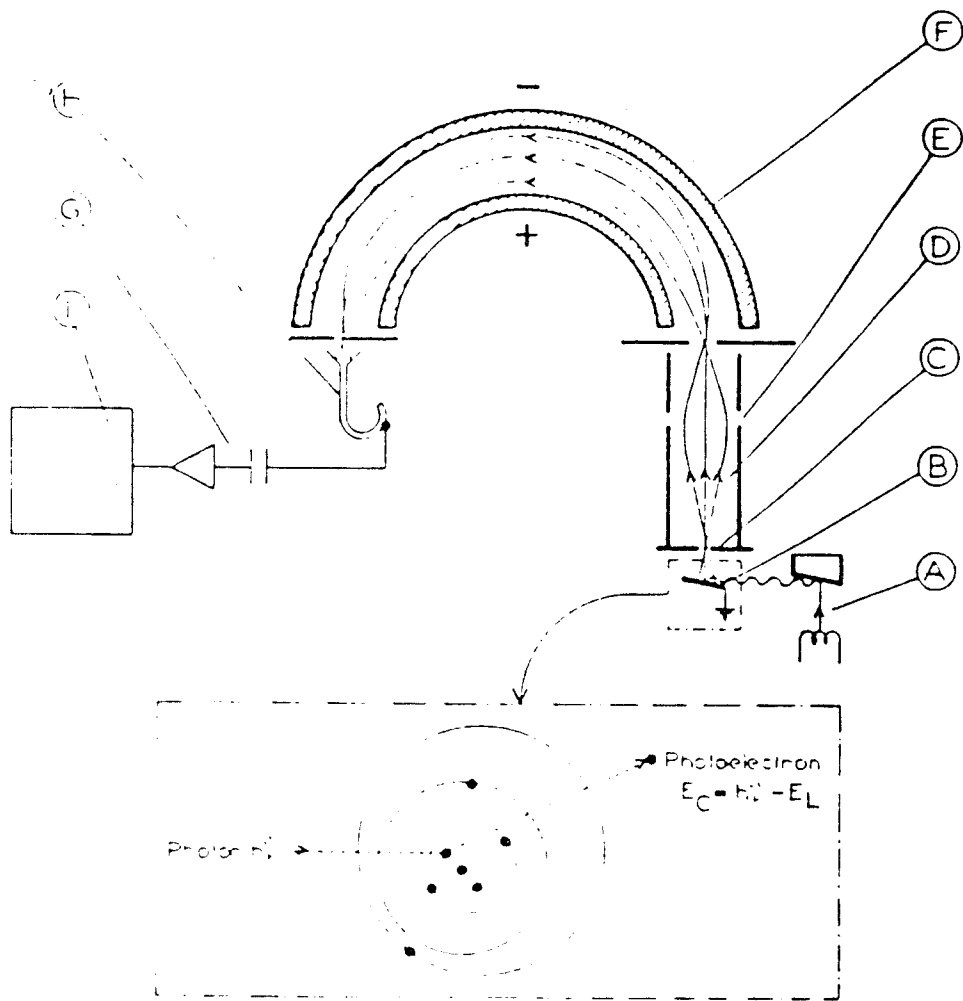
Un spectre photoélectronique d'un catalyseur sulfuré NiMo / γ Al₂O₃ est reporté à la figure 2.2. On y observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être singulets (O1s, Al2s, Al2p, S2p, Cls) ou doublet (Mo3d_{3/2,5/2}), ou accompagnés de pics "satellites" (notamment pour Ni2p_{1/2}, Ni2p_{3/2}). On observe également des pics d'électrons Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic est accompagné d'un fond continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques.

Les niveaux électroniques particulièrement étudiés pour les catalyseurs NiMo sont:

- Le doublet Mo3d_{3/2,5/2}
- Ni2p_{3/2} et/ou Ni2p_{1/2}
- Al2p et/ou Al2s
- O1s
- Cls (carbone de contamination)

2-3-2 Déplacement chimique:

Les niveaux électroniques de coeur d'un élément sont sensibles à l'environnement chimique, au degré d'oxydation, au site cristallographique de celui-ci. Il en résulte des mesures d'énergie de liaisons déplacées de quelques électrons- volts en fonction de ces paramètres donnant accès à l'information sur le degré d'oxydation du cation. On peut ainsi facilement distinguer le métal de son oxyde, de son sulfure et parfois un même cation dans des sites différents.



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

FIGURE 2.1

Principe et schéma d'un spectromètre
de photoélectrons

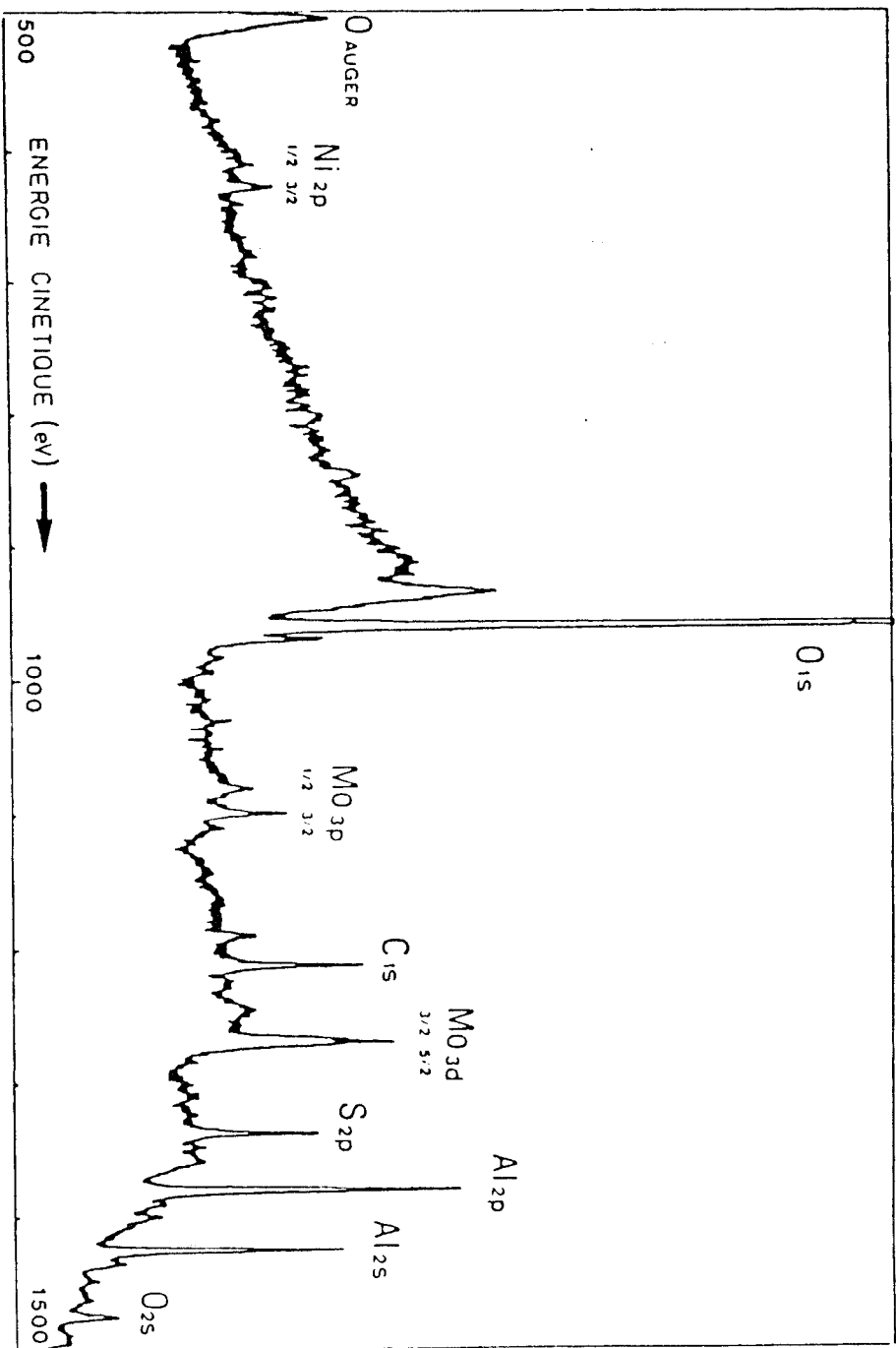


FIGURE 2.2

Spectre photoélectronique dans le domaine des énergies

cinétiques 500-1600 eV du catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfure MR346

L'identification se fait alors en comparant les énergies de liaison de l'électron d'un niveau d'un élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans un matériau de référence.

2-3-3: Détermination de l'énergie de liaison:

La relation 2.1 doit en réalité être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre ϕ_{sp} tel que:

$$E_{Cx} = h\nu - E_{lx} - \phi_{sp} \quad (2.3)$$

La fonction ϕ_{sp} peut être déterminée, a priori, avec un étalon convenable. Cependant, pour des échantillons isolants ou semi-conducteurs, cette détermination est moins facile car s'y ajoutent le phénomène d'effet de charge peu reproductible. Cet effet est dû aux charges positives créées par le départ des photoélectrons qui dans le cas des isolants ou semi-conducteurs sont mal neutralisées. Ces charges électriques superficielles créent à leur tour un potentiel qui ralentit les photoélectrons et donc déplace les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est résolue en utilisant un élément de référence interne à l'échantillon subissant le même effet de charge. Cet élément peut être soit une fine couche d'or vaporisée sur l'échantillon (pic Au4f_{7/2} à 84 eV), soit le carbone de contamination (pic C1s à 285 eV), soit un élément stable de l'échantillon tel que, dans le cas d'échantillons supportés sur alumine Al2p à 74.8 eV ou O1s à 531.5 eV (1).

Nous avons essentiellement utilisé la référence Al2p à 74.8 eV car le pic est bien mieux défini que celui du carbone C1s. Ainsi, à partir de l'élément X (E_{Cx}) à identifier, on peut calculer l'énergie de liaison de cet élément E_{lx} à l'aide de la relation:

$$E_{lx} = 74.8 + E_{cAl} - E_{Cx} \quad (2.4)$$

2-3-4: Analyse de surface:

Un électron ayant une énergie de 100 à 1500 eV peut parcourir dans un solide, une distance moyenne de 0.5 à 5 mm entre deux chocs (libre parcours moyen λ) (2). Cette distance est donc une fonction de l'énergie et du matériau. La probabilité pour qu'un photoélectron émis puisse sortir du solide sans subir de collisions inélastiques est donc très faible au delà d'une certaine profondeur. La technique XPS est donc une technique de surface.

2-3-5: Analyse quantitative:

Le nombre de photoélectrons mesurés provenant de la couche de surface du matériau et du niveau nlj de l'élément X s'écrit:

$$I_x = F \cdot \frac{d\sigma_x}{d\omega} \cdot N_x \cdot \lambda_x \cdot R \cdot \delta\omega \cdot T$$

(2.5)

avec:

- F: flux de photoélectrons incidents.
- $\frac{d\sigma_x}{d\omega}$: section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron.
- N_x : densité de centres émetteurs X (supposée uniforme).
- λ_x : libre parcours moyen du photoélectron.
- $\delta\omega$: angle solide d'acceptance de l'analyseur.
- T: facteur de transmission du spectromètre.

Dans le cas où le matériau est recouvert d'une couche de contamination d'épaisseur moyenne d et de libre parcours moyen λ' , on a alors une atténuation de: $e^{-\frac{d}{\lambda' \cdot \sin \theta}}$, avec θ angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'émission des photoélectrons.

Les valeurs des sections efficaces ont été calculées théoriquement par SCOFIELD (3). Elles peuvent être corrigées d'un facteur d'asymétrie calculé par REILMAN et coll. (4).

Le libre parcours moyen λ (E) est souvent exprimé par la relation empirique (5):

$$\lambda$$

$$(E) = a \cdot E^{0.77} \quad (2.6)$$

Quant au facteur de transmission pour notre spectromètre, il s'écrit (1):

$$T(E) = E \quad (2.7)$$

On peut donc écrire l'intensité I_{lj} avec:

$$I_{lj} = K \cdot F \cdot \sigma_{nl} \cdot E^{1.77} \cdot N \cdot R \quad (2.8)$$

2-3-6: Analyse semi-quantitative:

Les facteurs F et R (rugosité) sont difficiles à évaluer dans l'absolu. On se sert donc souvent de rapport d'intensité entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau. On a alors:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A \cdot E_A^{1.77} \cdot N_A \cdot R \cdot (E_A)}{\sigma_B \cdot E_B^{1.77} \cdot N_B \cdot R \cdot (E_B)} \quad (2.8)$$

avec éventuellement un terme tenant compte de la contamination:

$$e^{-\frac{d_1}{\lambda \cdot (E_A) \cdot \cos \theta}} \cdot e^{+\frac{d_1}{\lambda \cdot (E_B) \cdot \cos \theta}}$$

Dans le cas où $E_A = E_B$, on peut négliger les facteurs de rugosité et de contamination, ce qui donne:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A \cdot N_A \cdot E_A^{1.77}}{\sigma_B \cdot N_B \cdot E_B^{1.77}} \quad (2.10)$$

*En poursuivant les approximations ($E_A = E_B$), on obtient la formule simple valable à 10% près:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A \cdot N_A}{\sigma_B \cdot N_B}$$

(2.11)

2-3-7: Echelles de références XPS:

L'analyse de l'environnement chimique se fait par identification par rapport à des composés de référence. Des échelles de répartition des énergies des éléments Mo, Ni contenus dans divers matériaux et étudiés sur le même spectromètre ont été reportés par GRIMBLOT (6) pour Mo3d, que l'on peut compléter par les résultats de DUFRESNE (7) pour Ni2p_{1/2} et Ni2p_{3/2}.

D'autres informations peuvent être utilisées pour l'identification telles que la forme des spectres ou les rapports d'intensité du pic principal sur le pic satellite. Ceci est particulièrement utile pour les composés de Ni (8).

REFERENCES:

- (1) J. Mendialdua thèse d'état Lille No.599 (1983)
- (2) I. Lindau et W.E. Spicer, J. Electr. Spectrosc., 3, 409 (1974).
- (3) J.H. Scofield, J. Electr. Spectrosc., 8, 129 (1976).
- (4) R.F. Reilman, A. Msezane et S.T. Manson, J. Electr. Spectrosc., 8, 389 (1976).
- (5) M. Ebel, Surf. Int. Anal., 2, 173 (1980).
- (6) J. Grimblot thèse d'état No.367 (1977).
- (7) P. Dufresne thèse de docteur-ingénieur Lille No.260 (1981).
- (8) M.S. Mc Intyre et M.G. Cook, Anal. Chem., 47, 2208 (1975).

ANNEXE III: LA SPECTROSCOPIE RAMAN.

3-1: PRINCIPE

Un milieu matériel éclairé par une lumière monochromatique $h\nu_0$ peut diffuser celle-ci de manière élastique (diffusion Rayleigh, $h\nu_0$) et inélastique (diffusion Raman, $h\nu_1$). Dans ce dernier cas, l'écart en énergie $h\nu_0 - h\nu_1$ représente une modification de l'énergie vibrationnelle interne et/ou rotationnelle de la molécule, dans la mesure où la radiation excitatrice n'est pas suffisamment énergétique pour provoquer des transitions électroniques.

Le décalage en énergie peut être positif (diffusion Raman Anti-Stockes) ou négatif (diffusion Raman Stockes). La diffusion Raman est très peu intense, elle représente une intensité équivalente à 10^{-6} de la radiation incidente et 10^{-3} de la diffusion Rayleigh.

La différence de fréquence entre une raie Raman et la radiation incidente permet d'exprimer l'écart énergétique entre les deux niveaux de vibration considérés, soit:

$$\delta E_i = h\nu_i = \frac{hc}{\lambda_i}$$

(3.1)

On exprime cet écart énergétique en nombre d'onde:

$$\bar{\nu}_i = \frac{1}{\lambda_i}$$

(3.2)

La spectroscopie Raman Laser (LRS) consiste donc à enregistrer le spectre en énergie des photons diffusés.

3-2 APPAREILLAGE:

Un spectromètre Raman est composé d'une source lumineuse monochromatique, d'un monochromateur, d'un détecteur (photomultiplicateur) et d'un système d'acquisition. Deux types d'appareil ont été utilisés, un spectromètre classique: le RAMANOR HG2 (JOBIN-YVON) et la microsonde Raman MOLE. Les schémas de principe de deux appareils sont reportés figure 3.1 et 3.2 respectivement.

La radiation lumineuse monochromatique incidente est émise par un Laser à Ar⁺ à une longueur d'onde de 488 nm (1).

En spectrométrie classique, l'échantillon, en poudre ou en solution contenu dans un tube, est disposé sur une platine porte-échantillon. Il est éclairé par le faisceau préalablement focalisé par une lentille. La lumière diffusée est collectée à 90° par rapport à la radiation incidente (fig 3.1). Dans le cas de la microsonde, le faisceau Laser est focalisé sur la surface de l'échantillon (pastille) par l'intermédiaire d'un objectif de microscope optique. La lumière diffusée est reprise par ce même objectif puis analysée par un double monochromateur à réseau holographique concave. La détection se fait par un photomultiplicateur muni d'un compteur de photons.

La microsonde MOLE peut fonctionner sous différents modes: mode image (microscope Raman) ou spectre (microspectromètre Raman) (2). On utilisera l'appareil sous ce dernier mode pour des échantillons fragiles, car l'optique de collection à grande ouverture permet de collecter davantage de lumière diffusée et ainsi d'utiliser une puissance Laser faible (2,3).

3-3 TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS:

Les échantillons (conservés à l'air) ont été généralement analysés sous air. Il est cependant apparu nécessaire de traiter certains d'entre-eux et de les conserver sous atmosphère contrôlée. Pour cela, nous avons adapté sur le réacteur, une cellule en verre à faces planes pouvant être scellée à l'issue du traitement. Le traitement des échantillons a consisté en une calcination sous O₂, pendant 2 heures à la température de 350°C.

3-4 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN:

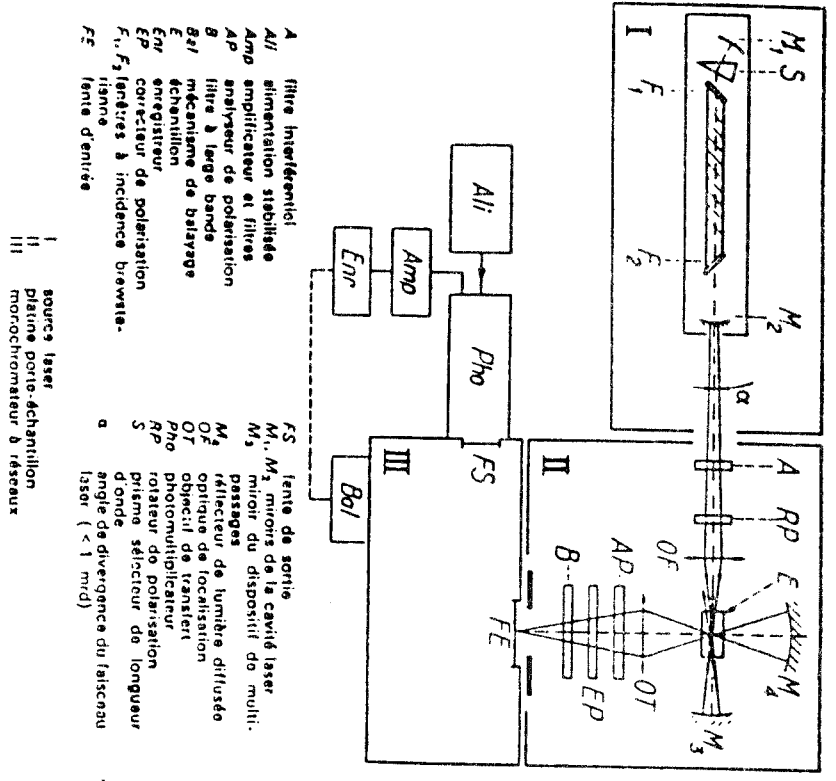
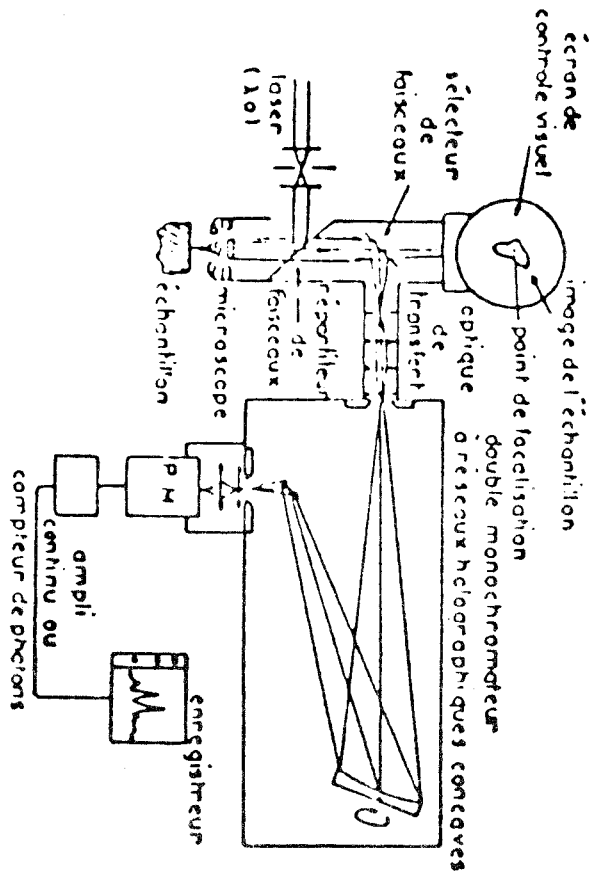
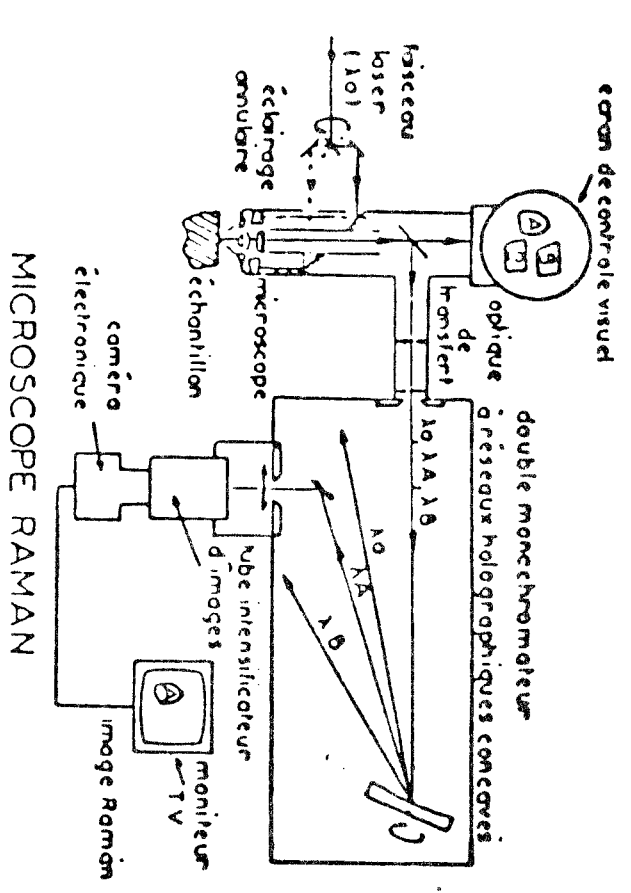


FIGURE 3.1.
Spectromètre RAMAN-LASER
classique.

- A filtre interférentiel
- AII alimentation stabilisée
- Amp amplificateur et filtres
- AP analyseur de polarisation
- B filtre à large bande
- B1 mécanisme de balayage
- E1 échelle
- EP émetteur de polarisation
- F₁, F₂ lentilles à incidence Brewster
- F₃ lentille
- I source laser
- II plateau porte-échantillon
- III monochromateur à réseaux
- FS lentille de sortie
- M₁, M₂ miroirs de la cavité laser
- M₃ miroir du dispositif de multi-passages
- M₄ réflecteur de lumière diffusé
- OF optique de focalisation
- OT objectif de transfert
- Pho photomultiplicateur
- RP rotateur de polarisation
- S prisme sélecteur de longueur d'onde
- a angle de divergence du faisceau laser (< 1 mrd)



MICROSCOPE RAMAN

FIGURE 3.2.

Microsonde RAMAN MOLE, schéma optique

des différents modes de fonctionnement.

3-4-1 Analyse qualitative:

Une molécule donne un spectre Raman lorsque sa polarisabilité α varie pendant la vibration de celle-ci. Si tel est le cas, chaque molécule ayant ses propres modes de vibration-rotation, un spectre caractéristique est obtenu. A partir de composés de référence, les espèces présentes dans ou sur un matériau peuvent être identifiées. Dans ce cas, seul une analyse en terme de vibreurs considérés comme isolés permet de caractériser la nature moléculaire des espèces notamment dans le cas d'espèces supportées.

Le spectre Raman d'un échantillon $\text{MoO}_3 / \gamma \text{Al}_2\text{O}_3$ calciné est reproduit figure 3.3. Aucune raie Raman de l'alumine n'est observée dans la zone 150-1500 cm^{-1} étudiée. Les raies et massifs observés sont donc attribués aux composés du molybdène supportés. Par comparaison avec le spectre de MoO_3 , il est ainsi aisé d'identifier sur le spectre de la figure 3.3, les raies à 1000, 820, 670, 470, 370, 340, 295, 243, 232, et 160 cm^{-1} attribuables à du MoO_3 libre.

Les bandes restantes (960, 850 cm^{-1}) sont ensuite attribuées aux espèces de molybdène en interaction avec le support. Pour identifier ces bandes, nous retiendrons les éléments d'interprétation les plus souvent admis pour les oxydes de molybdène. Ainsi, six domaines de fréquences peuvent être distingués (1, 4-6):

- 1000 à 900 cm^{-1} : domaine des vibrations de valence symétriques et antisymétriques des groupes Mo-O, Mo-O₂ terminaux.
- 870 à 700 cm^{-1} : domaine des vibrations de valence symétriques et antisymétriques des ponts Mo-O-Mo de valence VI ou inférieure.
- 730 - 570 cm^{-1} : domaine des vibrations de groupement de type OMo_3 et O_2Mo_2 .
- 380 - 300 cm^{-1} : domaine de vibrations de déformation des groupes Mo-O, Mo-O₂ terminaux.
- vers 200 cm^{-1} : vibration de déformation des ponts Mo-O-Mo.

3-4-2: Analyse quantitative:

La mesure de l'intensité absolue en spectrométrie Raman est difficile car le volume effectivement illuminé est inconnu, particulièrement pour les matériaux partiellement transparents tels que les catalyseurs oxydes.

Mo / γ Al₂O₃, calciné

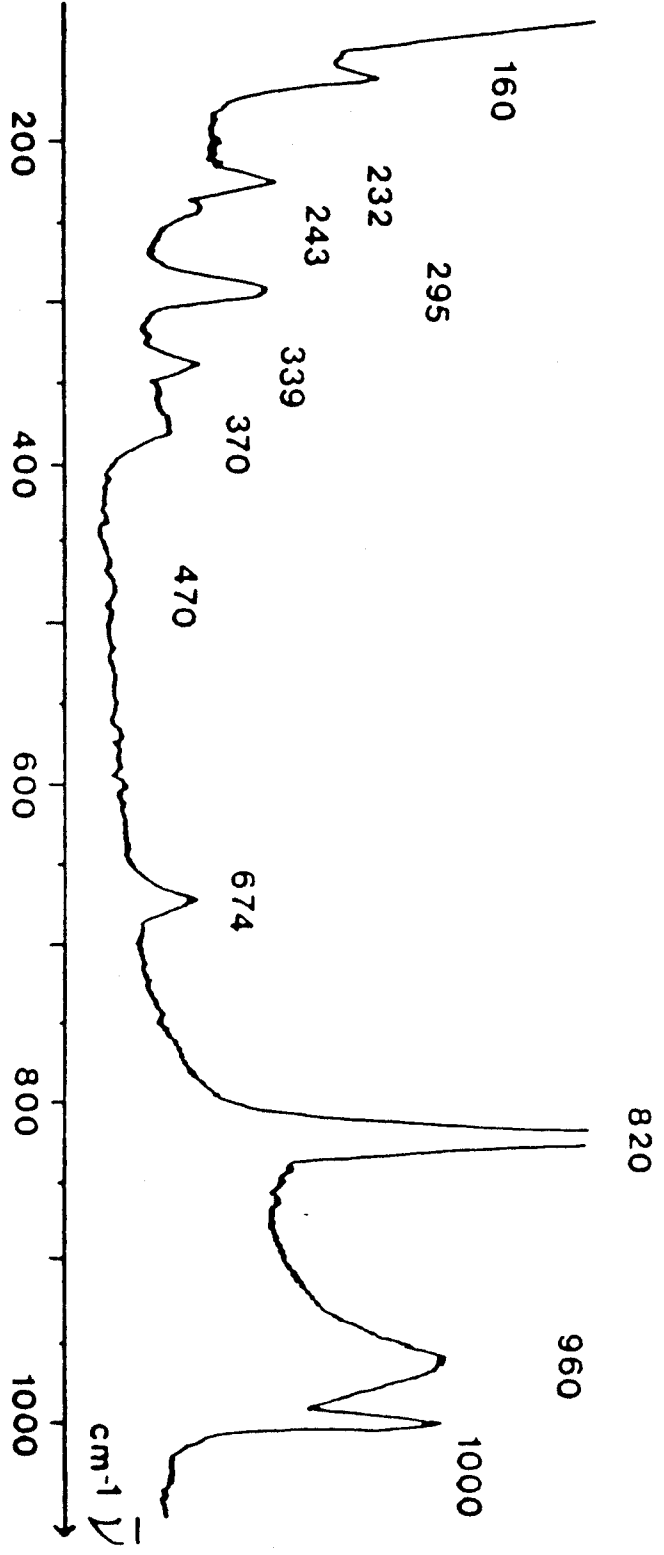


FIGURE 3.4.

Spectre Raman d'un précurseur oxyde MoO₃/Al₂O₃:

Une analyse semi-quantitative à l'aide d'un étalon interne est possible à la condition de trouver un composé étalon donnant une raie dans la zone de nombre d'onde étudié qui n'interfère pas avec des raies du composé à analyser. D'autre part, l'ajout de cet étalon ne doit pas perturber l'échantillon ni être perturbé par les traitements que subissent celui-ci. Cette dernière condition n'est jamais satisfaite dans notre cas compte tenu des traitements subits par l'échantillon lors de la préparation.

REFERENCES:

- (1) E. Payen Thèse d'état Lille No.599 (1983).
- (2) P. Dhamelincourt Thèse d'état Lille (1979).
- (3) E. Payen, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, Appl. Spectrosc., 36, 30 (1982).
- (4) H. Knözinger et H. Jeziorowski, J. Phys. Chem., 82, 2002 (1978).
- (5) H. Jeziorowski et H. Knözinger, J. Phys. Chem., 83, 1166 (1979).
- (6) H. Knözinger, H. Jeziorowski et E. Taglaeur, Proc. 7^{ième} Intern. Cong. Catal. Tokyo, 604 (1980).

ANNEXE IV: MISE AU POINT DE LA SULFURATION: APPAREILLAGE ET DES CONDITIONS OPERATOIRES DE LA SULFURATION.

1 - PARTIE TECHNIQUE:

1 -1: Montage expérimental et réacteur de sulfuration:

Le bâti expérimental est schématisé à la figure IV-1.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE:

Nous avons examiné l'influence d'un certain nombre de paramètres intervenant d'une part, lors du traitement de sulfuration et susceptibles de modifier la nature et la dispersion des phases en surface, et d'autre part, l'influence des conditions d'enregistrement des spectres XPS.

Nous rappelons les conditions de sulfuration standards:

- Par un mélange H_2 - H_2S (90-10).
- Débit gazeux: 14 l.h⁻¹.
- Montée en température à la vitesse de 800 K.h⁻¹.
- Palier de 4h à 673 K.
- Refroidissement lent en température sous le même flux gazeux.

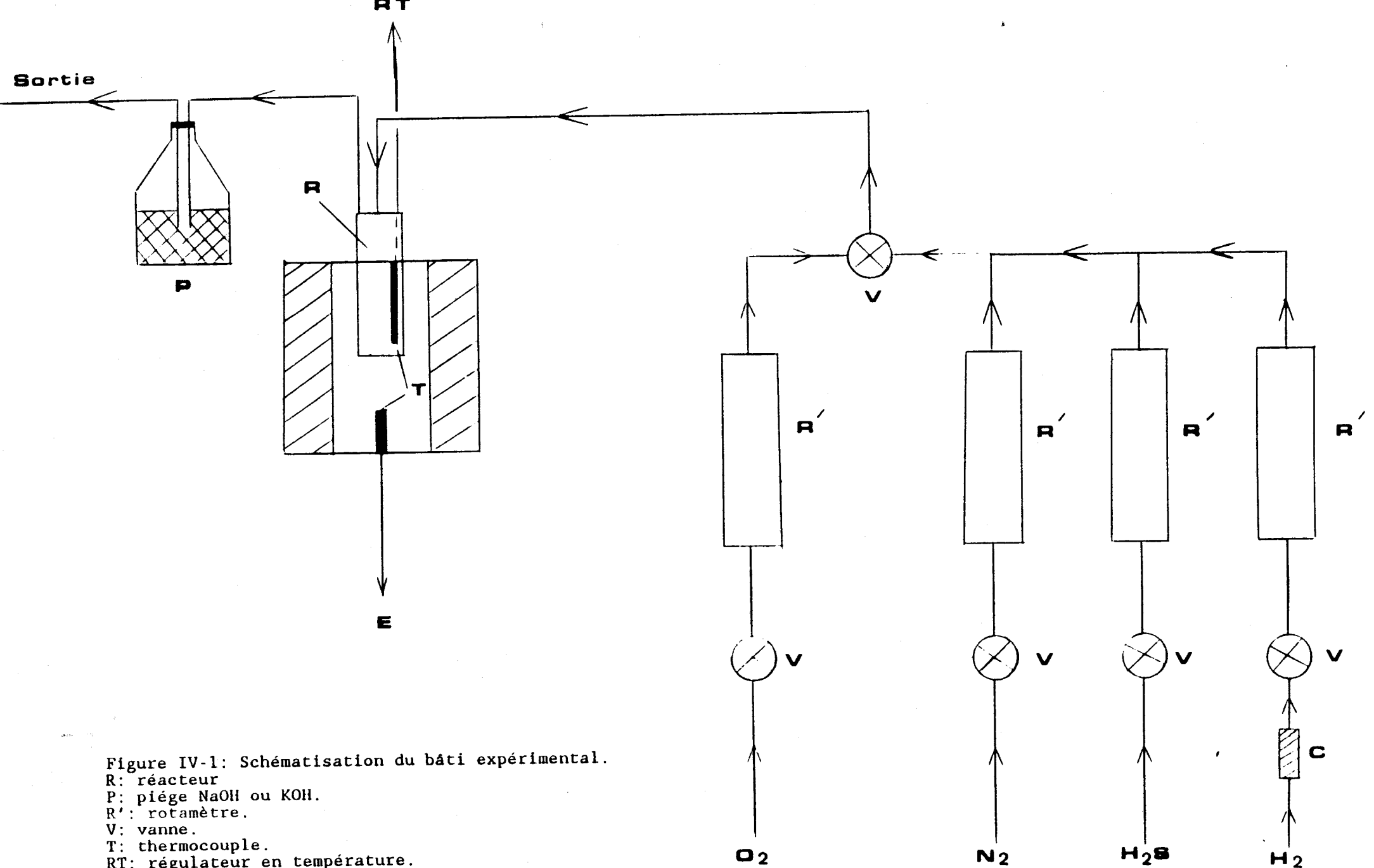


Figure IV-1: Schématisation du bâti expérimental.

R: réacteur

P: piège NaOH ou KOH.

R': rotamètre.

V: vanne.

T: thermocouple.

RT: régulateur en température.

E: enregistreur.

C: cartouche OXYSORB.

Les paramètres que nous avons étudiés sont les suivants:

- Effet comparatif d'autres agents sulfurants par rapport au mélange classique H_2-H_2S .
- Etude du refroidissement en température lors de la sulfuration. Analogie avec un traitement réducteur.
- La réoxydation des échantillons: étude de la remise à l'air en fonction du temps.
- Evolution de l'échantillon dans l'enceinte du spectromètre en fonction du temps de séjour sous pression réduite.

2-1 - Etude de la sulfuration par d'autres agents sulfurants:

Le mélange sulfurant utilisé pour une sulfuration dans les conditions standards est H_2-H_2S dans les proportions 90-10. Des travaux effectués à l'institut de la recherche sur la catalyse (IRC Lyon) ont montré que la sulfuration par un mélange N_2-H_2S dans les mêmes proportions donnent des taux de sulfuration du Ni et du Mo inférieurs à ceux obtenus par le mélange classique. Nous avons étudié la sulfuration du catalyseur industriel HR 346 par H_2S pur à la température ambiante.

Il s'avère dans ce cas que:

- le taux de sulfuration du Mo (26%) correspond à celui obtenu pour des sulfurations par le mélange classique à des températures comprises entre 373 K (14%) et 423 K (40%).
- Le taux de sulfuration du Ni (78%) est plus important, et correspond à celui obtenu pour des sulfurations classiques à des températures comprises entre 473 K (66%) et 623 K (83%).

On constate donc, que le Ni se sulfure beaucoup plus rapidement que le Mo, comme dans le cas des sulfurations classiques.

La nature des espèces sulfurées caractérisée par l'énergie de liaison des pics du Ni et du Mo ne peut être discutée en raison des interférences des pics des espèces oxydes et sulfures.

L'activité catalytique en hydrotraitement de catalyseurs sulfurés par H_2S seul est plus faible, deux hypothèses peuvent donc être émises: il s'agit soit d'espèces sulfures de nature différente de la phase "NiMoS", soit que cette phase est moins bien répartie en surface.

2-2 - Etude du refroidissement en température lors de la sulfuration:

Nous avons comparé deux sulfurations à 623 K du catalyseur HR 346 par un mélange H₂-H₂S (90-10) différant par les conditions expérimentales de refroidissement en température: sous un flux H₂-H₂S (a) et sous flux d'H₂ seul (b).

Seul le rapport d'intensité (IS_{2p} / IA_{12p})xps subit une modification: en effet, ce rapport est plus faible d'environ 15% dans le cas du refroidissement sous hydrogène (0.53 à 0.45). Cependant, les largeurs à 1/2 hauteur du pic XPS du niveau S 2p (2.7 ± 0.2 eV) et l'énergie de liaison montrent que seule l'espèce de type sulfure (S²⁻) est détectée par XPS. Cette diminution du soufre correspond à la formation de lacunes anioniques, ce phénomène est équivalent à un traitement sous H₂ décrit dans le chapitre V-

2-3 - Etude de la réoxydation des catalyseurs:

Pour cette étude, les catalyseurs sulfurés ont été remis à l'air pendant des durées variables, allant de 5 mm à 16 heures. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant:

TABLEAU IV-1: Rapports d'intensités XPS et taux de sulfuration en fonction de la durée de remise à l'air des échantillons sulfurés.

Catal.	IMo/IA1	INi/IA1	IO/IA1	IS/IA1	τMo	τNi
HR 346	0.997	0.182	4.23	0.53	80.4	100
Réox.5mm	1.03	0.216	—	0.65	78.0	80.3
Réox.16h	0.998	0.172	5.01	0.61	57.9	84.2

On observe à partir de ces données que:

- L'espèce de Ni sulfure est sensible à l'air dès les premières minutes d'exposition, et environ 20% du Ni se réoxyde. Ce taux de sulfuration n'évolue plus dans le temps.

- Le molybdène sulfuré évolue beaucoup plus lentement, et aucune modification ne peut être décelée après quelques minutes d'exposition à l'air. Cependant, au bout de quelques heures, une réoxydation se produit également.

- La quantité de soufre en surface augmente d'environ 20% lors de la remise à l'air de l'échantillon. Un phénomène similaire déjà été signalé dans des travaux antérieurs au laboratoire (Rapport dans le cadre de la convention ELF (L. Gengembre)) dans le cas d'échantillons CoMo sulfurés. On peut émettre l'hypothèse d'une migration de l'oxygène dans le réseau remplaçant le soufre (lié au Mo et au Ni) et de ce fait, provoquant la migration de ce dernier vers la surface.

2-4 - Etude de l'évolution de l'échantillon dans le spectromètre:

Cette étude a été menée sur des catalyseurs ayant subi des traitements différents: sulfuration à des températures variant de 473 K à 1073 K, ou sulfuration standard suivie d'une réduction à 423 K (H_2). Le signal du soufre (niveau S_{2p}) est enregistré dès l'introduction de l'échantillon dans le spectromètre puis au bout de quelques heures. Les résultats que nous avons obtenus sont reportés dans le tableau suivant:

TABLEAU IV-2: Evolution du rapport d'intensité du soufre dans le spectromètre XPS.

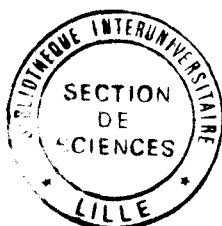
	IS2p/IA12p	Temps	IS2p/IA12p	Temps
HR346 (473K)	0.32	1h46'	0.30	13h17'
HR346 (673K)	0.53	36'	0.55	24h
HR346 (1073K)	0.64	1h10'	0.55	11h7'
HR346 réd. 423K	0.56	36'	0.45	6h8'
Ni/Al ₂ O ₃ (773K)	0.10	36'	0.12	13h20'

On constate que lorsque la température de sulfuration est inférieure ou égale à 623 K pour les catalyseurs à base de Ni et de Mo, température à laquelle une sulfuration maximale du Ni et du Mo est obtenue, la quantité de soufre détectée est constante indépendamment du temps de séjour dans le spectromètre. Pour les catalyseurs ne contenant que du Ni, on observe également un taux de soufre constant après une sulfuration à 773 (sulfuration incomplète). Cette observation met en évidence, l'existence de liaisons fortes du soufre avec le Ni ou le Mo.

A des températures plus élevées, un départ de soufre s'effectue dans le spectromètre, semblant indiquer une désorption d'espèces soufrées en faible interaction avec le Ni et le Mo (probablement physisorbées: H₂S..).

Par ailleurs, lorsque l'échantillon a subi un traitement sous H₂, le départ de soufre dans l'analyseur montre que la formation d'insaturations anioniques provoquée par le traitement se prolonge sous vide.

2-5 - Conclusions:



Ces expériences montrent qu'il est nécessaire que les traitements de sulfuration et les conditions d'analyse des divers échantillons soient rigoureusement identiques afin d'obtenir des résultats comparatifs entre-eux, en particulier pour le calcul du taux de sulfuration.

RESUME

Ce travail entre dans le cadre d'un contrat de recherche européen CCE - GERTH - CNRS qui associe plusieurs laboratoires CNRS, universitaires et industriels sur le thème "Recherche de nouveaux catalyseurs d'hydrodézazotation". Il porte sur la caractérisation par XPS et Spectroscopie Raman (LRS) des phases actives à base de Ni et de Mo supportées sur divers matériaux (alumine, aluminates, zircone, oxyde de titane...).

La première partie consiste à caractériser les étapes successives de la préparation des précurseurs oxydes à partir du support préformé, afin de déterminer un effet de support sur la nature et la dispersion des phases oxométallates déposées, et d'établir une échelle de basicité relative des supports.

La seconde partie du travail porte sur la caractérisation de l'état sulfuré de ces catalyseurs. Dans une première étape, nous avons identifié la nature des espèces à base de Ni et de Mo et mis en évidence la phase active de type "NiMoS" dans laquelle le nickel est en interaction avec les bords des cristallites de MoS₂. Ensuite, une étude systématique de la genèse et de la stabilité de cette phase sur les différents supports a permis de mettre en évidence un effet de ce dernier sur la dispersion. Des ébauches de corrélation avec les performances catalytiques en hydrotraitement ont été proposées, dégagant ainsi les perspectives pour la poursuite de ce travail.