

50376
1989
331

N° d'ordre : 438

50376
1989
331

THESE

présentée à

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

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Marie-Pascale SOHIER

Ingénieur H.E.I.

**PREPARATION, OPTIMISATION ET CARACTERISATION
DE CATALYSEURS D'HYDROGENATION Ce-Ni-O.
MODELISATION DES SOLIDES A L'ETAT OXYDE ET REDUIT.**



Soutenu le 13 Novembre 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

J.P. BONNELLE

Président

G. MAIRE

Rapporteur

G. WROBEL

Rapporteur

J.A DALMON

Examineur

P. DAVIES

Examineur



A mes parents, qui m'ont tant donné

A ma grand-mère, qui m'a supportée

A Philippe, qui va me supporter ...

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, UA C.N.R.S n° 04020, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois et au Centre de Recherches Appliquées de la Raffinerie de Dunkerque au sein de la Société BP FRANCE.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à son Directeur, Monsieur le Professeur J.P BONNELLE, pour m'avoir permis d'effectuer un travail de recherche dans son laboratoire. Je lui suis reconnaissante des conseils avisés et des critiques judicieuses qu'il m'a prodigués au cours de l'élaboration de ce travail.

La société BP FRANCE m'a permis d'effectuer un travail de recherche important et je tiens à remercier particulièrement Messieurs HERRENSCHMIDT, MONTANIER, CLAUDON, VINH et MARCQ : le travail réalisé sous leur direction a été riche d'enseignements et me permettra d'aborder ma carrière avec une expérience certaine du milieu industriel.

Monsieur G.MAIRE, Directeur de Recherche au C.N.R.S, Université de Strasbourg I, a bien voulu examiner de façon très approfondie ce travail et participer au jury de cette thèse. Je tiens à lui présenter à cette occasion mes remerciements les plus respectueux.

Monsieur J.A DALMON, Directeur de Recherche au C.N.R.S, Institut de Recherche sur la Catalyse, a accepté d'examiner ce travail. Je l'en remercie vivement.

Monsieur P.DAVIES, Ingénieur de Recherche à BP FRANCE, a bien voulu examiner ce travail et représenter l'interlocuteur industriel : qu'il en soit ici remercié.

Je tiens à remercier particulièrement Madame G.WROBEL, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Techniques De Lille I, pour sa rigueur scientifique et sa disponibilité, qui ont permis l'aboutissement de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

J'associe à ces remerciements tous les membres du Laboratoire ainsi que le personnel technique, et les techniciens du laboratoire de BP FRANCE, pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Enfin, que tous mes camarades de laboratoire, qui par leur aide morale et leur bonne humeur communicative ont rendu agréable mon séjour dans ce laboratoire, soient ici chaleureusement remerciés. Je leur exprime toute mon amitié.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	p 1
CHAPITRE I : METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS	p 4
I-1 INTRODUCTION	p 4
I-2 COPRECIPITATION	p 9
I-2-A Préparations des précurseurs hydroxydes	
I-2-A-1 Matériel et mode opératoire	
I-2-A-2 Influence du pH et des conditions de lavage	
I-3 ETUDE DES PRECURSEURS OXYDES	p 19
I-3-A Obtention	
I-3-B Analyse de la composition	
I-3-C Mesures des aires spécifiques	
I-3-D Obtention et caractéristiques texturales du catalyseur	
I-4 AUTRES METHODES DE PREPARATION	p 25
I-4-A Mélanges mécaniques	
I-4-B Catalyseur supporté	
I-5 CONCLUSION	p 27
CHAPITRE II : SYNERGIE CATALYTIQUE DES SOLIDES	p 30
II-1 INTRODUCTION	p 30
II-2 CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES	p 31
II-3 TESTS CATALYTIQUES	p 33
II-3-A Hydrogénation de l'isoprène	
II-3-B Hydrogénation du benzène	
II-3-B-1 Généralités	
II-3-B-2 Résultats et discussion	
II-3-C Réservoir d'hydrogène	
II-3-C-1 Généralités	
II-3-C-2 Résultats et discussion	
II-4 CORRELATION ACTIVITE - RESERVOIR D'HYDROGENE	p 47
II-5 CONCLUSION	p 49
CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE	p 50
III-1 INTRODUCTION	p 50
III-2 MORPHOLOGIE DES OXYDES	p 50
III-2-A Microscopie électronique par transmission (TEM)	
III-2-B Microscopie à balayage (SEM)	

III-2-C	Microsonde de Castaing	
III-2-D	Conclusion	
III-3	DIFFRACTION DE RAYONS X	p 54
III-4	MICRODIFFRACTION	p 60
III-5	CONCLUSION	p 62
III-6	COMPOSITION DE LA SURFACE DES CATALYSEURS	p 64
III-6-A	Introduction	
III-6-B	Spectres de références	
III-6-B-1	Le cérium	
III-6-B-2	L'oxygène	
III-6-B-3	Le nickel	
III-6-C	Nature des espèces dans les précurseurs oxydes en surface	
III-6-C-1	Le cérium dans les précurseurs oxydes	
III-6-C-2	L'oxygène dans les précurseurs oxydes	
III-6-C-3	Le nickel dans les précurseurs oxydes	
III-6-D	Répartition des espèces dans les précurseurs oxydes à la surface	
III-6-D-1	Oxydes de la série C	
III-6-D-2	Oxydes des autres séries	
III-6-E	Nature des espèces dans les oxyhydrures	
III-6-E-1	Le cérium dans les oxyhydrures	
III-6-E-2	L'oxygène dans les oxyhydrures	
III-6-E-3	Le nickel dans les oxyhydrures	
III-6-F	Répartition des espèces dans les oxyhydrures	
III-6-F-1	Les faibles teneurs	
III-6-F-2	Les fortes teneurs	
III-6-F-3	Le catalyseur supporté	
III-7	CONFIRMATION DE L'INSERTION DU NICKEL	p 94
CHAPITRE IV : MODELISATION DES CATALYSEURS		p 96
IV-1	RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS (SERIE C)	p 96
IV-2	DEVELOPPEMENT ET MODELISATION DE LA STRUCTURE	p 98
IV-2-A	Evolution des précurseurs oxydes en fonction de la teneur en nickel	
IV-2-B	Nature de l'interaction NI-Ce-O dans les oxyhydrures	
IV-2-C	Cinétique de dosage de l'hydrogène	
IV-3	POSITION DU MODELE DANS SON CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE	p 111
IV-4	CONCLUSION	p 113
CHAPITRE V : INTERET INDUSTRIEL DE CES CATALYSEURS		p 114
V-1	HYDROGENATION DES AROMATIQUES ET DES MOLECULES AZOTEES	p 114

V-1-A	Conditions expérimentales	
V-1-B	Résultats et discussion	
V-2	HYDROGENATION DES CETONES	p 120
V-2-A	Conditions expérimentales	
V-2-B	Rappel de notions de cinétique	
V-2-C	Résultats et discussion	
	CONCLUSION GENERALE	p 127
	ANNEXE I : LES REACTIONS CATALYTIQUES	p 130
	ANNEXE II : THERMOGRAVIMETRIE	p 139
	ANNEXE III : SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)	p 141
	ANNEXE IV : TESTS HAUTE PRESSION	p 150
	BIBLIOGRAPHIE	p 154

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le marché des catalyseurs d'hydrogénation représentait en 1988, 63 M\$ pour 3500 t/an de catalyseurs correspondant à la production de 10 Mt de produits chimiques de base, intermédiaires pour beaucoup de molécules plus élaborées. Ces chiffres, ne prenant pas en compte l'hydrogénation des corps gras qui représente 15 à 25% du marché, mettent en avant l'importance des réactions d'hydrogénation catalytique sur le plan industriel.(1).

Les recherches menées dans le domaine des catalyseurs d'hydrogénation ont conduit les chercheurs à associer le nickel, métal de transition bien connu pour ses propriétés hydrogénantes (2), aux éléments du groupe des terres rares (notées TR) et actinides. Initialement, c'est à l'état hydrure que cette association s'est révélée intéressante : un alliage LaNi_5 peut, après une phase d'activation sous une pression de 40 bars d'hydrogène et à 623 K, insérer 7 moles d'hydrogène par mole d'alliage. Ces hydrures ont été étudiés pour les applications dans le stockage d'hydrogène, etc (3)

Suite à une étude initiée par le centre de Recherche BP France, qui a permis de déposer deux brevets (4,5), l'idée introduire de l'oxygène dans ces hydrures de Ni-TR (TR = terres rares), étayée par des expériences d'autres auteurs (6,7), a permis la préparation des solides de formule stoechiométrique $\text{TRNi}_x\text{O}_y\text{H}_z$, que nous nommons **Oxhydrure**. Ces solides sont capables d'insérer dans leur structure cristallographique de grandes quantités d'hydrogène après un traitement réducteur sous hydrogène à 573 K et d'en restituer jusqu'à 8 moles pour certains échantillons. Ils présentent des capacités de stockage de l'hydrogène bien supérieures aux bronzes d'hydrogène (8) et aux chromites de cuivre (9). L'intérêt principal de cette nouvelle classe de catalyseurs, par rapport aux hydrures, est que les phénomènes d'insertion et de restitution

de l'hydrogène se font à pression atmosphérique et ces "réservoirs" d'hydrogène offrent donc des possibilités d'applications industrielles importantes permettant la limitation des pressions mises en oeuvre lors des réactions d'hydrogénation.

A l'origine de l'étude effectuée dans notre laboratoire, la méthode de préparation des oxydures consistait en une hydruration d'alliages d'intermétalliques Ni-TR, suivie d'une oxydation et d'une réduction. Une amélioration de la méthode a été apportée en partant d'une solution de nitrates de nickel et de terres rares, obtenue par dissolution d'un alliage TRNi₅ par HNO₃, et dont la décomposition à 673 K, suivie d'une réduction conduisait à une structure oxydure ; ces deux méthodes de préparation présentaient l'inconvénient de partir d'un solide de composition fixe (Ni/TR = 5).

Notre étude porte sur la mise au point de nouvelles méthodes de préparation de catalyseurs à base de terres rares et d'un métal de transition, notamment par coprécipitation des hydroxydes de ces éléments par une base organique, la triéthylamine, et par mélanges mécaniques de CeO₂ et NiO ou des hydroxydes correspondants et d'un catalyseur supporté Ni/CeO₂. L'avantage de la méthode par coprécipitation est qu'elle permet d'introduire le métal de transition et la terre rare en proportion variable dans le solide. Une des originalités de ce travail réside dans le fait que la gamme d'échantillons étudiés est très large (Ni/Ce varie de 0,05 à 7) et que les solides sont des catalyseurs massiques, la plupart des études catalytiques sur l'association Ni-TR portant sur les catalyseurs supportés.

Les recherches ont été menées selon deux axes :

Une étude des caractéristiques catalytiques et physico-chimiques des solides préparés, de façon à élucider le type d'interaction Ni-Ce, à l'origine des excellentes performances dans le domaine de l'hydrogénation des diènes et des aromatiques, déjà mises en évidence dans

un travail antérieur (10). La détermination de la texture, morphologie et de la nature des espèces, notamment à la surface des oxhydrures permettra de proposer une modélisation des solides.

La recherche d'applications et l'étude du comportement de ces oxhydrures en vue d'améliorer les procédés d'hydrotraitement des bases, intervenant dans la fabrication des lubrifiants.

Le premier chapitre est consacré à l'étude des méthodes de préparation des précurseurs oxydes et des oxhydrures. La comparaison des aptitudes catalytiques des différents types de préparation, ainsi que l'existence et le dosage de réservoirs d'hydrogène est décrit dans le chapitre II. Nous avons ensuite, dans le chapitre III, caractérisé les échantillons à l'aide de différentes techniques (diffraction de rayons X, diffraction électronique, microscopie électronique, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) en fonction de traitements thermiques.

La synthèse des informations relatives à ces trois chapitres permet de développer une modélisation de la structure oxhydrure, qui fait l'objet du chapitre IV. La réalisation de tests d'hydrogénation à haute pression et en unité pilote, sur des cétones, d'une part et sur des aromatiques et des molécules azotées en présence de soufre d'autre part fait l'objet du chapitre V.

La description des montages utilisés ainsi que les caractéristiques essentielles des différentes techniques d'analyse sont reportées dans une partie "ANNEXES".

CHAPITRE I

METHODES DE PREPARATION

DES CATALYSEURS

CHAPITRE I METHODES DE PREPARATION DES CATALYSEURS

I - 1 INTRODUCTION

De nombreuses méthodes ont été mises au point pour préparer des catalyseurs d'hydrogénation à base de terres rares et de métaux de transition ; citons Imamura (7) créant une structure de type nickel de Raney en partant d'intermétalliques (LaNi , SmCo_2 , etc) et en procédant à une lixiviation d'une partie des terres rares.

Shamsi (11) a découvert une nouvelle voie pour la synthèse des catalyseurs supportés en oxydant des intermétalliques soit pendant la mise en oeuvre d'une réaction de type $\text{CO} + \text{H}_2$, soit avec de l'oxygène ou du monoxyde d'azote comme agent oxydant.

Partant d'une solution de sels hydrosolubles de métaux de transition et de terres rares, projetée sous forme de spray dans l'azote liquide et séchée sous vide, Wallace (6) obtient un précurseur qui après calcination révèle de meilleures performances catalytiques que les alliages oxydés.

Une méthode originale de préparation d'oxydes mixtes a été mise au point dans notre laboratoire par Maryse Pinabiau (10).

Le terme "d'oxyde mixte" s'applique aux solides formant des combinaisons entre l'oxygène et deux ou plusieurs ions métalliques d'après la définition donnée par Courty (12). La proportion entre les éléments peut varier (solutions solides entre les oxydes) ou correspondre à une stoechiométrie bien définie (oxydes mixtes au sens strict du terme).

Les matériaux de départ sont des intermétalliques de type TRNi_5 (où TR = Mischmétal (Mm), Cérium-free Mischmétal (CFMm), ou lanthane, le mischmétal étant un mélange de terres rares).

La composition des alliages initiaux est la suivante :

Mm : 48% Ce, 33% La, 13% Nd, 4% Pr et 1,5% autres terres rares

CFMm : 66% La, 25% Nd, 8% Pr et 1% autres terres rares

On fait subir à ces solides des cycles d'hydruration à des températures et des pressions spécifiques aux processus d'activation de chaque composé (de 40 à 80 bars d'hydrogène et 623 K). On obtient alors des hydrures.

Ces solides ne possèdent que deux états oxydés stables (13,14,15,16), les domaines d'existence étant les suivants : le premier, situé entre 293 K et 423 K, correspond à une simple oxydation de surface, chaque grain étant constitué d'un coeur d'alliage métallique, conservant sa structure de départ - structure hexagonale de type CaCu_5 -. Dans le second domaine, au delà de 713 K, la structure est détruite, les composés forment des mélanges d'oxydes mixtes et cette étape correspond à une oxydation de coeur des hydrures. Les solides obtenus sont capables, après un traitement réducteur à pression atmosphérique, d'insérer de l'hydrogène dans leur réseau cristallographique et de restituer jusqu'à 8 moles, par mole d'oxyde de départ, et à pression atmosphérique. Ils sont d'une mise en oeuvre aisée contrairement aux hydrures dont l'activation nécessite des pressions de l'ordre de quelques dizaines de bars. Malheureusement, les aires spécifiques sont faibles (de l'ordre de quelques m^2/g) ce qui est généralement le cas dans un type de transformation solide \rightarrow solide (alliage métallique \rightarrow poudre d'oxydes mixtes)

Dans la suite du texte, les hydrures "partiellement" oxydés (domaine d'existence entre 293 et 423K) seront notés **série A I**, les hydrures "totalement" oxydés (domaine où $T > 713 \text{ K}$) étant notés **série A II**.

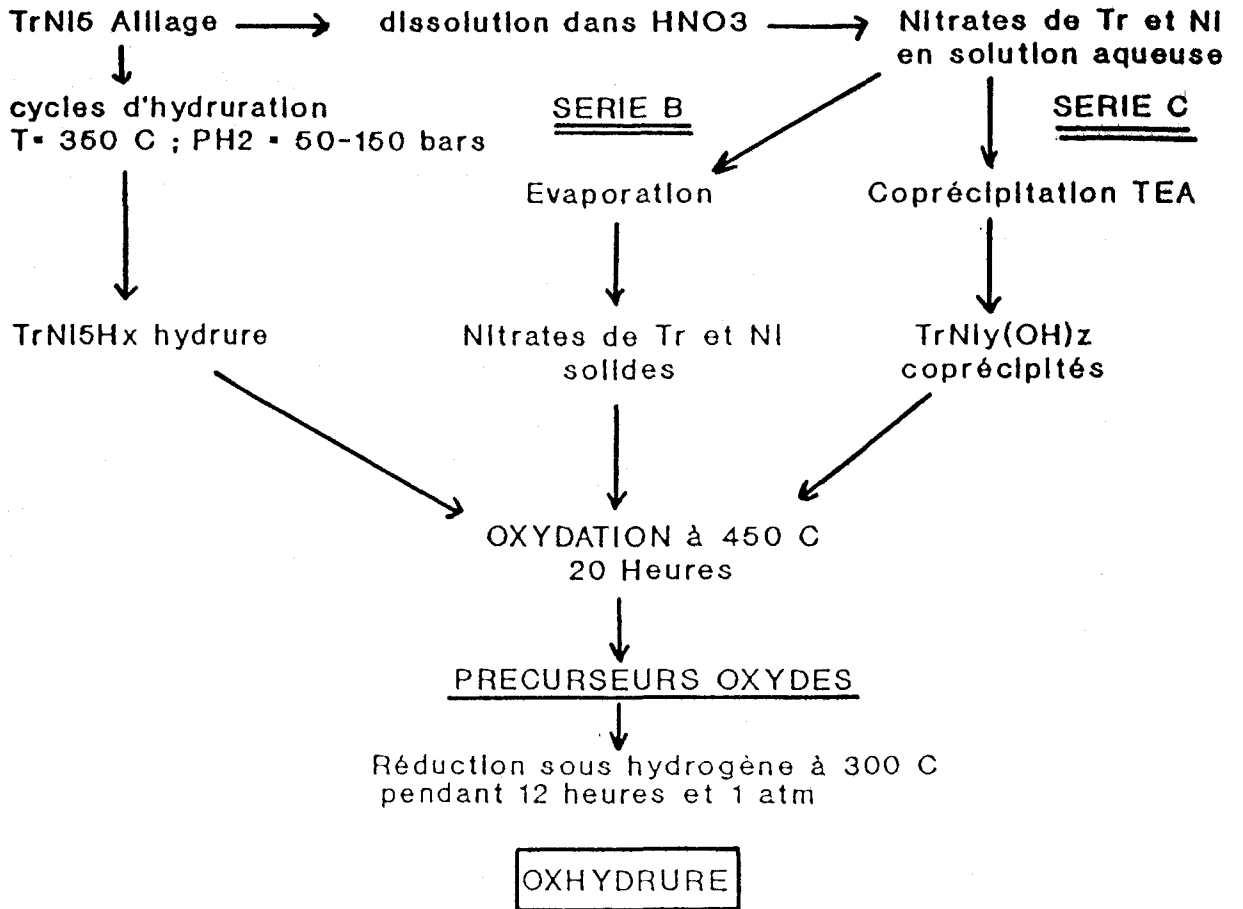
Un autre type de préparation a été réalisé au laboratoire par J.L Dubois (17) en dissolvant un alliage de type

TrNi₅ dans de l'acide nitrique concentré et en procédant à une coprécipitation de type physique : évaporation de la solution obtenue et formation d'une structure oxyde par décomposition à 673 K ou 1073 K sous air statique in situ. Cette méthode apporte une amélioration des aires spécifiques (on atteint une vingtaine de m²/g) mais pose un problème : le point de fusion de ces sels est inférieur à la température d'évaporation de l'eau. Il y a donc cofusion des sels avant leur précipitation, ce qui peut empêcher une bonne homogénéisation des solides. Les échantillons seront notés **série B** dans la suite du texte.

Pour pallier aux inconvénients inhérent à ce type de préparation, il apparaît essentiel de s'orienter vers une coprécipitation de type chimique; ainsi une solution aqueuse de nitrates de métaux transition (Ni, Co, Cu) et de terres rares (La, Ce) a été retenue comme élément de départ. L'addition d'une base organique à cette solution aqueuse précipite les précurseurs hydroxydes des terres rares et du métal, qui après calcination, donnent les précurseurs oxydes mixtes du catalyseur.

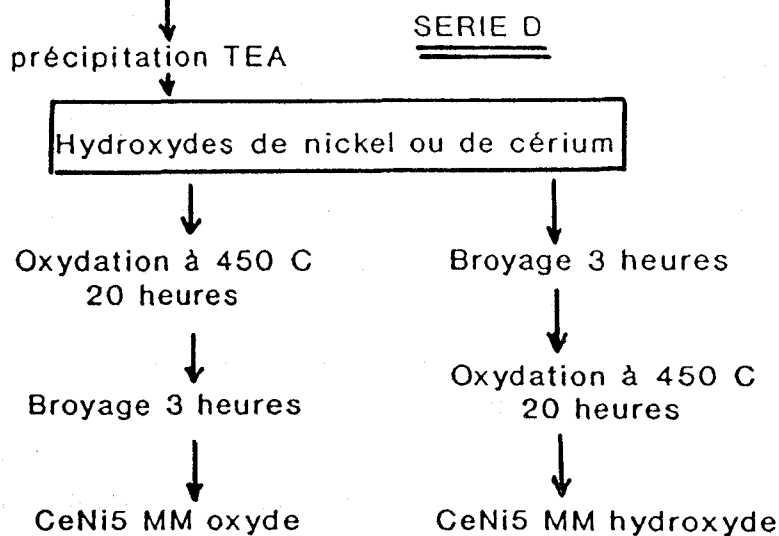
Notre étude porte principalement sur la synthèse d'oxydes mixtes de type massique, obtenus soit par décomposition d'hydroxydes mixtes de terres rares et de métaux de transition précipités par la triéthylamine (**série C**) soit par des mélanges mécaniques d'hydroxydes ou d'oxydes de ces mêmes éléments (**série D**). Cette série D est divisée en deux sous-séries **D₀** et **D_H**. La série **D₀** correspond aux échantillons préparés par mélange mécanique de CeO₂ et NiO, eux mêmes obtenus par la méthode de la série C. La série **D_H** est composée de mélanges mécaniques des hydroxydes de cérium et de nickel, qui subissent une décomposition après mélange. La synthèse d'un catalyseur supporté complète la gamme des solides et permet de situer ce type de préparation par rapport aux catalyseurs massiques étudiés.

Un tableau synoptique reprend les schémas de préparations A, B (préparations antérieures à notre étude) et des séries C, D qui ont été synthétisés dans le cadre de notre recherche.

SERIE A

Tr = La, Ce, Mm, CFMm
Série C : Ni remplacé par Co, Cu

Nitrates de Ce ou Ni
en solution aqueuse



Dans ce chapitre, et dans un premier paragraphe, nous présenterons donc la synthèse des précurseurs hydroxydes mixtes, en décrivant le matériel utilisé et l'influence des différents paramètres (essentiellement pH et conditions de lavage du précipité).

Le paragraphe II sera consacré aux précurseurs oxydes tant au niveau préparation qu'au niveau caractérisation physico-chimique (analyse de la composition, structure cristallographique, aires spécifiques).

Les autres types de préparation seront abordées dans le paragraphe III, la conclusion permettant de mettre en exergue les avantages de la préparation par coprecipitation des hydroxydes mixtes.

I-2 COPRECIPITATION

I-2-A PREPARATION DES PRECURSEURS HYDROXYDES

I-2-A-1 Matériel et mode opératoire

Les solides préparés étant destinés à la catalyse, il convient d'éviter, dès le stade de la coprecipitation, la présence de tout élément qui ne pourrait pas s'éliminer par la suite, tels que le soufre, le sodium, etc.

C'est pour cette raison que notre choix s'est porté sur les nitrates d'une part et sur une base organique, en l'occurrence la triéthylamine, d'autre part.

En effet, l'utilisation de la triéthylamine a déjà donné de bons résultats au laboratoire (18), par l'obtention d'oxydes mixtes de cobalt et de lanthane. Le choix de cette base organique aux dépens de NH_4OH plus classique et plus facile d'emploi, tient à la force de cette base ($\text{pK}_a = 11,01$) qui rend la réaction de précipitation plus complète, et évite la formation de complexes aminés.

Les nitrates de terre rares et de métaux de transition ainsi que la triéthylamine sont des produits commerciaux (PRO-LABO), dont les compositions sont reportées dans le tableau I-1.

NB : Les impuretés contenues dans les nitrates sont décrites dans le texte et référencées par leur numéro dans le tableau. La pureté des terres rares, est exprimée en oxyde de cérium (ou lanthane) par rapport à l'ensemble des oxydes de terres rares présent dans le produit.

Composé d'origine	Pureté	Impuretés
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,5 %	1, 2, 3
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	1, 2, 3
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99,0 %	1, 3, 4, 5, 6, 7
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98 %	3, 5', 6, 7, 8
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97 %	3, 5', 6, 7

Tableau I-1 : impuretés dans les hydroxydes

Liste des impuretés

- 1- Fe
- 2- non précipitable par $\text{NH}_4(\text{OH})$ en sulfates
- 3- Cl
- 4- insoluble dans l'eau
- 5- Pb
- 5'- métaux lourds en équivalent Pb
- 6- non électrolysable en sulfates
- 7- Sulfates
- 8- Ni
- 9- Ammonium
- 10- non précipitable par $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en sulfate

Triéthylamine $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ pure.

L'obtention du précurseur hydroxyde se décompose en trois étapes :

- 1 - coprécipitation des hydroxydes
- 2 - filtration et rinçage du précipité
- 3 - séchage

Pour la première étape, le matériel utilisé se compose d'un ballon de 500 ml, d'une burette graduée de 25 ml, d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté. Le titre pondéral des nitrates est fixé à 285 g/l pour toutes les préparations. On opère à température ambiante, la dissolution des nitrates se faisant de manière quasi-instantanée. La précipitation par la triéthylamine dure environ 30 minutes et est suivie d'une période d'agitation dans les eaux mères d'une heure.

Après obtention du mélange des hydroxydes, la filtration est effectuée à température ambiante sur un verre fritté relié à une trompe à eau permettant l'aspiration des liquides présents dans le gâteau. Le précipité est lavé par 400 ml d'eau bidistillée puis 200 ml d'alcool (éthanol ou méthanol); ce dernier forme un azéotrope avec la triéthylamine résiduelle (19), que l'on élimine par un dernier entrainement avec 100 ml d'eau. On vérifie à la fin de cette étape qu'il n'existe pas d'ions métalliques en quantité importante dans le filtrat.

Le gâteau humide ainsi obtenu est ensuite séché en étuve à la température de 393 K pendant 4 heures. Le solide sec, broyé grossièrement dans un mortier d'agate, est le précurseur hydroxyde. Toutes les analyses relatives aux précurseurs hydroxydes sont donc effectués après séchage à 393 K.

L'étude de la pureté et de la structure des hydroxydes est importante puisque ceux-ci sont la base de la constitution des solides de la série C et des mélanges mécaniques (série D)

I-2-A-2 Influence du pH et des conditions de lavage

Une première série de préparation a été réalisée en ajoutant goutte à goutte la triéthylamine dans la solution de nitrates maintenue en constante agitation par le système

magnétique. Durant la précipitation, il y a donc coexistence de deux phases non miscibles : les nitrates d'une part et les hydroxydes non solubles d'autre part. Le fait que le pH varie en cours de précipitation n'est pas un élément favorable à une bonne homogénéité du solide, comme le souligne Puxley (20).

En inversant le procédé, soit en ajoutant goutte à goutte la solution aqueuse de nitrates, dans la triéthylamine en excès, la précipitation se fait instantanément à la surface et le pH reste constant à une valeur comprise entre 10 et 11 unités de pH, durant toute l'opération. Cette deuxième méthode devrait permettre d'obtenir un mélange beaucoup plus homogène d'un point de vue tailles de particules. En effet, les précipitations réalisées à pH constant (20) garantissent, en général, une faible dispersion de tailles de grains du précipité.

Cependant, la première méthode permet de tracer les courbes $\text{pH} = f(\text{volume TEA})$ et de comparer les domaines de précipitation des différents éléments. Les courbes de précipitation des hydroxydes sont reportées sur les figures I- α , I- β et I- γ .

Les nitrates de lanthane et de cérium présentent des courbes de précipitation non superposables : la zone de fin de précipitation de $\text{La}(\text{OH})_3$ est située dans une gamme de pH inférieure à celle de $\text{Ce}(\text{OH})_3$ et le saut de pH est nettement plus marqué.

Le comportement des nitrates de nickel et de cobalt lors de la précipitation est strictement identique. Seule la précipitation de l'hydroxyde de cuivre est très différente, présentant un grand saut de pH décalé par rapport à ceux des autres sels précipités.

Seuls les hydroxydes de nickel et de cérium présentent un palier de précipitation de pH très voisins ainsi qu'un pH de fin de précipitation identique (figure I- γ).

Le séchage n'apporte pas de modifications pour les différents hydroxydes sauf pour le cérium, qui possède deux états d'oxydation possibles, on obtient le composé $\text{Ce}(\text{OH})_3$ (de couleur blanche violacée en milieu hydraté) qui devient jaune

Titrage des nitrates
par la triéthylamine

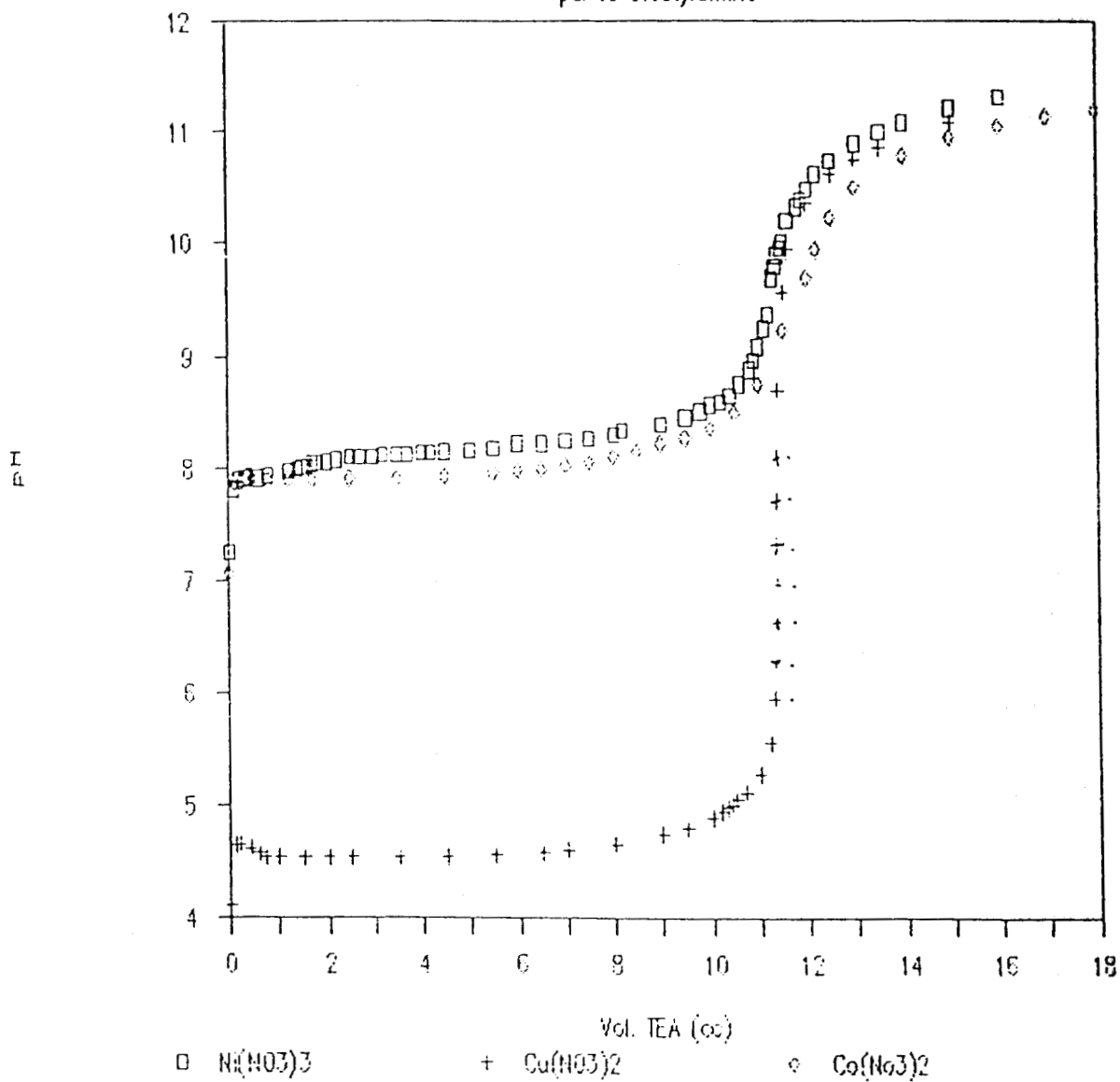


Figure I- α : Courbe de précipitation des nitrates de métaux de transition.

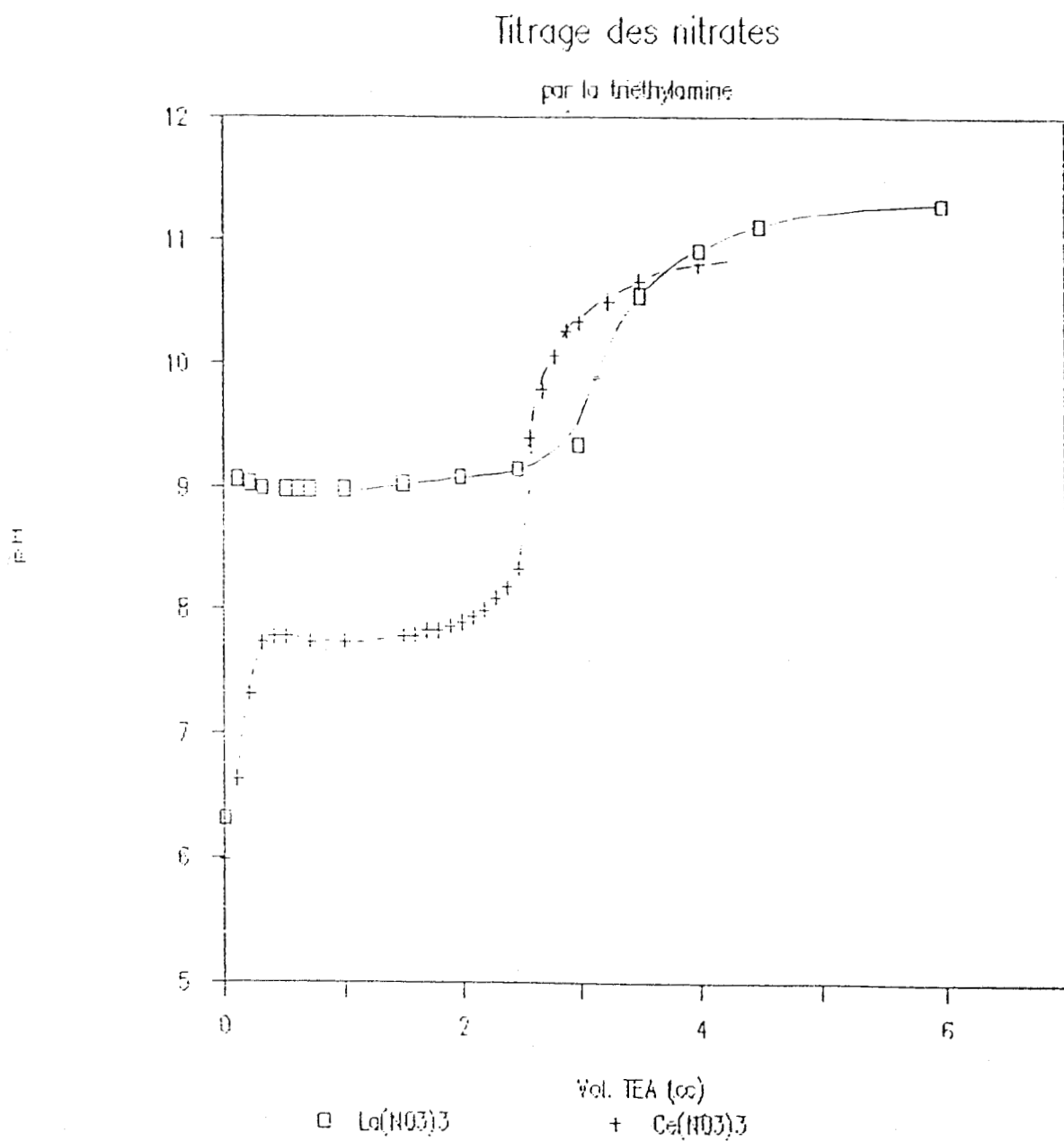


Figure I-β : Courbes de précipitation des nitrates de terres rares.

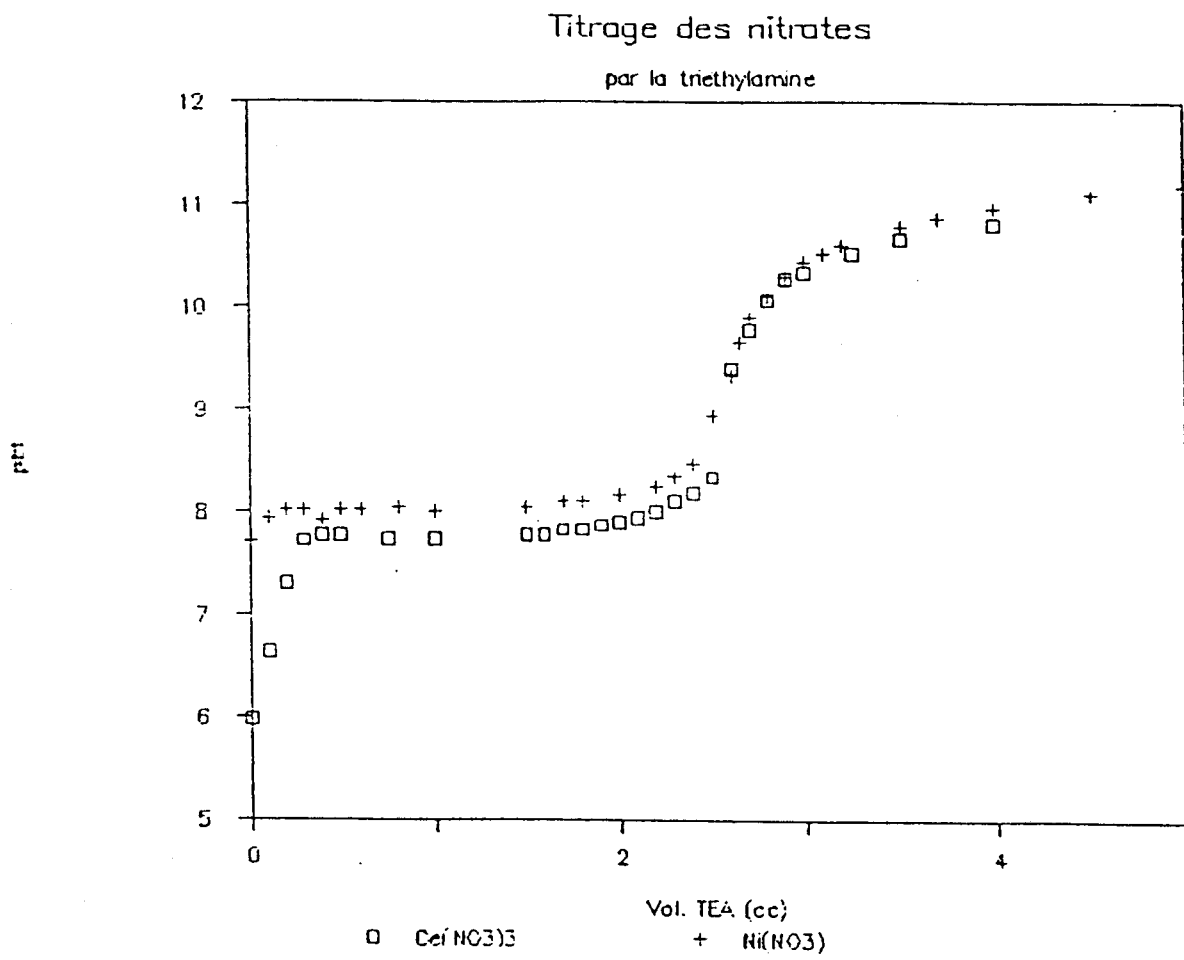
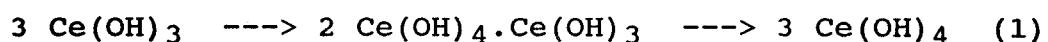
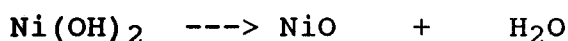
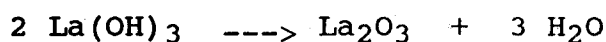


Figure I-γ : Courbes de précipitation des nitrates de nickel et de cérium.

après séchage (couleur attestant de la présence d'ions Ce^{4+}). En effet, le composé $\text{Ce}(\text{OH})_4$ n'est pas stable et l'hydroxyde obtenu correspond bien à $\text{Ce}(\text{OH})_3$ susceptible de s'oxyder ou de s'hydroxyler légèrement à l'air.

La décomposition des hydroxydes obtenus, qui permet d'obtenir les précurseurs oxydes, fait intervenir les réactions élémentaires suivantes :



L'ensemble des équations (1) et (2) régissent le phénomène de décomposition de l'hydroxyde de cérium. D'après S.Rao (21), en l'absence de réduction initiale, l'espèce stable à l'air est $2 \text{Ce}(\text{OH})_4 \cdot \text{Ce}(\text{OH})_3$. On prendra donc cette formule stoechiométrique pour calculer la perte de masse consécutive à la décomposition des hydroxydes de cérium.

On soumet les échantillons LaNi_2 , LaNi_5 , CeNi_2 et CeNi_5 à une décomposition sous mélange oxygène-azote (20%-80%) jusqu'à 1073 K. A cette température, tous les éléments sont sous forme oxyde à leur degré d'oxydation le plus élevé (La^{3+} , Ce^{4+} , Ni^{2+}).

Les pertes de poids théoriques des hydroxydes mixtes sont calculées en faisant la somme arithmétique pondérée des contributions des hydroxydes purs entrant dans le mélange. La perte de poids théorique de l'échantillon à base de CeNi_5 est de 17% ; or, la perte de poids réelle est de 37%, ce qui prouve que l'hydroxyde de départ n'est pas pur et qu'il contient soit de la triéthylamine, soit que le séchage n'a pas permis d'éliminer l'eau d'hydratation.

L'utilisation de l'alcool, comme agent de lavage du précipité, permet d'obtenir un mélange d'hydroxydes beaucoup plus pur puisque le pourcentage de décomposition du $CeNi_5$ passe à 20%. Une bonne partie de la triéthylamine résiduelle a été éliminée, une certaine quantité d'eau ou de nitrates restant cependant présente.

Des analyses de diffraction de rayons X, effectuée sur un diffractomètre Philips PW 1008 équipé d'une anticathode au cuivre et d'un filtre au nickel, permettent de mettre en évidence la structure cristallographique des hydroxydes purs et ceux des échantillons mixtes. L'analyse, dont les résultats sont regroupés dans la tableau I-2, donnent les distances interréticulaires, exprimées en Angströms, des hydroxydes purs de cérium et de nickel, d'un hydroxyde mixte (Ni/Ce = 5) et des fiches ASTM de composés de référence : $Ni(OH)_2$ n° 3-0177 et $Ce(OH)_3$ n° 19-284.

Les intensités des raies sont indiquées dans le tableau par les notations suivantes : F (forte), m (moyenne) et f (faible).

Ni(OH) ₂ ASTM		Ni(OH) ₂		Ce(OH) _x		CeNi ₅ (OH) _x		Ce(OH) ₃ ASTM	
d	I/I ₀	d	I	d	I	d	I	d	I/I ₀
				5,29	f			5,62	35
4,53	100	4,58	F			4,61	f	3,25	45
				3,11	f	3,07	f	3,16	100
2,68	32	2,68	m			2,71	f	2,82	10
2,32	62	2,33	m			2,34	f	2,27	35
				1,91	m	1,92	f	1,91	20
1,75	29	1,76	m			1,75	f	1,87	40
				1,63	m			1,65	25
1,56	48	1,56	m	1,56	f	1,56	f		
1,48	9	1,48	f			1,48	f		
1,35	6	1,35	f	1,35	f				
1,33	6	1,33	f						
1,30	9	1,30	f			1,29	f		
				1,25	f			1,23	10
				1,21	f				
1,17	7	1,17	f						

**Tableau I-2 : distances interréticulaires
expérimentales et théoriques**

L'hydroxyde pur de nickel est relativement bien cristallisé, les distances et les intensités étant en accord avec celles de la fiche ASTM. Le mixte CeNi₅(OH)_x est plus mal résolu ; on retrouve un mélange de raies de Ni(OH)₂ et Ce(OH)_x mais certaines distances n'apparaissent pas. L'absence d'une bonne cristallisation de l'échantillon peut être un atout d'un point de vue catalytique puisque la présence de défauts dans un solide est souvent à l'origine de la synthèse de bons catalyseurs.

Les distances relevées ne correspondent pas exactement à celles de $\text{Ce}(\text{OH})_3$, ce qui prouve bien que l'hydroxyde de cérium pur synthétisé s'oxyde pendant la période de séchage. Une étude des hydroxydes de cérium (21) montre qu'à température ambiante, le composé hydroxyde stable correspond à la formule $2 \text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Ce}(\text{OH})_4$. N'ayant pu trouver de références bibliographiques sur les raies de ce solide, il est impossible de préciser si l'hydroxyde de cérium préparé par coprécipitation a cette composition.

I - 3 ETUDES DES PRECURSEURS OXYDES

I-3-A Obtention

Le précurseur hydroxyde est décomposé dans un montage composé d'un four cylindrique, d'un réacteur tubulaire en verre et d'une ligne de gaz. Le solide, balayé par un flux d'air sec synthétique (débit de 2l/h environ), est chauffé à 723 K pendant 20 heures avec une vitesse de montée en température de 3 K par minute dans le réacteur. La température a été choisie en fonction des courbes de décomposition des hydroxydes afin d'obtenir un bon niveau de décomposition tout en conservant une aire spécifique satisfaisante, car une trop haute température de calcination fait chuter les valeurs des aires. Après oxydation, le solide est à nouveau broyé, puis tamisé : on obtient une fourchette de tailles allant de 70 à 300 μm environ.

Une étude plus fine, sur un granulomètre HR 850 de Gilas-Alcatel, a été effectuée. Après dispersion dans un bac contenant de l'eau, le précurseur oxyde est soumis à un cycle d'ultrasons de 2 fois 30 secondes, de façon à désolidariser les agrégats.

Lorsque le rapport atomique Ni/TR est égal à 2, deux maxima de distribution se dégagent à 40 μm et 120 μm ; pour un rapport de 5, un seul maximum apparaît et se situe autour de 40 microns. La nature de la terre rare ne joue pas de rôle à ce niveau mais il semble que l'on obtienne une meilleure homogénéité de tailles pour les solides à teneurs élevées en nickel.

I-3-B Analyse de la composition

Afin de vérifier que la proportion des éléments introduits dans la solution initiale est conservée dans le solide final, nous avons fait procéder par le Laboratoire d'analyses du C.N.R.S (Vernaison) à l'analyse de tous les échantillons de la série C. Les atomes de terres rares et métaux de transition sont analysés par absorption atomique et l'oxygène par pyrolyse à haute température, la détermination de cet élément étant plus délicate en présence de métaux. Les résultats reportés dans le tableau I-3 attestent de la bonne adéquation entre les compositions théoriques et expérimentales, et l'écart maximum pour l'ensemble des résultats est de 5% environ.

La méthode de préparation est donc fiable et d'un niveau de répétabilité correct puisque pour deux échantillons de même teneur théorique, on obtient des compositions réelles presque identiques, aux erreurs expérimentales près.

Les analyses permettent d'attribuer une stoechiométrie en oxygène aux solides; l'oxyde de nickel a pour formule NiO et l'oxyde de cérium $\text{CeO}_{2,56}$. Cette apparente surstoechiométrie en oxygène correspond à une légère hydratation de la cérine, et en partie aux hydroxydes résiduels, la température de calcination retenue (723 K) ne permettant pas de parvenir à un taux de décomposition de 100% obtenu à 1073 K. Cette affirmation est déduit de la nature des espèces oxygène (O^{2-}) déterminée par XPS dans le chapitre III.

Echantillon	Ni/Ce théorique	Ni/Ce expérimental
CeNi _{0,05}	0,05	0,05
CeNi _{0,2}	0,2	0,2
CeNi _{0,5}	0,5	0,5
CeNi	1	1,0
CeNi ₂	2	2,0
CeNi ₄	4	4,0
CeNi ₅	5	5,1
CeNi _{5,5}	5,5	5,6
CeNi ₆	6	6,1
CeNi ₇	7	7,2
Ni/CeO ₂	0,19	0,19

Tableau I-3

I-3-C Mesures des aires spécifiques

L'accessibilité des réactifs gazeux à la surface des précurseurs oxydes et des solides réduits est mesurée par la méthode B.E.T, à la température de l'azote liquide, sur un montage décrit en annexe II. Le tableau I-4 regroupe les valeurs obtenues pour les trois séries A, B, C et D de façon à mettre en évidence l'influence du type de préparation sur la texture du solide final.

	AIRES SPECIFIQUES en m ² /g	
Echantillon	OXYDE	OXHYDRURE
LaNi ₅ A II	4,2	0,3
MmNi ₅ A I	0,7	7,5
MmNi ₅ A II	2,2	48
MmNi ₅ B	17,6	
CeNi ₅ B	18,5	
LaNi ₅ C	44	
CeNi ₅ C	49	65
D ₀ CeNi ₅	35,3	43
CeCu ₅	13	
CeCo ₅	46	

Tableau I-4

On constate que l'oxydation des intermétalliques (série A) conduit aux aires spécifiques les plus faibles, la coprécipitation (série C) permettant d'obtenir les résultats les meilleurs. Si l'on compare les échantillons de la série A, l'état d'oxydation influence les aires : les solides de la série A II atteignent quelques m²/g tandis que les solides de la série A I ne dépassent pas les valeurs des hydrures correspondants (quelques cm²/g).

En ce qui concerne la série C, le remplacement du nickel par le cobalt n'apporte pas de modification remarquable. La faible valeur de l'aire du composé à base de cuivre peut être due à une température d'oxydation trop importante des hydroxydes. De même, il est possible que les différences observées dans les domaines de précipitation des hydroxydes de cuivre et de cérium (figure I- α et figure I- β , jouent un rôle au niveau des aires spécifiques.

Les terres rares, autres que le cérium, qui composent le mischmétal (La, Pr, Nd), ne semblent pas jouer un rôle important si l'on compare les valeurs obtenues pour le $CeNi_5$ et le $MmNi_5$ de la série B.

Le rôle de la terre rare est moins clair en ce qui concerne la série C; on obtient la même gamme de valeurs pour tous les solides (cf tableau I-4). Il est possible que le cérium facilite la dispersion du nickel, mais la coprécipitation garantit à elle seule l'obtention d'aires spécifiques importantes et donc l'influence de la terre rare n'est pas dans ce cas prépondérante.

I-3-D Obtention et caractéristiques texturales du catalyseur

La préparation du catalyseur se fait à partir du précurseur oxyde auquel on fait subir un traitement réducteur sous hydrogène à 573 K et un débit d'environ 2l/h pendant 12 heures. Ce traitement est réalisé in situ dans le bâti de tests catalytiques, décrit en annexe I, avant chaque réaction. Le type de solide obtenu est appelé **oxyhydrure**, par analogie avec les échantillons de la série A (hydrures oxydés). Le choix de la température de réduction a été choisie par analogie avec les conditions de traitement des solides de la série A et B, de façon à pouvoir déterminer l'influence de la méthode préparations des précurseurs oxydes sur l'activité catalytique, tous paramètres étant identiques par ailleurs.

Echantillon	OXYDE	OXHYDRURE
CeNi _{0,05}	49,6	50,2
CeNi _{0,2}	52	51,5
CeNi _{0,5}	31,2	38,4
CeNi	40	57,4
CeNi ₂	89	93,3
CeNi ₄	50	76,6
CeNi ₅	49	65,5
CeNi _{5,5}	58,3	72,7
CeNi ₆	53	64,2
CeNi _{6,5}	53,8	80
CeNi ₇	61,8	87,7
NiO	25	16
CeO ₂	66,2	35,2
Ni/CeO ₂	45,8	58,4

Tableau I-5 Aires spécifiques : Série C et catalyseur supporté

La présence de cérium dans les solides de la série A (tableau I-4), apporte un gain considérable de surface à l'état réduit; l'échantillon à base de mischmétal a une aire 6 fois plus importante que ceux à base de lanthane et de cérium-free mischmétal.

L'étude de l'évolution des surfaces spécifiques aux états oxyde et réduit en fonction du pourcentage de nickel pour la série C est rapportée dans le tableau I-5.

L'oxyde de nickel a une aire relativement faible (25 m²/g) comparée à celle de l'oxyde de cérium (66 m²/g) et à l'ensemble des autres solides (moyenne d'environ 60 m²/g). La

réduction de NiO a pour effet une diminution de l'aire spécifique, phénomène que l'on peut attribuer à un frittage du nickel lors de son changement de degré d'oxydation. Ce type de résultat est classiquement observé sur les systèmes tels que Cu-Cr-O, Cu-Zn-O etc ..(22, 23).

On observe une chute d'aire spécifique de moitié environ pour l'oxyde de cérium; il peut s'agir d'une déshydroxylation de la surface, suivie d'un réagencement de celle ci et probablement d'une agglomération des grains.

Pour les échantillons de faibles teneurs ($Ni/Ce = 0,05$; $0,2$; $0,5$), l'aire à l'état réduit reste la même que celle de l'oxyde, alors que pour les autres solides plus fortement chargés en nickel, les surfaces spécifiques à l'état réduit augmentent. L'interaction Ni-Ce permet d'éviter une diminution des aires spécifiques à l'état réduit (24).

L'effet du traitement réducteur sur l'évolution des aires spécifiques est différent suivant les échantillons que l'on peut classer en deux familles : les faibles teneurs ($CeNi_{0,05}$, $CeNi_{0,2}$, $CeNi_{0,5}$) pour lesquels on constate un effet stabilisateur et les fortes teneurs ($Ni/Ce > 0,5$) pour lesquels les aires spécifiques à l'état réduit augmentent par rapport à l'état oxyde.

Ces tendances peuvent être dues à des états de dispersion et/ou des tailles de particules différentes et une étude cristallographique (chapitre III), permettra de donner des éléments de réponse.

I-4 AUTRES METHODES DE PREPARATION

I-4-A Mélanges mécaniques

Les analyses de rayons X n'ayant révélé la présence que de NiO et CeO₂ dans les échantillons de la série C, nous avons préparé une série de solides en mélangeant dans un broyeur mécanique de marque Retsch, les oxydes purs de nickel et de cérium. Ces solides seront notés D₀ dans la suite de texte. On

procède de la même façon avec les hydroxydes de ces deux éléments qui, après mélange, sont oxydés à 723 K sous flux d'air synthétique sec pendant 20 heures et seront notés D_h par la suite.

Trois temps de broyage ont été retenus, soit 1 heure, 2 heures et 3 heures, tandis que les rapports atomiques Ni/Ce sont égaux à 4, 5 et 5,8. Ainsi, il sera possible de comparer ces solides où le contact entre les éléments est de type physique, au $CeNi_5$ issu d'une interaction de type chimique.

D'un point de vue aire spécifique, la surface du D_0 broyé 2 heures et ayant un rapport Ni/Ce = 5 est de 35,3 m²/g et passe à 43 m²/g à l'état réduit. L'augmentation de l'aire consécutive à la réduction prouve que la préparation par mélange mécanique crée déjà une interaction entre le nickel et le cérium, ce qui est surprenant compte tenu du fait que le broyage induit, en première analyse, un contact de type physique entre les éléments.

I-4-B Catalyseur supporté

Pour la préparation d'un catalyseur supporté Ni/CeO₂, on procède à la synthèse d'un oxyde de cérium de la série C, dont l'aire spécifique est de 66 m²/g. On réalise une solution aqueuse de sel de nickel, par dissolution du nitrate dans 50 ml d'eau bidistillée à température ambiante. Le volume poreux de la cérine étant très faible, on procède à une imprégnation par voie humide en versant la solution sur le support. Une évaporation de l'eau d'hydratation est effectuée sur un bain de sable en mélangeant régulièrement le solide obtenu. Une calcination ultérieure, à 723 K pendant 20 heures sous flux d'air synthétique sec, achève la préparation.

On introduit une quantité de métal de façon à déposer un atome de nickel tous les 10 Å² et le rapport atomique global Ni/Ce est égal à 0,19.

Les aires du précurseur oxyde et de l'oxyhydrure de cet échantillon sont respectivement de 45,8 et 58,4 m²/g et le traitement réducteur permet donc aussi une augmentation d'aire pour ce type de préparation. Il est à noter que pour la même

teneur en nickel ($Ni/Ce = 0,2$) pour un échantillon de la série C, on observait uniquement un effet stabilisateur du nickel sur l'aire spécifique à l'état réduit et non un effet d'augmentation d'aire.

I-5 CONCLUSION

La coprécipitation des hydroxydes de terres rares et de métaux de transition est une méthode fiable qui permet d'obtenir des composés dont la composition réelle correspond à celle désirée.

Elle permet l'introduction de pourcentages variables de métal dans les solides, latitude exclue si l'on utilise un alliage de composition fixe, comme élément de départ.

Le choix d'une solution aqueuse, contenant des nitrates de terres rares et de métaux de transition, permet d'obtenir les aires spécifiques les plus grandes parmi toutes les séries étudiées. Le cérium augmente l'aire spécifique des oxyhydrures de la série A II et son rôle particulier par rapport aux autres terres rares sera précisé au niveau des tests catalytiques et des réservoirs d'hydrogène dans le chapitre II.

A ce stade de l'étude, l'évolution des aires spécifiques suite à un traitement réducteur sous hydrogène, permet de distinguer deux familles de solides à l'intérieur de la série C : la première est constituée des solides dont les aires sont identiques à l'état oxyde et à l'état réduit. Pour la seconde, caractérisée par un rapport $Ni/Ce > 0,5$, la réduction provoque une augmentation importante des aires spécifiques. La quantité de nickel introduite dans les échantillons de la série C influe donc sur le type d'interaction Ni-Ce et ses conséquences sur l'état de dispersion et/ou la taille des particules.

TABLEAU RECAPITULATIF DES ECHANTILLONS CITES

SERIE A : OXYDATION DES HYDRURES

Oxydation partielle : Série A I ($\text{LaNi}_5\text{O}_{0,4}$, $\text{MmNi}_5\text{O}_{0,09}$,
 $\text{CFMmNi}_5\text{O}_{0,3}$)

Oxydation totale : Série A II ($\text{LaNi}_5\text{O}_{6,5}$, $\text{MmNi}_5\text{O}_{6,76}$,
 $\text{CFMmNi}_5\text{O}_{6,53}$)

SERIE B : EVAPORATION D'UNE SOLUTION DE NITRATES

TRNi_5 : Série B
 avec TR = Ce, La, Pr, Nd.

SERIE C : COPRECIPITATION DES HYDROXYDES

Influence de la terre rare : LaNi_2 - LaNi_5 - CeLaNi_5 .

Nature du métal de transition : CeCu_5 - CeCo_5 .

Faibles teneurs : CeO_2 - $\text{CeNi}_{0,05}$ - $\text{CeNi}_{0,2}$
 $\text{CeNi}_{0,5}$.

Intermédiaire : CeNi .

Fortes teneurs : CeNi_2 - CeNi_4 - CeNi_5 - $\text{CeNi}_{5,5}$ - CeNi_6
 $\text{CeNi}_{6,5}$ - CeNi_7 - Ni.

Supporté : Ni/ CeO_2 .

NB : tous les hydroxydes correspondants ont été synthétisés

SERIE D : MELANGES MECANIQUES

Mélanges hydroxydes : $\text{D}_H \text{CeNi}_5$ (2h) et
 $\text{D}_H \text{CeNi}_{5,8}$ (1h, 2h, 3h).

Mélanges oxydes : D₀ CeNi₅ (2h) et
D₀ CeNi₄ (1h, 2h, 3h).

NB : les durées indiquées entre parenthèses
correspondent aux temps de broyage
de chaque échantillon.

Remarque générale : pour plus de commodité, nous avons
dans la suite du texte introduit une notation simplifiée pour
désigner les échantillons de la série C : C_x où C indique
qu'il s'agit de la série C et X, représente le rapport Ni/Ce
dans l'échantillon.

CHAPITRE II

SYNERGIE CATALYTIQUE

DES SOLIDES

CHAPITRE II SYNERGIE CATALYTIQUE DES SOLIDES

II-1 INTRODUCTION

L'hydrogénation catalytique, en tant que procédé commercial, a pris un essor considérable, avec le développement d'un catalyseur au nickel en 1897 par Sabatier. Ipatieff a initié les processus d'hydrogénation haute pression au début du 20^{ème} siècle et a ouvert la voie à des procédés utilisés dans les industries pétrolières et pétrochimiques, qui sont encore aujourd'hui les plus grands utilisateurs de catalyseurs (25).

Le nickel joue un rôle important dans l'hydrogénation, soit en étant associé à d'autres métaux (Pt, Pd, Cu) (26) ou oxydes métalliques (Cr_2O_3 , Fe_2O_3) (27), soit en étant déposé sur support (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) (28, 29, 30).

Les applications principales des lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, etc) et actinides (Th, Pa, U) résident dans le domaine des catalyseurs de crackage, en tant que substituants dans les zéolithes et interviennent dans le processus de contrôle d'émission des gaz d'échappement. Les lanthanides participent souvent à la composition des catalyseurs sous forme d'additifs (ils empêchent la dégradation des structures zéolithes à haute température (31)) ou sous forme de dopants pour stabiliser l'aire spécifique d'une alumine (32) par exemple.

Quelques études commencent à intégrer les terres rares comme élément fondamental dans la constitution des catalyseurs. Citons la préparation de catalyseurs supportés Ni/ CeO_2 (33), la synthèse de cobaltites de lanthane (34), l'oxydation des intermétalliques (6) etc.

Après une caractérisation sommaire des échantillons des séries A, B, C, et D, il fallait vérifier qu'il existait

une influence du type de préparation sur les processus catalytiques, en particulier l'activité, la sélectivité et la capacité de stockage de l'hydrogène des catalyseurs.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude des propriétés catalytiques des composés à base de terres rares et métaux de transition - essentiellement le nickel - dans le domaine de l'hydrogénation à pression atmosphérique

Ces solides sont capables d'insérer dans leur structure cristallographique, une grande quantité d'hydrogène (jusqu'à 8 moles par mole de catalyseur), après un traitement réducteur sous une atmosphère d'hydrogène et 573 K. L'étude de l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène dans la phase gaz permet de doser la quantité d'hydrogène extractible du solide (notée Q_H).

Dans une première partie, l'influence des différents paramètres (type de préparation, nature de la terre rare, nature et pourcentage de métal de transition dans l'échantillon) sera mise en évidence par des tests catalytiques en hydrogénation de l'isoprène et de benzène.

La seconde partie est consacrée à l'étude de ces mêmes paramètres et les différences qu'ils induisent au niveau de Q_H , grandeur caractéristique du réservoir d'hydrogène.

Une corrélation entre l'activité en hydrogénation du benzène et la quantité d'hydrogène extractible des réservoirs de la série C est développée dans une troisième partie, et permet de mettre en évidence deux types de comportements catalytiques en fonction de la teneur en nickel.

II - 2 CONDITIONS OPERATOIRES GENERALES

Deux réactions ont été mises en oeuvre pour tester les aptitudes catalytiques de nos solides à pression atmosphérique dans l'hydrogénation des diènes (isoprène), puis dans un deuxième temps, des aromatiques (benzène) qui sont des molécules plus difficiles à hydrogéner. Le montage expérimental et

la pureté des réactifs et des gaz sont décrit en annexe I. Ce bâti est aussi utilisé pour les réactions d'extraction de l'hydrogène contenu dans les solides. Avant toute expérience, le solide est réduit à 573 K sous hydrogène et refroidi jusqu'à la température ambiante. L'activation des solides sous hydrogène est indispensable non seulement pour l'observation d'une activité catalytique mais également pour le stockage de l'hydrogène réactif dans le solide.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Hydrogénation de l'isoprène

$p_{H_2} = 740$ torrs

$d_{H_2} = 2,0$ l/h

$p_{Hc} = 20$ torrs

$T_{exp} = 293$ K

Hydrogénation du benzène

$p_{H_2} = 720$ torrs

$d_{H_2} = 2,6$ l/h

$p_{Hc} = 40$ torrs

$T_{exp} = 353$ à 373 K

la masse de catalyseur mise en oeuvre est de 50 mg en absence de toute spécification dans le texte

La méthode de dosage de l'hydrogène contenu dans le solide consiste à mesurer l'activité d'hydrogénation du catalyseur en absence d'hydrogène dans la phase gaz, sous flux d'un mélange hélium-diène, le diène utilisé étant l'isoprène (méthyl-2 butadiène).

La séquence expérimentale réalisée dérive d'une étude sur les chromites de cuivre (35). Le circuit est mis sous flux d'hélium et purgé 15 minutes à l'ambiante, durée suffisante pour stabiliser le signal du catharomètre inséré dans la ligne de flux. A ce stade, la concentration en hydrogène résiduel est inférieure à 0,5%. On monte ensuite jusqu'à la température

réactionnelle en un quart d'heure : le catalyseur reste par conséquent sous flux d'hélium pendant 30 minutes. L'isoprène est alors introduit dans les conditions suivantes :

$$P_{\text{He}} = 755 \text{ torrs}$$

$$d_{\text{He}} = 1,5 \text{ l/h}$$

$$P_{\text{HC}} = 5 \text{ torrs}$$

$$T_{\text{exp}} = 423 \text{ K}$$

L'isoprène est hydrogéné par les espèces hydrogène provenant du solide et on mesure la quantité totale d'hydrogène extractible par l'isoprène à 423 K (Q_H). Cette grandeur n'est pas forcément équivalente à l'hydrogène total puisque certains solides présentent un caractère pyrophorique après réaction.

Le détail des calculs de la quantité d'hydrogène inséré est développé en annexe I.

II - 3 TESTS CATALYTIQUES

II - 3 - A Hydrogénation de l'isoprène

le tableau II-1 reprend les résultats obtenus sur les quatre séries de solides synthétisés au sein du laboratoire ainsi que le catalyseur supporté.

Echantillon	% de conversion					
MmNi ₅ A I	4,0	8,5	26	49	16,5	
MmNi ₅ A II	100	0	0	0	100	
LaNi ₅ A II	4,6	0	28	72	0	
CeNi ₅ B	95	0,5	0,9	2	96,6	
CeNi _{0,05} C	100	0	0,4	3,9	95,6	
CeNi _{0,2} C	100	0,9	2,7	4,9	91,4	
CeNi _{0,5} C	100	0	0	0	100	
CeNi C	99,7	0	0	0	100	
D ₀ CeNi ₄	(1h)	90,6	0,8	1,1	1,8	96,3
	(2h)	99,8	0	0	0	100
D _h CeNi _{5,8}	(1h)	79,4	0	0	0,5	99,5
	(2h)	71,0	2,2	1,8	2,7	93,3
D _h CeNi ₅ (3h)	97,0	0	0	1,5	98,5	
Ni/CeO ₂	99,7	0	0	3,4	96,7	
CeCo ₅	93,5	0,3	0,8	2,3	96,6	
CeCu ₅	76,9	4,9	13,7	12,9	68,5	

Tableau II-1: pourcentages de conversion dans l'hydrogénation de l'isoprène à 293 K et à pression atmosphérique.

L'échantillon de la série A I conduit à une activité très faible, qui peut être attribuée en grande partie à la faible aire spécifique de celui-ci (quelques m²/g).

L'échantillon de la série A II à base de Mischmétal (aire de 48 m²/g à l'état réduit) permet d'atteindre une

conversion de 100 % et une sélectivité totale en isopentane. Le LaNi_5 A II, d'aire spécifique égale à $8 \text{ m}^2/\text{g}$ à l'état réduit, présente une activité 20 fois plus faible comparée au MmNi_5 A II et une sélectivité différente. Ceci ne peut être uniquement imputée aux différentes valeurs des aires spécifiques reliées aux capacités d'adsorption des réactifs des catalyseurs à leur surface : la présence de cérium semble jouer un rôle au niveau du nombre ou de la nature des sites actifs.

On retrouve une activité maximale et une sélectivité quasi totale en isopentane pour les échantillons de la série B et de la série C contenant du nickel et ceci quelle que soit la teneur en métal.

Le remplacement du nickel par d'autres métaux de transition (Co, Cu) diminue les taux de transformation, qui restent cependant élevés (93,5 et 76,9 % de conversion) tandis que la sélectivité reste orientée vers la formation d'isopentane. Ces résultats sont compatibles avec le fait que le nickel est un métal intrinsèquement plus hydrogénant que le cobalt et le cuivre.

En ce qui concerne les mélanges mécaniques (série D), le composé à base d'oxydes semble légèrement supérieur (mais les teneurs sont différentes) à celui à base d'hydroxydes calcinés et le temps de broyage n'apporte pas d'amélioration notable. Il est difficile de clarifier l'effet de support pour le solide Ni/CeO_2 , puisqu'il est lui aussi très actif.

En conclusion, il semble que l'hydrogénation de l'isoprène ne permettent pas de classer les solides d'un point de vue performances catalytiques du fait du niveau de conversion trop élevé. L'utilisation de métaux moins actifs et surtout à des teneurs plus faibles devrait permettre de s'orienter vers

des réactions plus sélectives en monoènes ou en déshydrogénation, réactions qui présentent des applications importantes sur le plan industriel. Le choix d'une molécule test plus difficile à hydrogéner s'impose pour caractériser nos solides et l'étude de l'hydrogénation du benzène a donc été envisagée dans ce but.

II - 3 - B Hydrogénation du benzène

II-3-B-1 Généralités

Le calcul de l'énergie libre de formation du cyclohexane par hydrogénation du benzène, à pression atmosphérique, donne les résultats suivants (36) :

Temp (K)	298	500	800
Enthalpie Libre Kcal/mol	- 23,4	- 5,17	23,1

Ceci montre que la réaction est thermodynamiquement limitée à partir 523 K environ et la gamme de température choisie pour les réactions cadre bien avec les exigences thermodynamiques.

L'hydrogénation du benzène étant très exothermique, et conduisant à une réduction du nombre de moles, elle est thermodynamiquement favorisée par un abaissement de la température et une élévation de la pression. Durant sa mise en oeuvre, plusieurs types de réaction parasites sont susceptibles de se produire :

- (1) crackage du cyclohexane
- (2) réarrangement cyclique du produit en méthylcyclopentane
- (3) crackage du benzène et production de méthane

D'après l'étude rapportée par Lepage (37), on constate que la réaction (1) est peu importante pour une température inférieure à 523 K et que cet hydrocraquage peut être évité par un choix de supports ou de catalyseurs massiques non acides. La réaction (2) n'est favorisée que par l'acidité d'un support. La réaction (3) ne se produit qu'en phase gaz et est catalysée par les métaux du groupe VIII (Fe, Co, Ni) et est favorisée par une augmentation de la température et une diminution de la pression.

Le caractère basique des oxydes de terres rares (38) et les températures expérimentales retenues nous affranchissent de ces réactions parasites et quel que soit le catalyseur testé, le seul produit obtenu est du cyclohexane.

II-3-B-2 Résultats et discussion

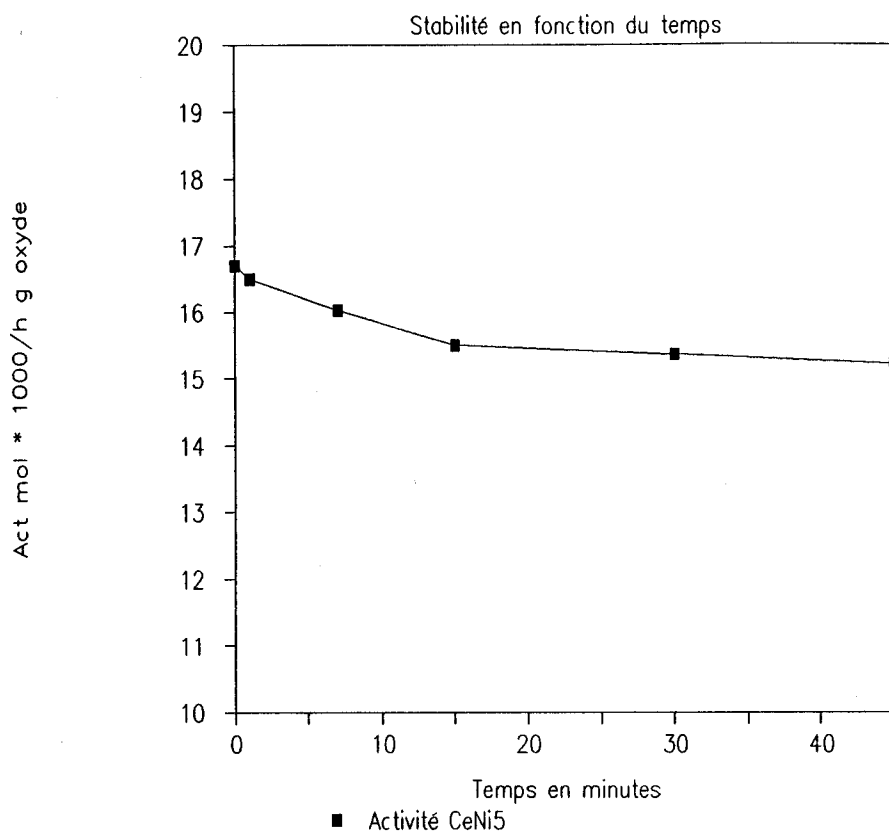
Stabilité et énergie d'activation

La figure II-2 représente l'activité en hydrogénation du benzène pour un échantillon C₅ en fonction du temps.

Le niveau de conversion plus important en début de réaction, est lié à deux phénomènes. Il peut s'agir d'une part d'un encrassement des sites et donc d'une désactivation du catalyseur ; d'autre part, du fait du caractère exothermique de la réaction, l'adsorption du benzène provoque une élévation locale de température et l'inertie du système de régulation ne permet pas de revenir instantanément à la température réactionnelle choisie. Ce phénomène n'influe que sur les premières minutes de l'expérience et au delà, l'activité est stable dans le temps.

Ainsi, les valeurs de l'activité et des pourcentages de conversion reportées dans les tableaux et les figures qui suivent, correspondent aux prélèvements effectués en régime stationnaire au bout de 45 minutes.

Figure II-2 : HYDROGENATION DU BENZENE



Une étude en fonction de la température de réaction a été menée à 353, 363 et 373 K sur un échantillon mixte CeLa-Ni₅, de façon à calculer l'énergie d'activation de la réaction : on trouve 15 kcal/mole, ce qui se rapproche des énergies trouvées sur des composés similaires tels que les catalyseurs supportés Ni/TiO₂ et Ni/SiO₂ (39, 40).

Comparaison séries A, B, C et D

De façon à pouvoir analyser uniquement l'effet du type de préparation sur l'activité catalytique en hydrogénation du benzène, l'histogramme de la figure II-3 reporte les valeurs des pourcentages de conversion obtenus à partir d'échantillons de toutes les séries. Ces solides ont les mêmes teneurs en nickel (Ni/Ce = 5) et contiennent la même terre rare, le cérium, l'importance des autres terres rares contenues dans le

mischmétal (Nd et Pr) ayant été jugée négligeable suite aux travaux de M. Pinabiau (10) .

HYDROGENATION DU BENZENE
Influence de la méthode de préparation

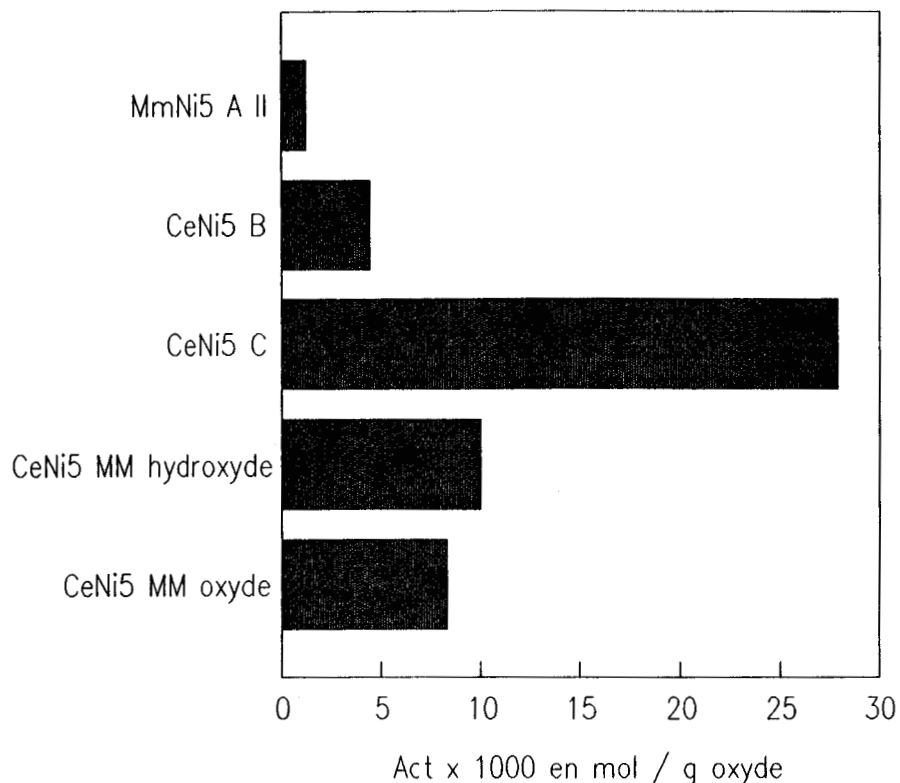


Figure II-3 : Comparaison des séries A, B, C et D en hydrogénation du benzène.

On voit de façon très nette la suprématie de la série C et on peut établir l'échelle de réactivités suivante :

$$C > D_h > D_o > B > A$$

Dzisko (41), dans une étude générale de préparations de catalyseurs classe les méthodes, en vue d'étendre au maximum l'interaction entre ions, comme suit :

Coprécipitation > mélange "humide" > mélange des constituants secs

Ceci est en accord avec notre échelle si l'on considère que les hydroxydes se rapprochent de composés humides par opposition aux oxydes, déjà calcinés, et donc plus secs. Le choix d'un alliage comme composé de départ empêche de parvenir à une bonne activité en hydrogénation du benzène. Ce fait n'est pas lié aux aires spécifiques qui sont du même ordre de grandeur à l'état réduit (48 m²/g pour MmNi₅ A II et 65 m²/g pour CeNi₅ série C.

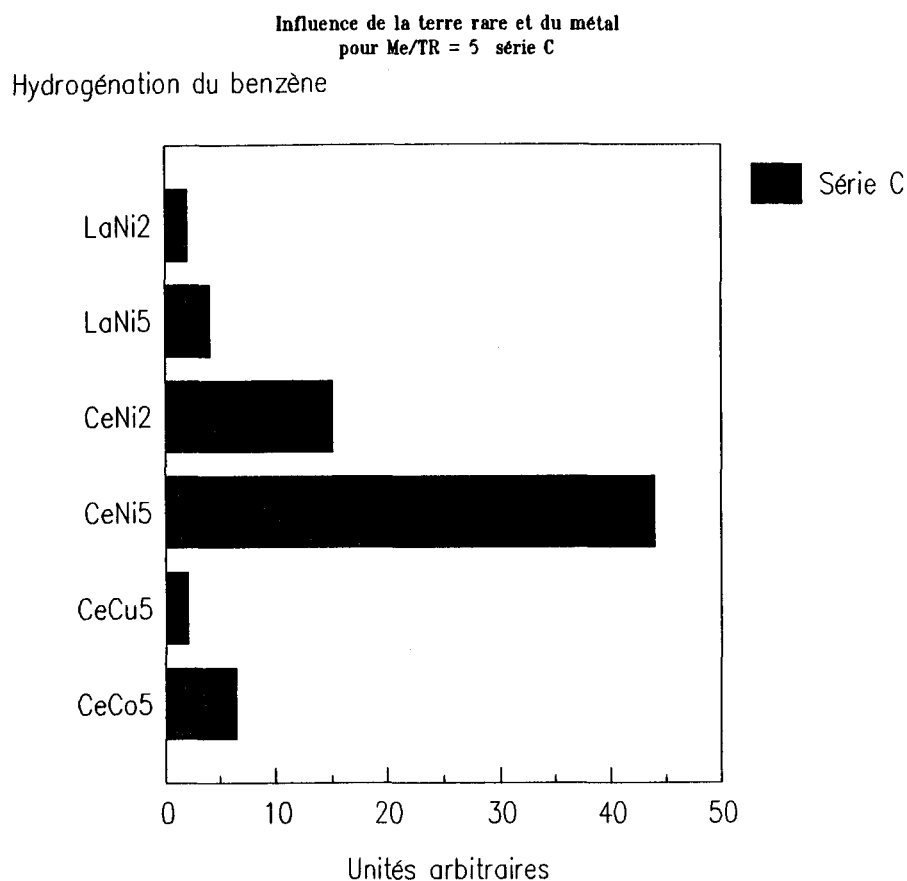
Influence de la nature de la terre rare et du métal de transition

L'influence de la terre rare a été mise en évidence en comparant les activités catalytiques d'échantillons de la série C, à mêmes teneurs de nickel (Ni/TR = 2 et 5) mais contenant soit du lanthane soit du cérium.

L'histogramme II-4 regroupe les résultats de cette étude, ainsi que les pourcentages de conversion obtenus en substituant au nickel d'autres métaux de transition (Cu, Co). Ces pourcentages ont été obtenus sur un bâti différent de celui utilisé pour comparer les méthodes de préparation à des teneurs Ni/Ce = 5, et de ce fait ne peuvent être comparées directement.

NB : Les conditions de réduction des composés à base de cobalt et de cuivre ne sont pas optimisées et une température de réduction de 523 K serait plus adéquate pour le CeCu₅ si l'on se réfère à une étude sur les chromites de cuivre (42, 43). Néanmoins, l'objectif étant de comparer l'influence des métaux dans des conditions identiques, nous avons donc conservé le même mode opératoire pour toutes ces expériences.

Figure II-4 : Influence de la terre rare et du métal de transition en hydrogénation du benzène.



La nature de la terre rare est plus importante que le pourcentage de nickel dans l'échantillon, comme le prouve le niveau de conversion du CeNi₂ qui est 3 fois supérieur à celui de LaNi₅. Il semble donc que l'activité ne soit pas directement liée au contenu en nickel des échantillons, celui-ci étant par nature l'élément hydrogénant du système, mais plutôt influencée par la qualité de la synergie entre le nickel et la terre rare, c'est à dire la nature du site actif.

Lorsque l'on remplace le nickel par un autre métal de transition (cobalt ou cuivre), l'activité devient beaucoup plus faible. Le cobalt est moins actif que le nickel en hydrogénation en règle générale, le cuivre étant actif en hydrogénation sélective ceci est confirmé par nos résultats expérimentaux. D'après la théorie de Balandin (44), si

l'adsorption du benzène se fait à plat sur une face cristalline d'un catalyseur métal, les seuls métaux actifs en hydrogénation du benzène doivent présenter des sites octaédriques et des rayons atomiques compris entre 1,2 et 1,4 Å . Le cuivre remplit ces conditions mais présente un facteur électronique défavorable, sa couche d étant remplie et son activité en hydrogénation totale est donc elle aussi très faible.

En conclusion, le nickel est le métal de transition qui permet d'obtenir les activités les meilleures en hydrogénation du benzène et le choix du cérium, vis à vis du lanthane, se justifie au niveau des résultats aussi bien pour le rapport Ni/TR = 2 que Ni/TR = 5, pour lequel l'activité est maximale.

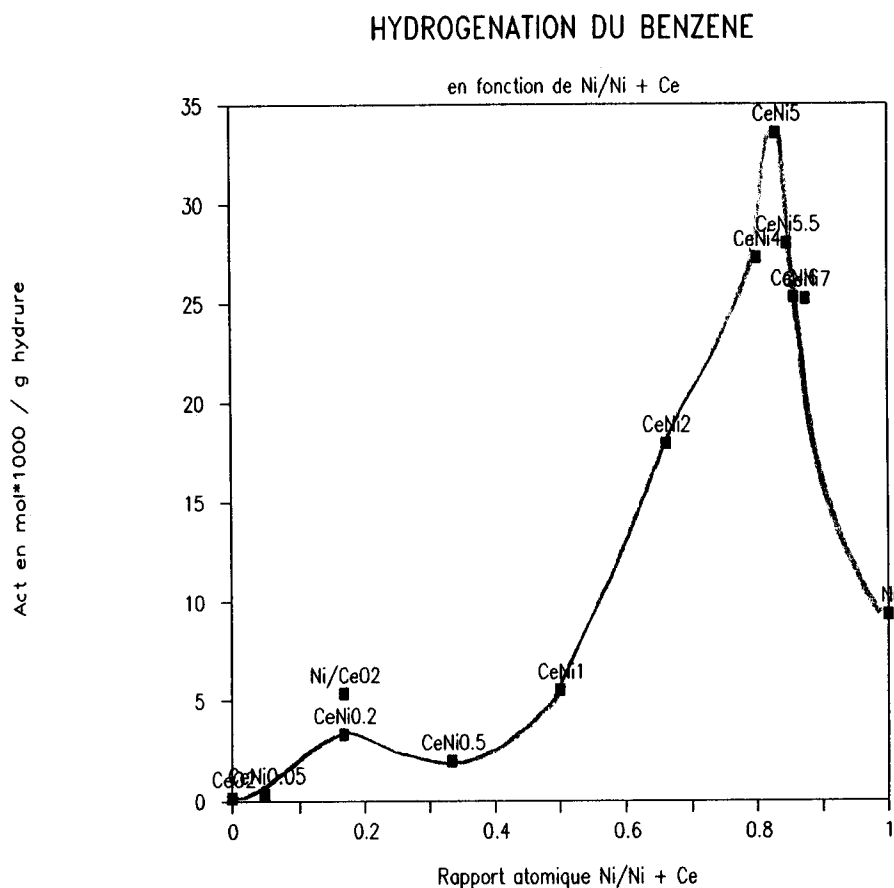
Toutefois, une étude plus approfondie en fonction de la teneur en nickel des échantillons de la série C, permettra de dire si ce maximum est conservé pour Ni/Ce = 5.

Influence de la teneur en nickel dans la série C

La figure II-6 représente l'évolution de l'activité en hydrogénation du benzène en fonction de la teneur en nickel dans les échantillons de la série C. Les chiffres situés au dessus des valeurs expérimentales représentent les rapports Ni/Ce expérimentaux. Le catalyseur supporté, ayant un rapport Ni/Ce = 0,19, est reporté sur le graphe de façon à pouvoir le comparer au CeNi_{0,2}.

Les échantillons contenant peu de nickel, c'est à dire Ni/Ni+Ce < 0,5 (domaine I), ont une activité faible qui est peu influencée par le pourcentage de nickel. Par contre, pour des teneurs telles que Ni/Ni+Ce > 0,5 (domaine II) , l'activité varie de façon beaucoup plus importante et on trouve un maximum pour un rapport Ni/Ce = 5. Ce maximum n'est toutefois

Figure II-5 : Influence du pourcentage de nickel dans la série C



pas très marqué, puisque l'on trouve 5 valeurs expérimentales proches les unes des autres.

Le comportement catalytique des solides est fonction du domaine dans lequel on se place et le domaine II contient des solides qui semblent exploiter de manière plus efficace le potentiel catalytique du nickel dans l'hydrogénation du benzène. Le catalyseur supporté a une activité légèrement supérieure à celle du solide de la série C à même teneur ($CeNi_{0,2}$), ce qui tend à prouver que le type d'interaction Ni-Ce-O est différents dans ces deux solides.

Conclusion

Une rapide caractérisation des solides (chapitre I) issus des séries A,B,C et D avait mis en évidence la supériorité

rité des échantillons de la série C au niveau des aires spécifiques. L'étude de l'hydrogénation catalytique du benzène permet de tirer les conclusions suivantes : la méthode de préparation des catalyseurs par coprécipitation des hydroxydes mixtes (série C) permet d'obtenir les solides les plus actifs. L'association terre rare - métal de transition optimale est celle où interviennent le nickel et le cérium et on trouve un maximum d'activité, peu marqué, pour un rapport Ni/Ce = 5. Deux domaines, délimités par le contenu en nickel des échantillons, différent dans leur comportement catalytique et il est possible que ce phénomène soit lié aux capacités de stockage de l'hydrogène des solides, qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

II-3-C RESERVOIRS D'HYDROGENE

II-3-C-1 Généralités

Le transport d'hydrogène à travers la surface d'une phase à l'autre est un phénomène qui peut avoir une influence déterminante sur la catalyse hétérogène (45).

Les solides étudiés présentent la particularité d'insérer de grandes quantités d'hydrogène dans leur structure cristallographique.

Un alliage à base de $MmNi_5$, après une série de cycles d'hydruration à 50 bars et 623 K, a pour formule stoechiométrique $MmNi_5H_6$. Par coprécipitation d'hydroxydes mixtes, suivie d'une oxydation et d'un traitement réducteur, les échantillons (série C) sont capables d'insérer jusqu'à 8 moles d'hydrogène par mole de catalyseur, et surtout, fait fondamental, de le restituer à pression atmosphérique.

Les conditions opératoires d'extraction, la cinétique et les calculs permettant de mesurer le contenu du réservoir, sont développés en annexe I.

L'aspect quantitatif des dosages de réservoirs d'hydrogène (contenu en hydrogène ou Q_H) sera étudié en fonction des mêmes paramètres que ceux intervenant dans l'hydrogénation du benzène : nature de la terre rare, du métal de transition et du pourcentage de nickel dans l'échantillon.

II-3-C-2 Résultats et discussion

Comparaison des séries A, B, C et D

Le mode d'extraction de l'hydrogène ayant été explicité dans les conditions expérimentales, les quantités d'hydrogène des échantillons des séries A, B, C, D_H et D_O sont reportées sur l'histogramme de la figure II-7 et sont exprimés en mole d'hydrogène par gramme de catalyseur oxyde. Les cal-

culs d'incertitudes sur la mesure de Q_H permettant de donner les résultats à 10% près.

RESERVOIRS D'HYDROGENE
Influence de la méthode de préparation

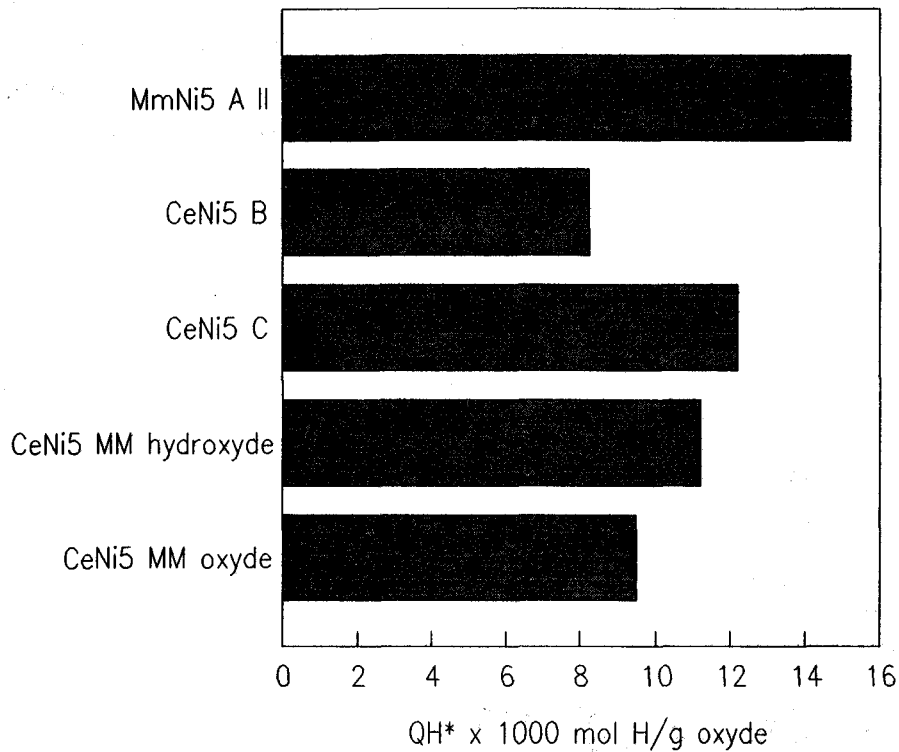


Figure II-6 : Comparaison des séries A, B, C et D dans le dosage des réservoirs d'hydrogène.

A l'inverse des résultats d'hydrogénation du benzène, le réservoir le plus important appartient à la série A, puis on retrouve l'ordre de réactivité précédemment établi :



Un autre échantillon CeNi₅ donne une valeur de Q_H égale à 14, ce qui fait que l'on peut considérer les méthodes de préparation A et C comme étant équivalentes d'un point de vue stockage d'hydrogène.

La médiocrité des résultats obtenus en hydrogénation du benzène sur la série A et sa contenance en hydrogène montre que ces deux critères ne sont pas directement corrélables.

Influence de la terre rare et du métal de transition

L'association Ni-Ce s'est révélée être catalytiquement plus active en hydrogénation que Ni-La pour les solides de la série C. Cette supériorité s'exprime à nouveau dans les conteneurs en hydrogène des solides ayant un rapport Ni/TR = 5, comme le montre l'histogramme II-8 de la figure suivante :

Influence de la terre rare et du métal
pour Me/TR = 5 série C

Réservoir d'hydrogène

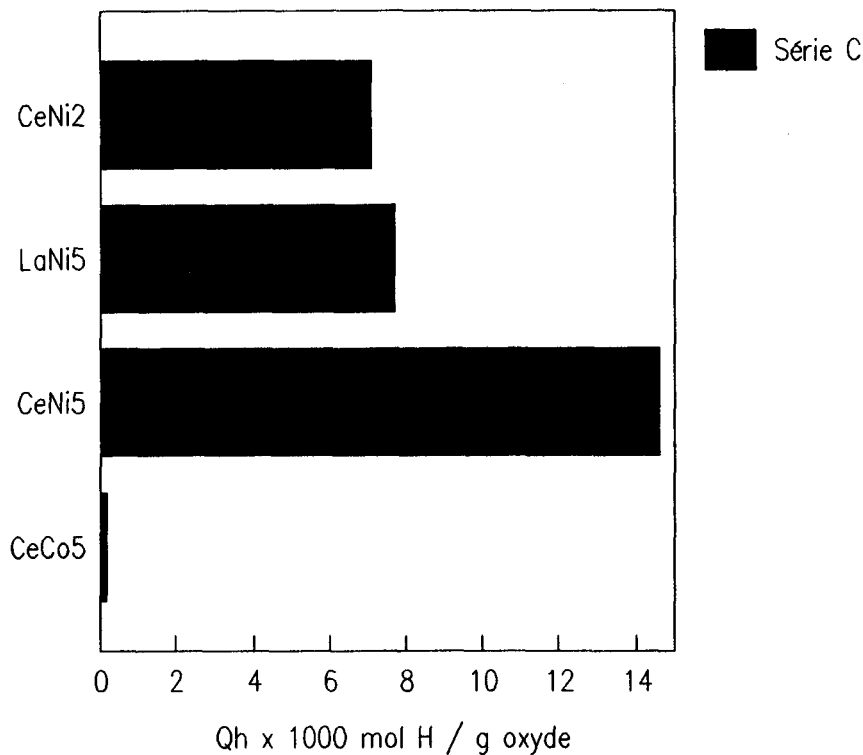


Figure II-7 : Influence de la terre rare et du métal de transition dans le dosage des réservoirs d'hydrogène.

Le solide CeCo_5 possède un réservoir très faible, et le réservoir relatif au CeCu_5 est nul ou non mesurable dans les conditions expérimentales. Le nickel est le seul métal,

parmi ceux étudiés, qui permettent la création d'une structure insérant de l'hydrogène dans les conditions expérimentales fixées.

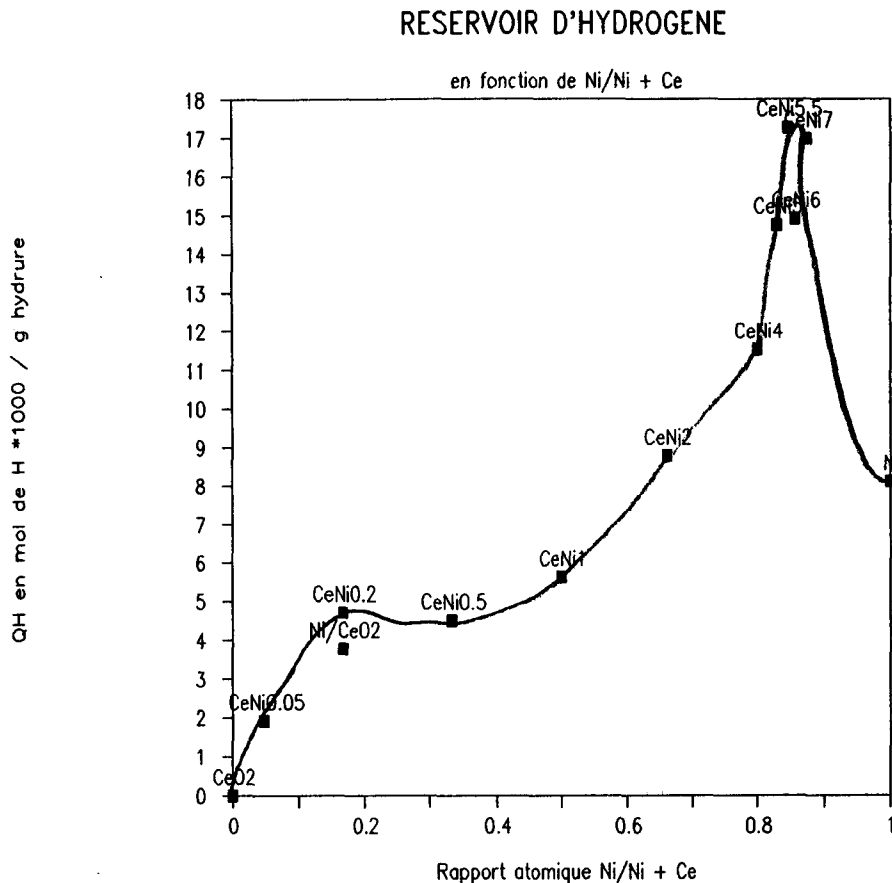
La teneur en nickel joue un rôle apparemment plus important que la nature de la terre rare si l'on compare les Q_H de $CeNi_2$ ($7,1 \cdot 10^{-3}$) et de $LaNi_5$ ($7,7 \cdot 10^{-3}$), ce qui n'était pas le cas dans l'hydrogénation du benzène. Ceci confirme l'absence de corrélation explicite et directe entre le contenu en hydrogène et l'activité catalytique des solides pour les rapports $Ni/TR = 2$ et 5 .

Influence de la teneur en nickel dans la série C

La figure II-9 représente l'évolution des contenances en hydrogène Q_H en fonction de la teneur en nickel dans les échantillons de la série C. L'échantillon supporté, ayant une teneur globale de nickel proche de celle du solide $CeNi_{0,2}$, est reporté sur ce même graphe.

On retrouve les domaines I ($Ni/Ni+Ce < 0,5$) et II ($Ni/Ni+Ce > 0,5$) définis dans le paragraphe "hydrogénation du benzène". Pour les faibles teneurs ($CeNi_{0,2} \rightarrow CeNi$), les quantités d'hydrogène varient très peu autour de la valeur $5 \cdot 10^{-3}$ mol H / g oxyhydrure. Dès que $Ni/Ce > 1$, Q_H augmente pour atteindre une valeur maximale de $17 \cdot 10^{-3}$ mol H / g hydrure, pour un groupe de teneurs supérieures à $Ni/Ce = 5$. Le maximum de contenance s'apparente au maximum en hydrogénation du benzène ($Ni/Ce = 5$) mais il semble qu'à partir d'un certain pourcentage en nickel, on parvienne à une saturation du potentiel de stockage du réservoir et donc à un optimum des possibilités de la structure oxyhydrure. Le catalyseur supporté est capable d'insérer de l'hydrogène dans son réseau, mais en quantité moindre que le $CeNi_{0,2}$, pour une même teneur globale de

Figure II-8 : Influence du pourcentage de nickel dans la série C.



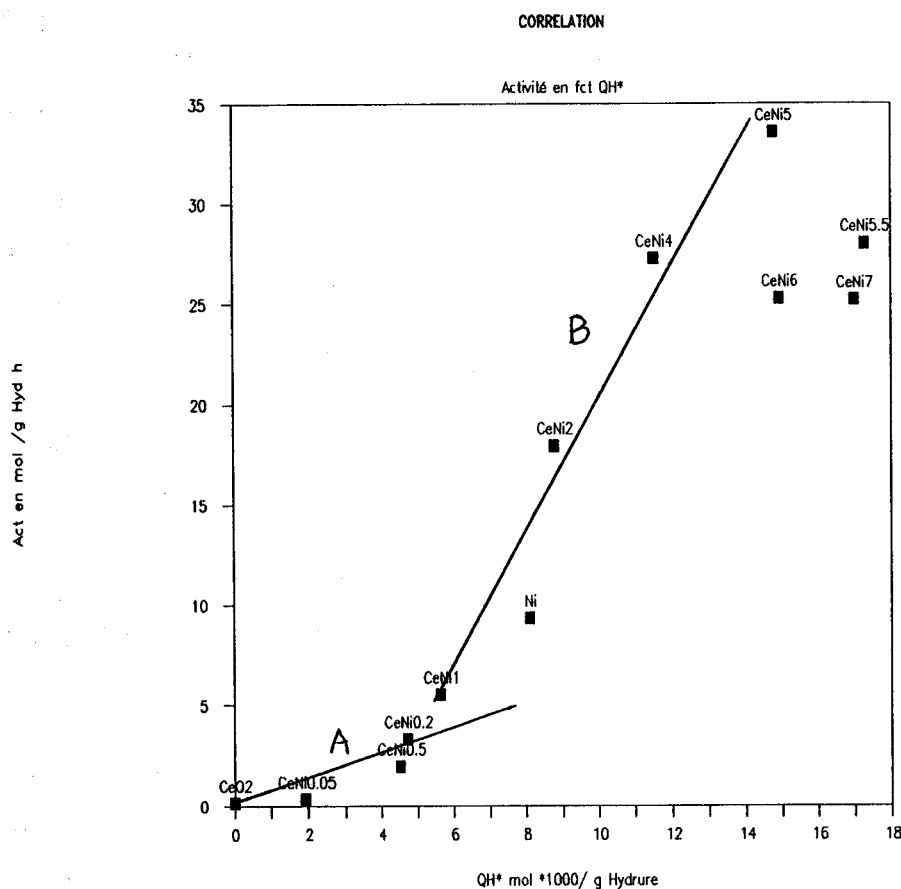
nickel. Ceci laisse supposer que le type d'interaction Ni-Ce n'est pas semblable dans les deux solides considérés et que les sites actifs devraient être de nature différente.

II - 4 CORRELATION ACTIVITE - RESERVOIR D'HYDROGENE

L'existence de deux domaines différents, fonction de la teneur en nickel, et présentant des courbes d'évolution similaires nous a poussé à corréler les propriétés catalytiques (hydrogénation du benzène) aux capacités de stockage de l'hydrogène des solides de la série C

La figure II-10 représente les valeurs d'activités en fonction de Q_H .

Figure II-9 : Corrélation Activité-Réservoir d'hydrogène.



Les faibles teneurs sont pratiquement alignées sur la droite A et forment une famille de solides catalytiques ayant les caractéristiques suivantes : ils possèdent une quantité d'hydrogène dont ils ne peuvent pleinement tirer partie (coefficient directeur de la droite = 0,63). Dans l'autre domaine ($Ni/Ce > 1$), c'est le phénomène inverse qui se passe. La droite fictive B supportant les échantillons fortement chargés a un coefficient directeur supérieur à 3,0 et utilise au mieux l'hydrogène inséré dans sa structure. La faible valeur de l'aire spécifique du $CeNi_{0,5}$ ($31 \text{ m}^2/\text{g}$ à l'état réduit contre $51 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le $CeNi_{0,2}$) permet d'expliquer sa position "paradoxe" sur le graphe, puisqu'il est situé en dessous de la valeur du $CeNi_{0,2}$.

Le nickel pur se trouve d'un point de vue catalytique à la limite entre les deux domaines, ce qui met en évidence un effet de synergie dans l'association Ni-Ce, la cérine étant de son côté totalement inactive.

L'intersection des deux droites se situe à la valeur correspondant au solide $\text{CeNi}_{0,5}$ et on peut supposer que cette teneur en nickel est la charnière des deux domaines de comportement catalytique différent.

En dessous de cette limite (domaine I), le nickel, situé dans un environnement riche en cérium, donne une espèce peu réactive en hydrogénation malgré la contenance du solide en hydrogène.

Pour des teneurs en métal de transition supérieures (domaine II), une autre espèce de nickel catalytiquement plus active est présente et modifie le comportement global des échantillons vis à vis de l'activité.

Les échantillons dont le rapport Ni/Ce est supérieur à 5, s'écartent de la droite B. Ceci peut être dû à des tailles de particules plus importantes au delà du rapport Ni/Ce = 5, ou à une moins bonne dispersion du nickel à la surface de ces échantillons.

Le réservoir d'hydrogène de Ni/CeO₂ est inférieur à celui de CeNi_{0,2}, alors le catalyseur supporté présente une activité catalytique en hydrogénation du benzène supérieure à celle de CeNi_{0,2}, et ceci pour une teneur en nickel identique. Il se confirme donc que les notions de réservoirs et d'activité ne soient pas directement corrélables et il est possible qu'elles fassent intervenir deux types de nickel dans des environnements différents.

II - 6 CONCLUSION

les tests catalytiques en hydrogénation du benzène et les mesures des quantités d'hydrogène extractibles par l'isoprène à pression atmosphérique ont permis de confirmer la supériorité des échantillons de la série C. Le choix du cérium comme terre rare et du nickel comme métal de transition se trouve pleinement justifié par la création d'une synergie catalytique due à ces deux éléments.

La teneur en nickel joue un rôle prépondérant dans la nature de la structure oxydure : à faible teneur, le nickel présent est peu actif bien que capable de promouvoir la création d'un réservoir d'hydrogène. Dès que l'on augmente le pourcentage de métal dans l'échantillon, le nickel n'a plus le même effet catalytique et est plus actif. On peut donc à ce niveau postuler de la présence de deux types de nickel, dont la nature et l'environnement chimique sont différents et déterminent des comportements catalytiques et des capacités de stockage de l'hydrogène distincts. Le fait que les solides $CeNi_{0,2}$ et Ni/CeO_2 , qui ont la même teneur globale en métal, tend à prouver que le nickel ne se trouve pas lié aux autres atomes dans le même type de configuration. L'existence de ces deux espèces nickel, de réactivité différente, pourra être mise en évidence dans le chapitre III.

CHAPITRE III

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

CHAPITRE III CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

PARTIE I

III - 1 INTRODUCTION

Dans le chapitre II, nous avons mis en évidence par une corrélation Activité en hydrogénation du benzène - Réservoir d'hydrogène deux "familles" d'échantillons qui présentent des comportements catalytiques différents. La taille des particules de nickel ainsi que leur dispersion sur la matrice de cérine pourrait expliquer les variations d'activité en fonction de la teneur en métal dans les solides et c'est en ce sens que les analyses de microscopie et de diffraction ont été entreprises.

Dans ce chapitre, nous avons étudié à l'aide de différentes techniques d'analyse (microscopie électronique, diffraction X et diffraction électronique, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, thermoréduction), la morphologie, la structure, la nature et la répartition des espèces présentes à la surface des solides.

La caractérisation couvre la totalité de la gamme des précurseurs oxydes de la série C et traite de l'évolution de certains solides à la suite d'un traitement réducteur.

La détermination des tailles, de la localisation et du type d'interaction entre le cérium, le nickel et l'oxygène, en corrélation avec les résultats d'activité, devrait permettre de modéliser la structure Oxyhydrure.

III - 2 MORPHOLOGIE DES OXYDES

III - 2 - A MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION (TEM)

Ce type d'analyse permet de visualiser de façon globale les tailles des grains présents dans l'échantillon.

L'étude microscopique par transmission a été réalisée sur les oxydes purs, CeO_2 et NiO et sur deux mixtes CeNi_5 et

CeNi₆.

Nous avons utilisé un microscope électronique à transmission Philips de type EM 300 et une tension de 100kV.

Les échantillons sont mis en solution dans de l'éthanol et pulvérisés sur une grille métallique recouverte d'un film de carbone.

Les résultats obtenus figurent sur les planches photo n°1 et 2 et la gamme de grossissement va de 79000 à 160.000. Il n'existe pas de différences de morphologie entre les oxydes purs et les oxydes mixtes ; tous les solides présentent une grande hétérogénéité de tailles. On voit d'une part des particules de très grandes tailles, comprises entre 0,4 mm et 0,2 μm , et d'autre part des agrégats de particules de petites tailles dont le diamètre varie entre 50 et 600 Å. La taille des grosses particules est en accord avec les résultats de granulométrie du chapitre I, où l'on trouvait un diamètre moyen de particules de 40 μm .

Un agrandissement à 215.000 (photo n° 3) des agrégats présentant de petites particules de CeNi₅, permet de mettre en évidence un accolement et/ou une superposition de grains de 50 Å sur des particules de tailles plus importantes (300 à 600 Å). Les natures respectives de ces grains pourront être déterminées par diffraction électronique.

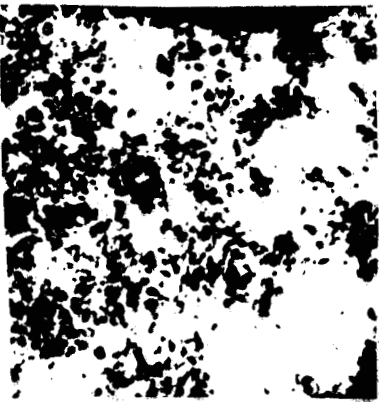
III - 2 - B MICROSCOPIE A BALAYAGE (SEM)

Ce type d'analyse permet d'obtenir une observation de la surface des solides. Elle peut ainsi mettre en évidence la formation de pores ou de particules finement divisées en surface d'un catalyseur par exemple. Elle constitue de ce fait une technique complémentaire de la microscopie à transmission.

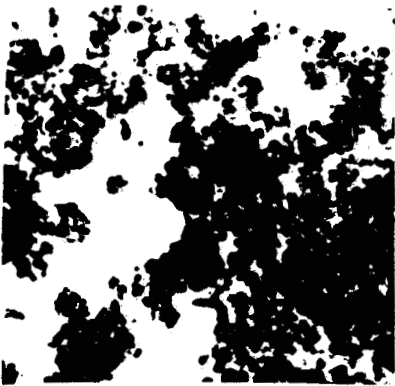
L'appareil utilisé est un microscope à balayage JEOL de type 100CX avec une tension de 20kV. Le solide analysé est déposé sur un adhésif double face et recouvert par une couche d'alliage Au-Pt déposé par un procédé d'atomisation.



G x 42100

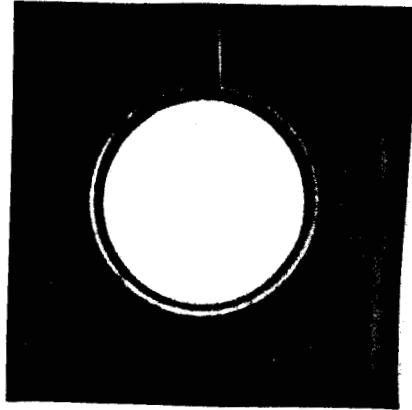


G x 42100

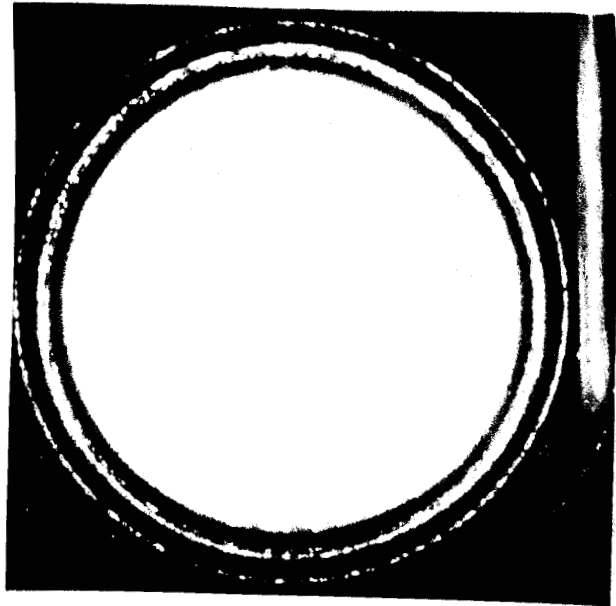


G x 42100

CeO₂



NiO



CeNi₅

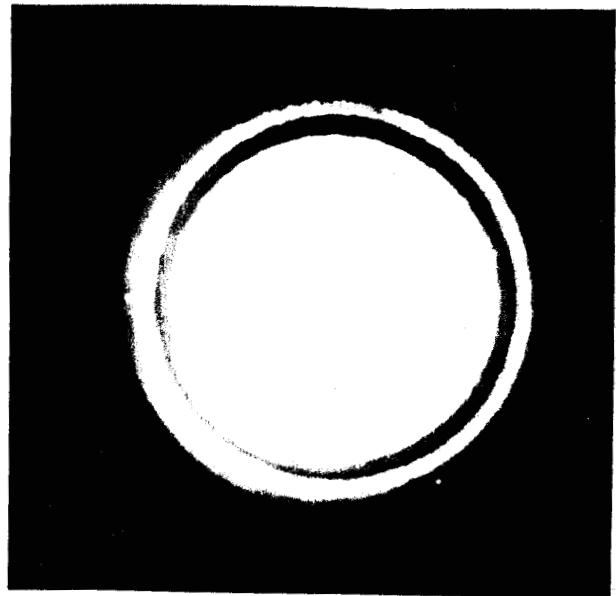
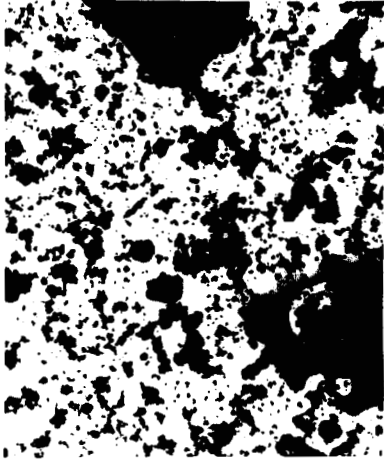


Planche Photo N° 1

Clichés TEM à fort grandissement et Diffraction électronique

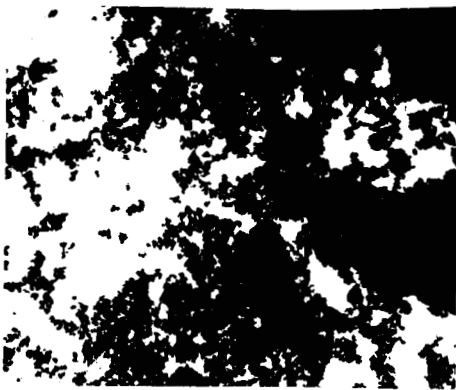


G x 10600

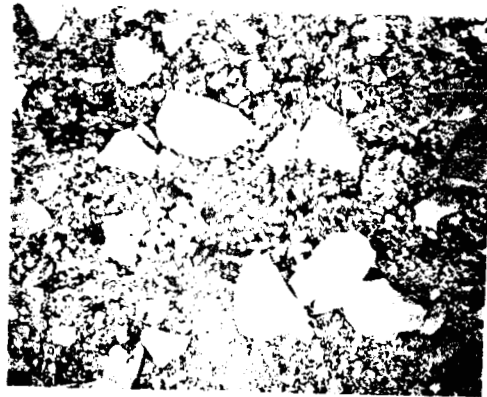


G x 30

CeO₂

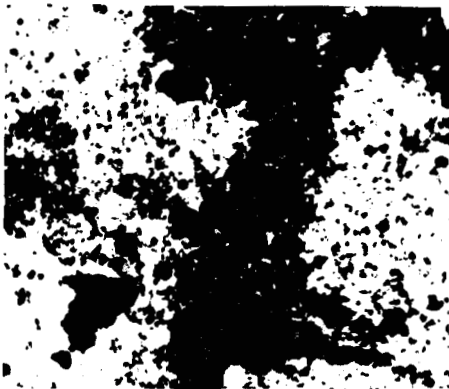


G x 10600



G x 30

NiO



G x 10600



G x 30

CeNi₅

Planche Photo N° 2

Clichés TEM et SEM : vue générale

Les échantillons analysés sont les oxydes de cérium et de nickel, servant de références, un solide à faible teneur ($\text{CeNi}_{0,2}$) et trois à forte teneur (CeNi_2 , CeNi_5 et CeNi_6).

Les tailles de particules sont regroupées dans le tableau III-1, où figurent les mesures à faible grandissement qui donne l'aspect général de l'échantillon et les valeurs de tailles de grains à fort grandissement, qui donnent une idée plus correcte de l'état de surface du solide.

	Aspect général	Petites particules
CeO_2	0,46 mm --> 10 μm	250 Å (L) --> 600 Å
NiO	0,42 mm --> 15 μm	600 Å --> 1600 Å
$\text{CeNi}_{0,2}$	0,15 mm --> 9 μm	170 Å (L) --> 800 Å
CeNi_2	0,48 mm --> 7 μm	200 Å (L) --> 1500 Å
CeNi_5	0,7 mm --> 10 μm	250 Å (L) --> 1600 Å

Tableau III-1 : Dimension des particules dans les échantillons de la série C

NB : Le grandissement maximal obtenu est de 100.000, ce qui correspond sur les négatifs à 60.000. Au delà, l'image perd en résolution et en contraste et il devient impossible de discerner les grains isolés. Pour un grandissement de 60.000, la plus petite distance mesurable étant de 1 mm, on ne peut avoir accès à des tailles inférieures à 170 Å. Dans ce cas de figure, les tailles de particules, reportées dans le tableau III-1 seront annotées d'un (L)

On retrouve l'hétérogénéité de tailles observée en TEM : de grosses particules allant de quelques dixièmes de mm à quelques dizaines de microns et des agrégats de petites particules de plusieurs dizaines d'angströms (planches photo 2 et 4). Des clichés STEM réalisés sur un oxyde de cérium commercial (46) présente le même aspect que nos échantillons, au point de vue allure générale. Cependant, lorsque l'on

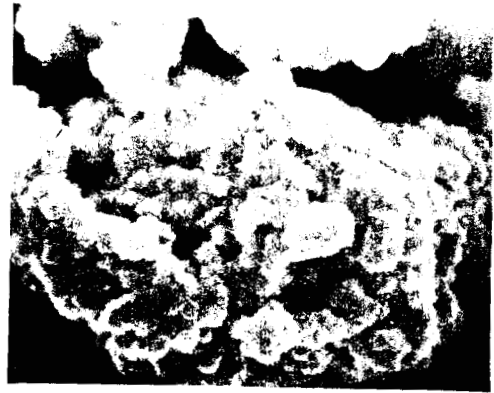


Planche Photo N° 3

**Cliché TEM Grandissement 215.000
Détail d'un ensemble de petites particules dans CeNi₅**



CeO₂



CeNi_{0,2}



CeNi₂



CeNi₅



NiO

Planche Photo N° 4

Clichés SEM : Aspect de la surface G x 24000

réalise un grandissement d'une grosse particule, on retrouve à la surface des grains, de même aspect et de mêmes tailles que ceux qui composent les agrégats de petites particules et ceci pour tous les solides analysés. Les échantillons sont donc beaucoup plus homogènes en surface que ne le laissaient présager les résultats de TEM.

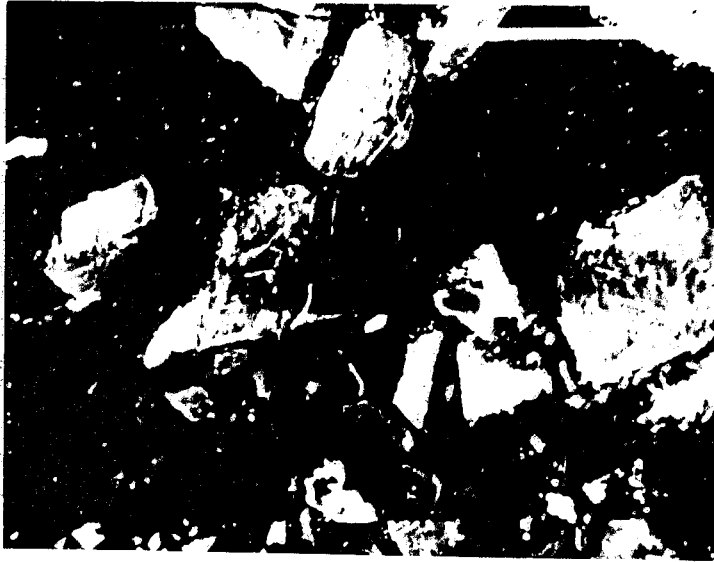
En outre, il semblerait, bien que l'on soit à la limite d'observation, que la taille minimale des grains soit plus petite pour CeO_2 que pour NiO . Le $\text{CeNi}_{0,2}$ a une dimension de grains qui s'apparente à celle de l'oxyde de cérium, tandis que les solides à forte teneur se rapprochent de l'oxyde de nickel, sans que les différences de tailles soient réellement significatives.

Il semble donc que les petits agrégats dans les solides mixtes soient constitués d'un mélange intime de petites particules dont la répartition de tailles couvre le domaine 170 Å - 1600 Å. La nature de ces particules sera déterminée par des analyses de diffraction électronique et de rayons X, de manière à vérifier s'il n'y a pas création d'un autre composé, autre que CeO_2 et NiO dans les oxydes mixtes. Des clichés à plus fort grossissement, 150.000 et 200.000, n'ont pas permis d'obtenir des précisions supplémentaires du fait du manque de contraste imputable à la présence d'oxyde de cérium. Signalons en effet que Lenormand (38) a rencontré les mêmes problèmes d'effets de charge sur ses solides à base de palladium et cérium.

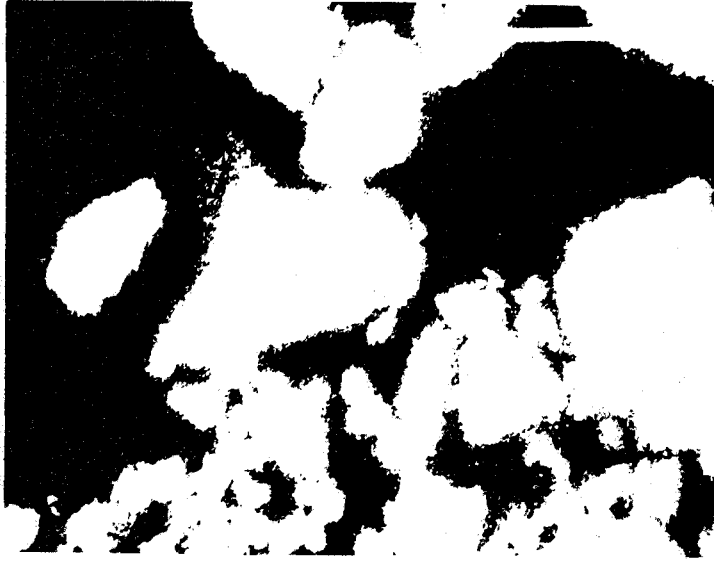
III - 2 - C MICROSONDE DE CASTAING

Des clichés du CeNi_5 ont été réalisés à l'aide d'une microsonde de Castaing de type Camebax (CAMECA) raccordée à un système automatique de saisie des données, la tension d'utilisation étant de 15 kV. Le cristal monochromateur utilisé est du type T.A.P. Le spectromètre est vertical (fenêtre mylar 6 μm métallisé et l'angle d'émergence des rayons X est de 40°. Nous avons utilisé les transitions $K_{\alpha}\text{Ni}$ et $L_{\alpha}\text{Ce}$ de ces deux éléments dans l'échantillon.

Vue Générale
G x 400



K α Ni
G x 400



L α Ce
G x 400

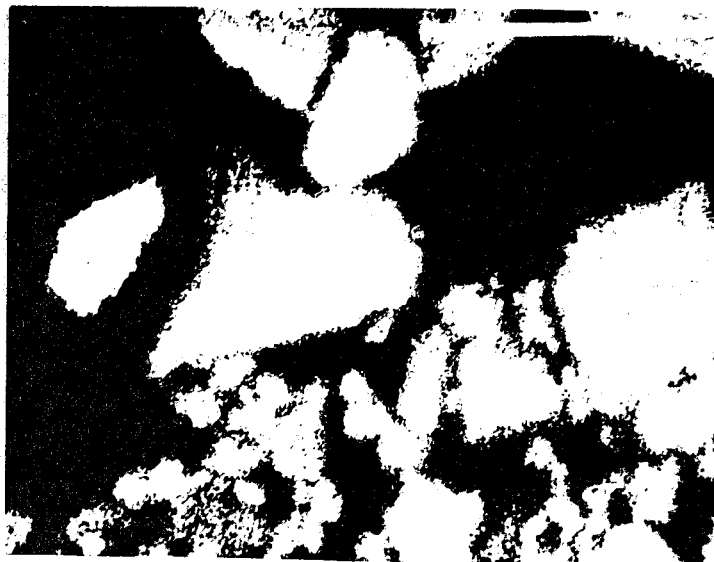


Planche Photo N° 5

Cliché du CeNi₅ - Microsonde de Castaing -

Le solide est coulé dans une résine thermoplastique et poli avant d'être introduit dans l'appareil.

La planche photo n° 5 regroupe une vue globale d'une particule du solide ainsi que la répartition du nickel et du cérium au sein du grain. La profondeur d'analyse de la surface est d'environ $1\mu\text{m}$.

On constate que le nickel et le cérium sont uniformément répartis à la surface des grains de l'oxyde mixte C_5 . L'homogénéité de cet échantillon confirme les résultats d'analyses SEM, qui mettent en évidence la présence des petites particules intimement liées.

III - 2 - D CONCLUSION

La synthèse des résultats de ces trois analyses nous permet de mieux cerner la morphologie des précurseurs oxydes de la série C . Bien qu'il existe une grande dispersion de tailles au sein de tous les solides (oxydes purs ou mixtes), la surface des échantillons est composée d'un mélange intime de petites particules réparties de façon très homogène dans tout le solide et dont la taille est comprise entre 50 et 800 Å environ . De plus, la répartition du nickel et du cérium est tout à fait homogène dans l'oxyde mixte CeNi_5

III-3 DIFFRACTION DE RAYONS X

Les spectres sont réalisés sur un goniomètre Philips équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) et d'un filtre au nickel.

L'étude de quelques échantillons de la série C et du catalyseur supporté ($\text{Ni/Ce} = 0,2$), montre que l'on n'observe que les raies de CeO_2 et de NiO et qu'il n'y a pas formation d'une structure cristallographique intermédiaire entre les deux oxydes purs.

Le terme de "faibles teneurs en nickel" regroupe les échantillons $\text{CeNi}_{0,05}$, $\text{CeNi}_{0,2}$ et $\text{CeNi}_{0,5}$. L'intensité du rayonnement émetteur est de 1000 coups et l'angle de diffraction 2θ varie de 10 à 70° pour la majorité des solides.

Le tableau III-2 regroupe les distances interréticulaires (en Å) caractéristiques des solides analysés, ainsi que les références de CeO_2 (ASTM n° 4-0593) de structure cubique et celle de la maille cubique de NiO (ASTM n° 4 -0835).

CeO_2 ASTM	3,12	2,71			1,91	1,63	1,56	
NiO ASTM			2,41	2,09				1,47
$\text{CeNi}_{0,05}$	3,10	2,69			1,91	1,63	1,56	
$\text{CeNi}_{0,2}$	3,10	2,71			1,91	1,62		
$\text{CeNi}_{0,5}$	3,10	2,72			1,91	1,63		
Ni/CeO_2	3,10	2,69			1,89	1,62		
CeNi_2	3,09- 3,16	2,66	2,41	2,09	1,90	1,64- 1,61		
CeNi_5	3,12	2,72	2,41	2,09	1,91	1,63		1,47

Tableau III-2 Diffraction de rayons X : distances interréticulaires

Discussion

La figure III-3 regroupe les spectres des échantillons à faible teneur de nickel, du catalyseur supporté et de l'oxyde CeO_2 de la série C. Aucune raie caractéristique de l'oxyde de nickel n'est visible dans ce groupe de solides. On constate que l'oxyde de cérium pur est assez mal cristallisé, la largeur à mi hauteur des pics étant de 1 degré environ.

Parmi les solides à faibles teneurs, le $\text{CeNi}_{0,05}$ est le mieux cristallisé et on constate un élargissement des raies du cérium au fur et à mesure que le pourcentage de nickel augmente. On obtient des raies très larges à 2,70 Å et 3,10 Å

dans le $\text{CeNi}_{0,5}$ (cf tableau III-2), qui rend difficile une résolution précise des distances interréticulaires de ce solide.

Le caractère partiellement amorphe de ces composés, qui contiennent une grande quantité de cérium, s'explique par la température de calcination trop faible (723 K). En effet, en règle générale, l'obtention d'oxydes de terres rares bien cristallisés nécessite des températures de calcination de l'ordre de 1300 K.

Trois hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'absence des raies de NiO dans les spectres de rayons X :

- (1) le caractère amorphe de NiO.
- (2) une taille de grains de NiO trop petite pour une détection en diffraction de rayons X.
- (3) une insertion de nickel dans le réseau de la cérine.

L'hypothèse (1) est assez improbable, le composé pur diffracte. L'hypothèse (2) ne peut pas être écartée à ce stade de l'étude, et la détermination de la composition des particules, dont les tailles ont été mesurées par microscopie électronique, permettra de valider ou non cette hypothèse.

L'hypothèse (3) est aussi possible : la déformation des raies de la cérine est faveur de l'insertion de nickel dans la maille de CeO_2 , qui conduit à une distorsion des paramètres et donc un élargissement des raies

Le spectre de Ni/CeO_2 est similaire de celui du $\text{CeNi}_{0,5}$ à ceci près qu'il présente une structure encore plus amorphe qui se traduit par une diminution du spectre enregistré.

L'absence des raies de NiO est une constante pour tous ces solides contenant peu de nickel.

L'étude par microscopie électronique à balayage permet de mesurer la taille des particules de NiO et CeO_2 dans l'échantillon $\text{CeNi}_{0,2}$: elle est de l'ordre de 170 à 800 Å.

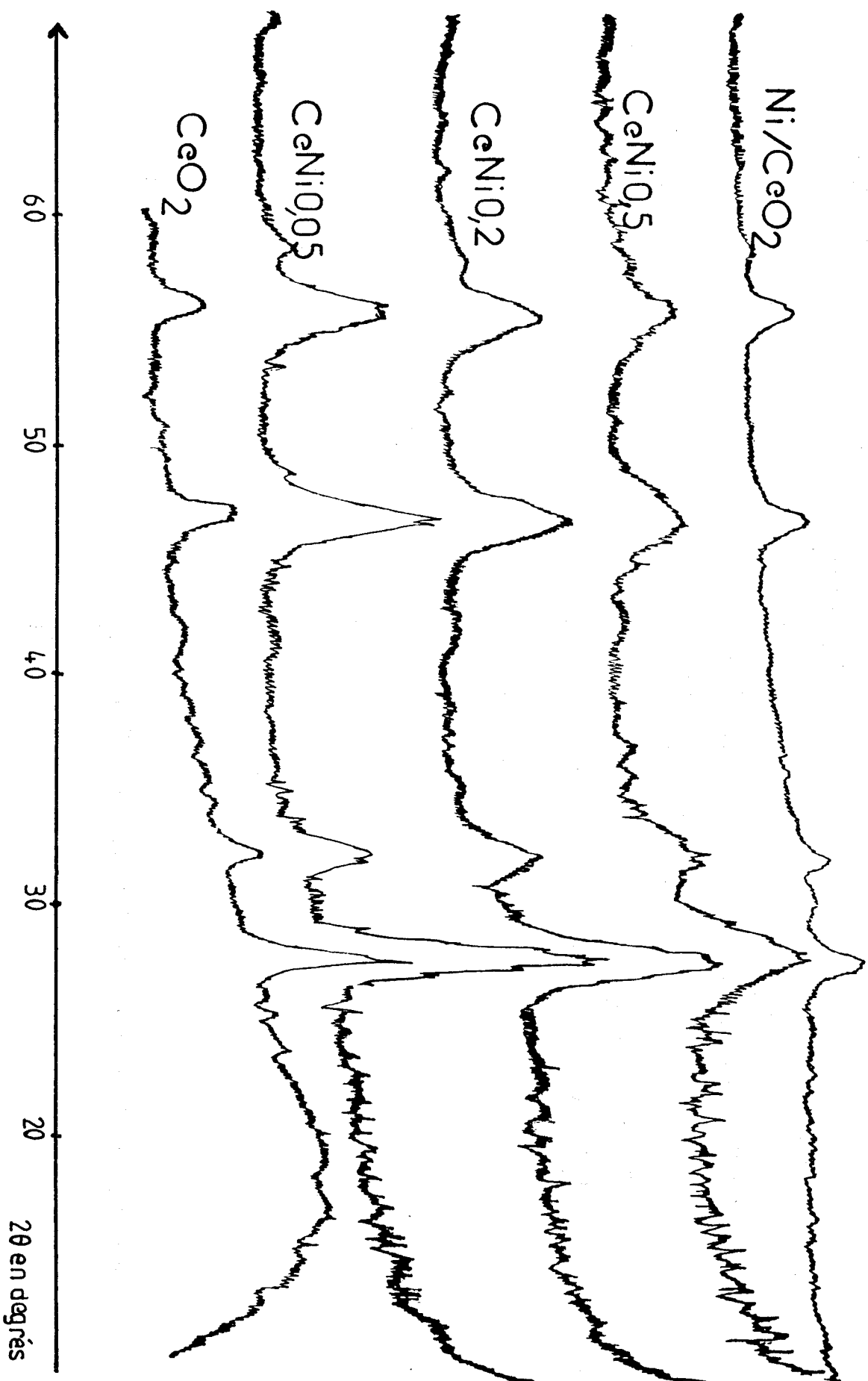


Figure III-3 : Diffraction de rayons X, solides à faible teneur de nickel.

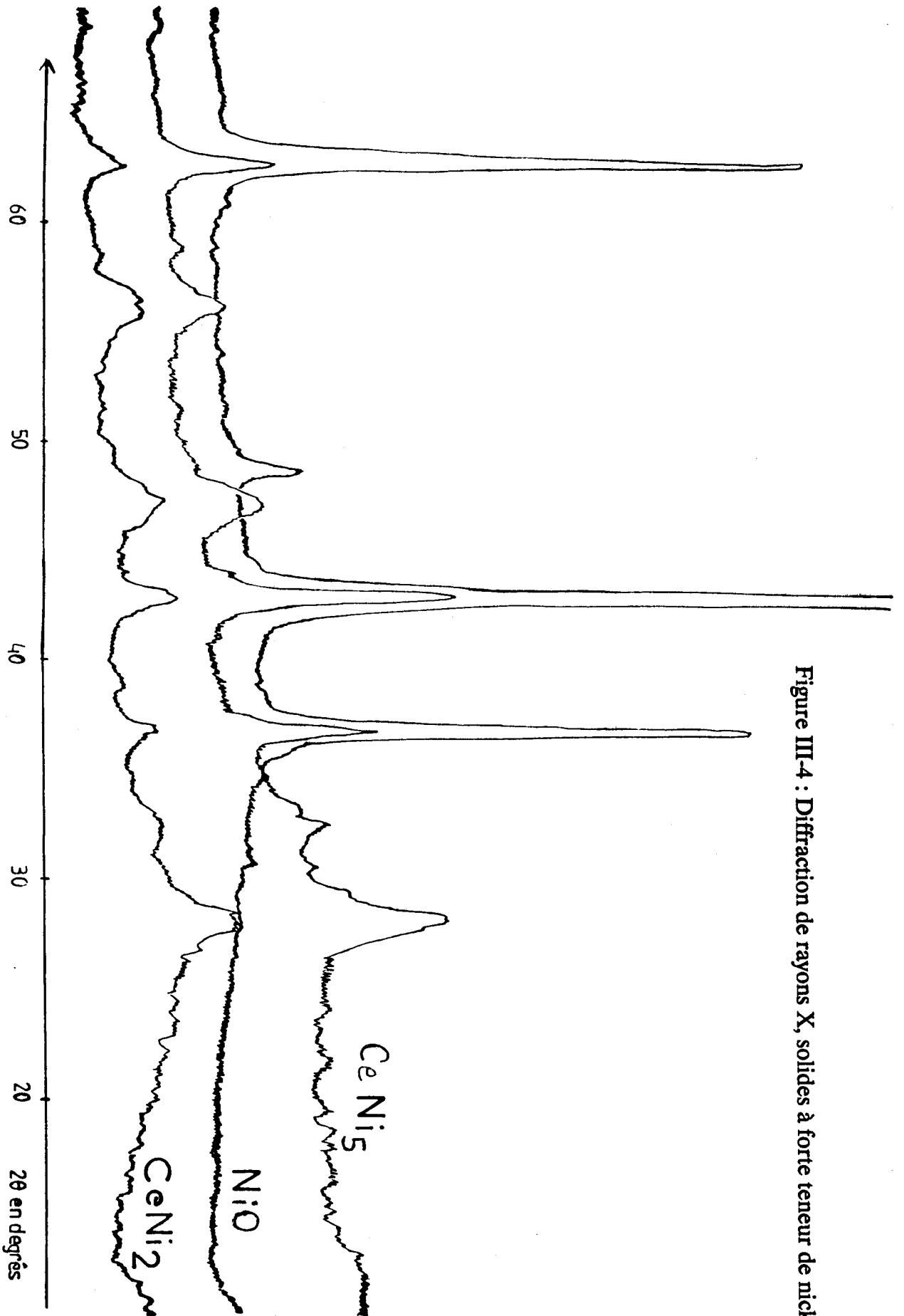


Figure III-4 : Diffraction de rayons X, solides à forte teneur de nickel.

Cette gamme de tailles semble montrer que le nickel devrait être détecté par diffraction de rayons X s'il n'était inséré dans le réseau de la cérine.

La figure III-4 reprend les spectres des échantillons à plus forte teneur en nickel, CeNi_2 et CeNi_5 , ainsi que la référence NiO .

A partir des teneurs $\text{Ni/Ce} \geq 2$, on voit apparaître les raies de l'oxyde de nickel avec une résolution médiocre pour $\text{Ni/Ce} = 2$; les raies de CeO_2 sont très élargies (largeur à mi hauteur allant jusqu'à 2 degrés) et les variations des distances d_{hkl} peuvent varier de 0,7 Å (cf tableau III-1).

Le spectre du CeNi_5 est mieux résolu, les raies de NiO sont plus fines et correspondent à des cristallites d'oxyde de nickel pur ; néanmoins, le spectre de la cérine est encore représentatif d'une structure amorphe.

Dans ces échantillons où $\text{Ni/Ce} > 2$, les raies de NiO ne présentent ni shift ni élargissement, ce qui tendrait à prouver qu'il n'y a pas d'insertion de cérium dans le réseau de l'oxyde de nickel

Les distances d_{hkl} regroupées dans le tableau III-2 confirment que quel que soit le solide analysé, seules les raies de NiO (lorsqu'elles existent) restent identiques au NiO de référence.

Le cérium est lui affecté par l'insertion du nickel, ce qui se traduit par un élargissement des raies (un caractère amorphe des solides) et de légères variations des distances interréticulaires.

Les échantillons à forte teneur de nickel présentent des raies larges de CeO_2 et des raies bien définies de NiO . La structure de la cérine est donc mal cristallisée et le nickel relativement bien cristallisé à ces teneurs.

III-4 MICRODIFFRACTION

L'analyse microdiffraction électronique, associé à l'examen morphologique précédent, permet de déterminer la nature chimique des grains visualisés sur les clichés de TEM.

La technique de microdiffraction électronique permet de déterminer la nature chimique de la partie de l'objet sélectionné en transmission. Compte tenu de l'hétérogénéité de taille des échantillons, seuls les agrégats de petites particules ont pu être analysés. En règle générale, toutes les tâches de diffraction se regroupent sur des anneaux plus ou moins ponctués.

La planche photo n° 1 reprend les clichés de microdiffraction obtenus sur le CeO_2 , NiO et CeNi_5 .

Les résultats reportés dans le tableau III-5, sont les distances interréticulaires correspondant aux diagrammes de diffraction de CeO_2 , NiO et CeNi_5 regroupés sur la planche photo n° 1, ainsi que les distances relevées sur les fiches ASTM des oxydes purs.

Légende du tableau:

intensité de la raie : F (forte)

m (moyenne)

f (faible)

p = spectre ponctué

c = spectre continu

CeO ₂ exp spectre c		NiO exp spectre p		CeNi ₅ exp		CeO ₂ ASTM		NiO ASTM	
d	I	d	I	d	I	d	I/I ₀	d	I/I ₀
3,13	F			3,12 m,L	c	3,124	100		
2,69	m			2,72 f,M	c	2,706	29		
		2,42	F	2,43 i,M	p			2,410	91
		2,09	F	2,08 i,M	p			2,088	100
1,91	F			1,91 m,M	c	1,913	51		
1,63	F			1,63 m,M	c	1,632	44		
1,56	f					1,562	5		
		1,47	F	1,47 i,F	p			1,476	57
1,35	f			1,35 f,F	c	1,353	5		
1,24	f	1,26	m	1,25 i,F	p	1,241	15	1,259	16
1,21	f	1,20	m	1,20 i,F	p	1,210	6	1,206	13
1,10	m			1,09 m,M	c	1,104	12		
1,04	f	1,04	f	1,03 m,M	c	1,0412	9	1,044	8
0,95	f	0,95	m	0,95 i,F	p	0,9505	5	0,9584	7
0,91	f	0,93	f	0,93 i,F	p	0,9146	13	0,9338	21
		0,85	f	0,85 i,F	p	0,853	7	0,8527	17
		0,80	m					0,8040	7

Tableau III-5 : distances interréticulaires et intensités

Les distances interréticulaires des oxydes purs correspondent parfaitement aux valeurs des fiches ASTM de CeO₂ et NiO et les intensités des raies sont en bonne adéquation.

Le diagramme relatif à l'oxyde de cérium présenté est continu, indice de particules de faibles dimensions. A l'inverse, l'oxyde de nickel est ponctué, d'où une taille de particules plus importante. Il semble donc possible de distinguer les grains de NiO et CeO₂ par les différences des gammes de tailles. Le diagramme de C₅ se caractérise par la

superposition de ceux de deux oxydes purs, ce qui montre que cet oxyde est en réalité constitué d'un mélange de particules de NiO et CeO₂, en accord avec les tailles des petites particules détectées en TEM pour les oxydes purs.

Disposant de ces renseignements, on peut alors interpréter le cliché de TEM effectué sur échantillon C₅ : le cliché à grandissement 215.000 montre un enchevêtrement et une superposition de petits grains sur de plus gros et on peut donc supposer qu'il y a accollement et/ou dépôt de CeO₂ sur NiO. Le même type d'interaction a été mis en évidence sur des composés à base de cobalt et lanthane par Percheron et Col (47).

III-5 CONCLUSION

Les résultats de microscopie électronique et de microsonde permettent de définir la morphologie et la répartition des particules dans les oxydes purs et dans les mixtes : ils sont constitués de grosses particules de l'ordre du micromètre, et d'aggrégats de petites particules dont le diamètre, mesuré par TEM, varie entre 50 et 600 Å. Cette hétérogénéité n'est qu'apparente, puisqu'à la surface des grosses particules, on retrouve un mélange intime de petites particules, dont les dimensions varient de 170 à 1600 Å dans tous les oxydes mixtes. Cette homogénéité de surface est confirmée par l'analyse par microsonde, qui montre que le nickel et le cérium sont uniformément répartis à la surface d'un solide C₅.

Les résultats de diffraction montrent que l'échantillon C₅ est composé en surface d'un mélange intime de particules de type CeO₂ déposées ou accollées aux particules de NiO, de tailles plus importantes.

Il faut enfin noter l'existence d'une modification du réseau de la cérine qui se traduit par un élargissement des raies de diffraction X et ceci quelle que soit la teneur étudiée.

Une étude plus approfondie de la surface, par la

technique XPS, et notamment à l'état réduit, devrait permettre de valider cette hypothèse de travail et d'avoir accès à la nature et l'environnement chimique des atomes qui composent l'oxyhydrure.

CHAPITRE III Partie II

III - 6 COMPOSITION DE LA SURFACE DES CATALYSEURS

III - 6 - A INTRODUCTION

La spectroscopie X.P.S (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) permet souvent de préciser le degré d'oxydation des éléments présents à la surface d'un solide et éventuellement l'environnement chimique créé par les atomes proches voisins (48).

Ce type de renseignement est primordial dans l'étude des catalyseurs, puisque la majorité des processus physiques et chimiques se passent à la surface des solides.

Certains précurseurs oxydes de la série C ($CeNi_2$, $CeNi_5$, $CeNi_6$ et $CeNi_7$) ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Kratos AEI ES 200B. L'analyse des précurseurs oxydes et des oxhydrures relatifs aux autres échantillons ($CeNi_{0,05}$, $CeNi_{0,2}$, $CeNi_{0,5}$, $CeNi$, Ni/CeO_2 , $CeNi_5 D_0$) a été faite sur un autre spectromètre LEYBOLD HERAUS LHS 10, équipé d'un système d'accumulation numérique et d'une chambre de préparation dans laquelle on peut réaliser des traitements thermiques in situ sous flux gazeux. L'utilisation de ce type d'appareil permet donc de former, par un traitement réducteur, la structure oxyhydrure puis de procéder directement à l'analyse de la surface réduite sans que l'échantillon ne risque de réoxydation accidentelle par transfert.

Le principe, les méthodes d'analyse qualitative et quantitative, ainsi que la technologie des appareils sont décrits en annexe III.

Après avoir rassemblé les spectres des éléments composant les échantillons (Ce, O, Ni) à des degrés d'oxydation déterminés et qui serviront de référence à l'étude, nous commenterons les caractéristiques principales des spectres relatifs aux solides étudiés : allure des raies observées et variations des valeurs des énergies de liaison. Ces paramètres

permettent en effet de définir l'environnement chimique des éléments, leurs degrés d'oxydation et éventuellement la nature de l'interaction des atomes entre eux.

De plus, l'analyse semi-quantitative, par mesure des rapports d'intensité des raies, donne accès à la composition des différents éléments dans les couches superficielles du solide (10 Å à 20 Å)

L'ensemble des informations obtenues permettra de proposer un modèle de la structure de ce type de catalyseurs.

III - 6 - B SPECTRES DE REFERENCE

Les seuls éléments analysés sont le nickel, le cérium et l'oxygène, la technique X.P.S ne donnant pas accès aux informations relatives à l'hydrogène.

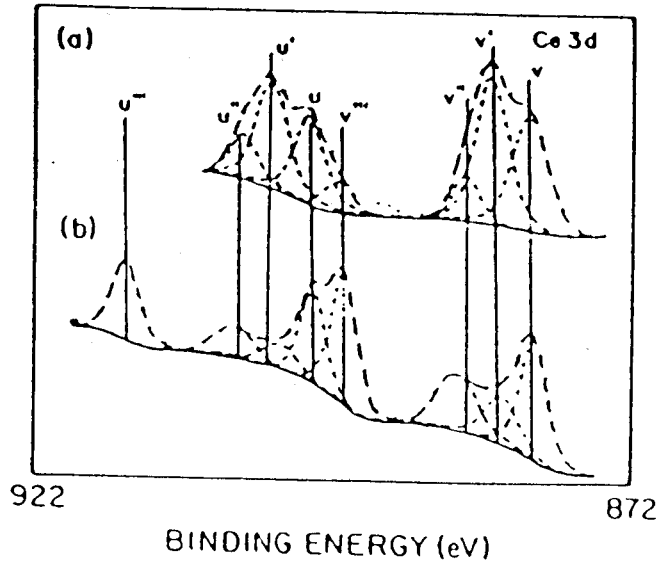
NB : les notations PP et SAT signifient pic principal et satellite.

III - 6 - B - 1 Le cérium

Le niveau 3d analysé se décompose en deux sous-niveaux $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$; l'interprétation de ce spectre complexe a fait l'objet de nombreuses études. La figure III-6 regroupe les spectres donnés en références dans la littérature.

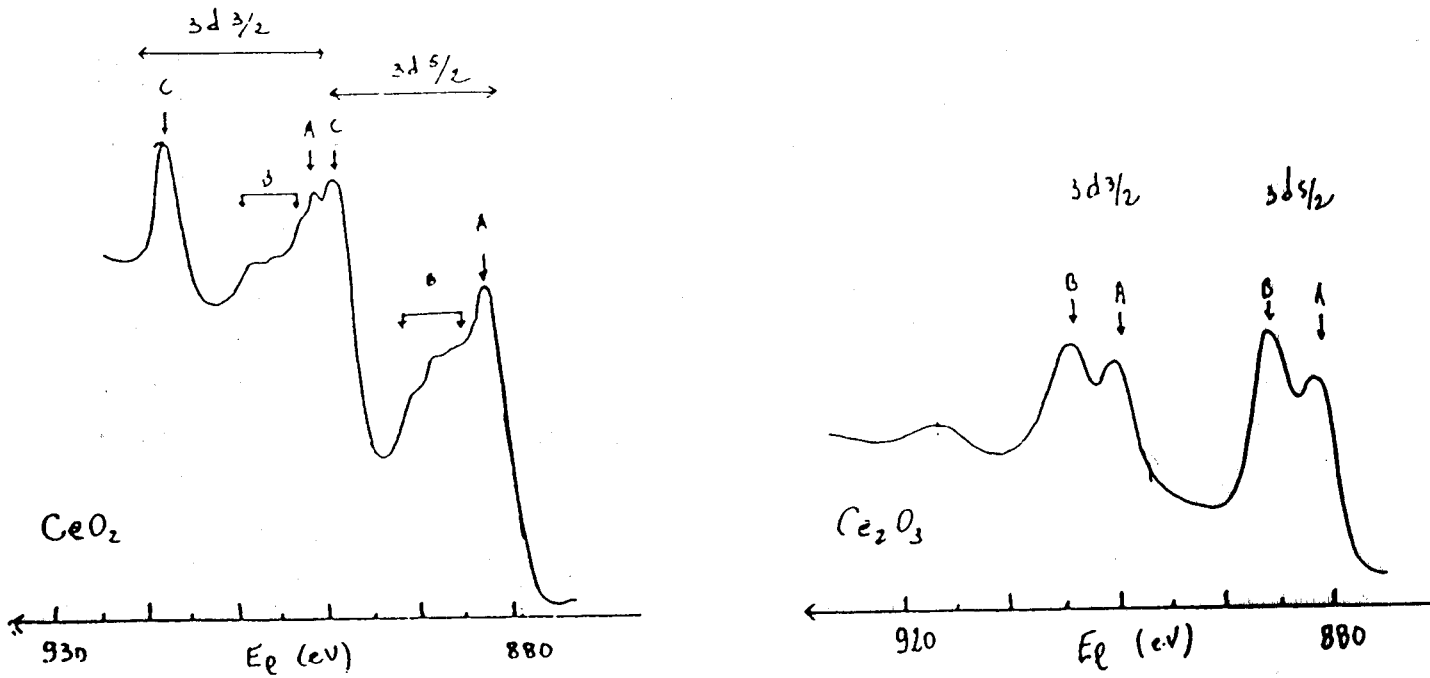
Une interprétation due à Barr (49) n'attribue que 3 doublets, soit 6 composantes, au spectre du Ce3d réalisé sur une poudre de CeO_2 (ions Ce^{4+}) à 99% de pureté. Le spectre de référence des ions Ce^{3+} est obtenu en réalisant un décapage ionique de la couche de passivation d'un film de cérium métallique.

Une analyse de l'oxyde de cérium issu de la série C nous permet d'avoir notre propre référence expérimentale du niveau 3d pour un degré d'oxydation IV du cérium. Un traitement de réduction sous hydrogène pur pendant 12 heures à 573 K ne modifiant en rien l'allure du spectre, il a fallu réaliser un décapage ionique de CeO_2 pour parvenir à obtenir des espèces Ce^{3+} en surface. En effet, ce type de traitement provoque, par départ des éléments les plus légers (ions oxygène) une



Ce3d XPS spectra of (a) 7% CeAlO₃/Al₂O₃.
b) CeO₂.

Figure III-6 : Spectres XPS de références du cérium.



réduction superficielle de la surface et donc l'apparition de cérium au degré d'oxydation III.

La comparaison de nos spectres avec ceux de Barr, montre que l'on obtient sensiblement les mêmes allures et le même nombre de pics. Cependant, les énergies de liaison du satellite du niveau $3d_{3/2}$ diffèrent de 0,8 eV : 916,5 eV (49) et 917,3 eV. Notre valeur est en fait en accord avec une interprétation plus récente que celle de Barr et qui grâce à une déconvolution plus précise met en évidence 8 composantes pour le niveau $3d$ du cérium (50, 51). Les pics correspondant au niveau $Ce\ 3d_{3/2}$ sont notés u et ceux correspondant à $Ce\ 3d_{5/2}$ v et ceci pour les spectres des ions Ce^{4+} (a) et Ce^{3+} (b).

On peut supposer que dans un échantillon contenant des espèces cérium partiellement oxydées, le spectre est une combinaison linéaire des spectres de Ce_2O_3 et CeO_2 correspondant aux valences +3 et +4 respectivement. La non linéarité des lignes de base des spectres (a) et (b) montre que l'on ne peut pas faire de comparaison directe. Cependant, on note que pour un degré d'oxydation III du cérium, la composante u''' disparaît totalement. Sachant de plus, d'après un calcul de Shyu (50), que dans un échantillon de CeO_2 pur, la contribution u''' représente 13,4% de la surface totale du spectre de $Ce3d$, on considère que le % u''' est représentatif de l'état d'oxydation du cérium (pour u''' = 0 %, on a uniquement des ions Ce^{3+} et u''' = 13,4 % uniquement des ions Ce^{4+}). Shyu (50) et collaborateurs ont vérifié expérimentalement que les mélanges d'oxydes de cérium de valence intermédiaire ($3 < x < 4$) sont bien situés sur la droite délimitée par ces deux points. C'est cette méthode de calcul qui nous permettra d'estimer le pourcentage de Ce^{3+} dans nos solides.

III - 6 - B - 2 L'oxygène

On analyse ici le niveau $1s$ de l'oxygène. Partant d'une matrice oxyde exempte d'impuretés de type sulfate, nitrate, etc, l'oxygène ne peut apparaître que sous forme O^{2-} , OH^- , ou H_2O . Une énergie de liaison du pic O_{1s} à 531,5 eV est caractéristique de l'espèce OH^- , tandis qu'à 530,0eV on se

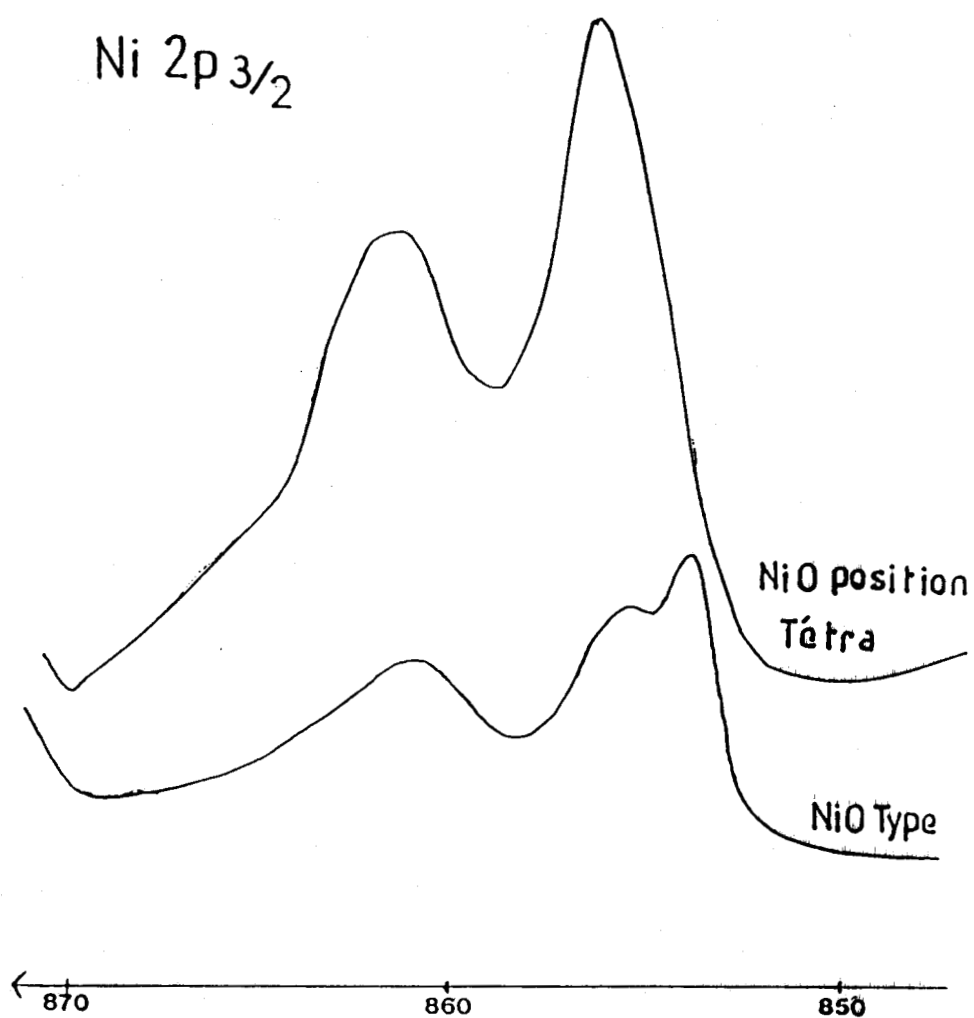
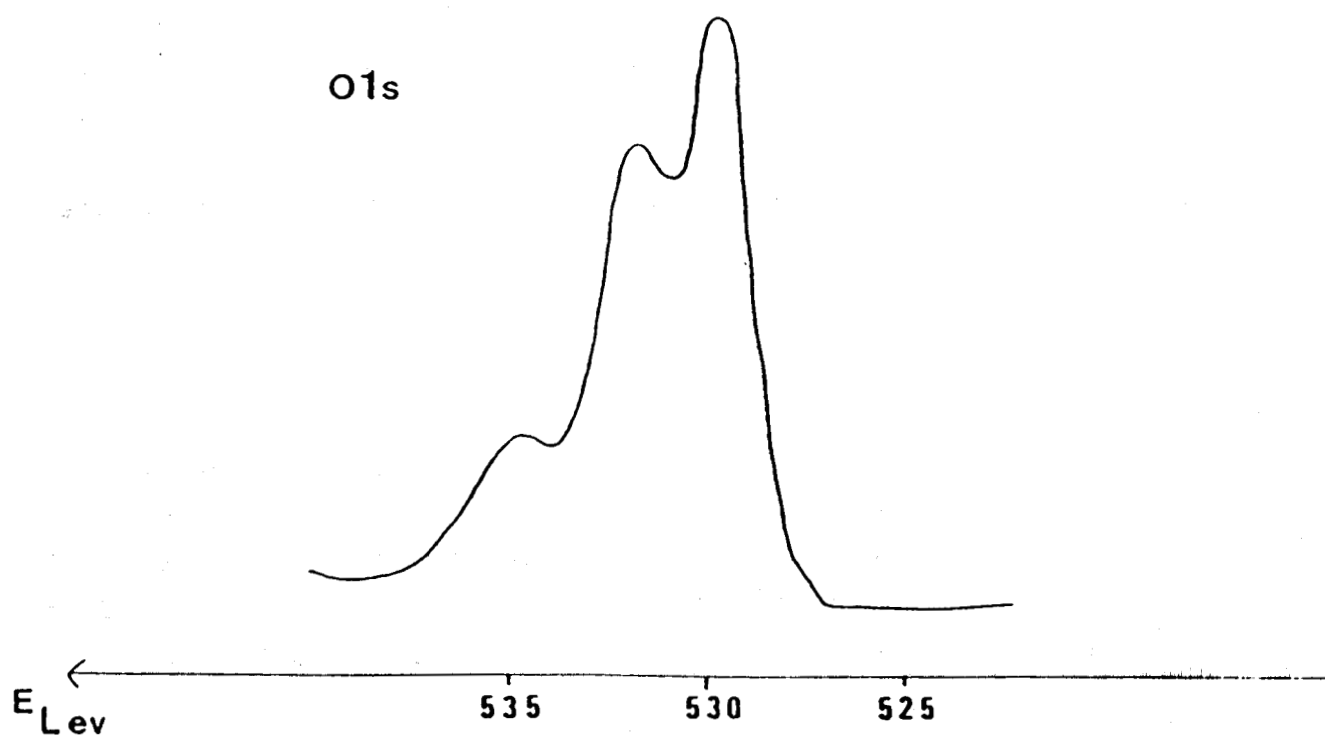


Figure III-7 : Spectres XPS de références de l'oxygène et du nickel.



trouve en présence d'espèces O^{2-} . Les molécules d'eau piégées dans le solide entraînent l'apparition d'un pic vers 534 eV.

La figure III-7 représente un spectre reprenant toutes les composantes O^{2-} , OH^- et H_2O sur un échantillon $MmNi_5$ A II après réduction sous hydrogène pur à 573 K (10).

III - 6 - B - 3 Le nickel

L'analyse est faite à partir du niveaux électronique $2p_{3/2}$. Les énergies de liaison des électrons $2p_{3/2}$ du nickel référencées dans cette étude et sont tirées des expériences de Narayanan (52) :

- Ni° : 852,6 eV
- (Ni²⁺) NiO : 854,2 eV (PP)
- (Ni²⁺) Ni(OH)₂ : 856,0 eV (PP)

D'autres auteurs, par exemple Houalla (53), donnent des valeurs qui diffèrent légèrement, mais qui restent compatibles entre elles :

- Ni° : 852,3 eV
- (Ni²⁺) NiO : 854,5 eV (PP)

Les spectres de références sont représentés figure III-7. La raie satellite shake-up observée dans le cas de l'oxyde NiO se trouve à une énergie de liaison de 861,0 eV (SAT). Dans NiO, on observe un dédoublement du pic principal caractéristique de cette configuration. L'analyse de l'oxyde de nickel de la série C donne les énergies de liaisons suivantes : 853,6 eV (PP) et 860,8 eV (SAT), valeurs qui sont en accord avec les références bibliographiques. Cet échantillon est caractéristique d'un nickel de type NiO.

NB : dans la suite du texte, lorsque le nickel présentera un satellite shake up et un dédoublement du pic principal, on parlera d'un nickel de type NiO.

Le calcul du rapport A des hauteurs du pic principal (PP) sur le satellite (SAT) pour un nickel type NiO donne

1,77. Pour un nickel en position tétraédrique, dans une structure de type spinelle (54), ce rapport A devient 1,46. D'autres valeurs de A sont, en première approximation, significatives d'environnements différents ou de modifications importantes du réseau.

III - 6 - C NATURE DES ESPECES DANS LES PRECURSEURS OXYDES EN SURFACE

L'analyse de la nature des espèces présentes dans les premières couches des solides s'appuie sur les énergies de liaison et l'allure des spectres. Nous étudierons dans un premier temps les précurseurs oxydes des solides puis les modifications induites par un traitement réducteur réalisé à 573 K, pendant 12 heures sous mélange gazeux (10%, 90%) de (H_2 , N_2).

III - 6 - C - 1 Le cérium dans les précurseurs oxydes

Les énergies de liaison du niveau 3d du cérium varient très peu (de 0,1 à 0,2 eV) d'un échantillon à l'autre, et ces fluctuations ne sont pas significatives. Les valeurs numériques de ces énergies ne sont donc pas reportées dans les tableaux.

CeO_2 est un oxyde réfractaire et la terre rare se trouve spontanément au degré d'oxydation IV en présence d'oxygène. Il est très difficile de conserver le sesquioxyde de cérium (Ce_2O_3) à son degré d'oxydation en dehors d'une atmosphère inerte. De plus, tous les échantillons ont subi une oxydation à 723 K pendant 20 heures ; il est donc logique de trouver uniquement des espèces Ce^{4+} . L'allure de tous les spectres et les valeurs des énergies de liaison sont identiques à celle du spectre de référence de CeO_2 et ils ne sont donc pas représentés.

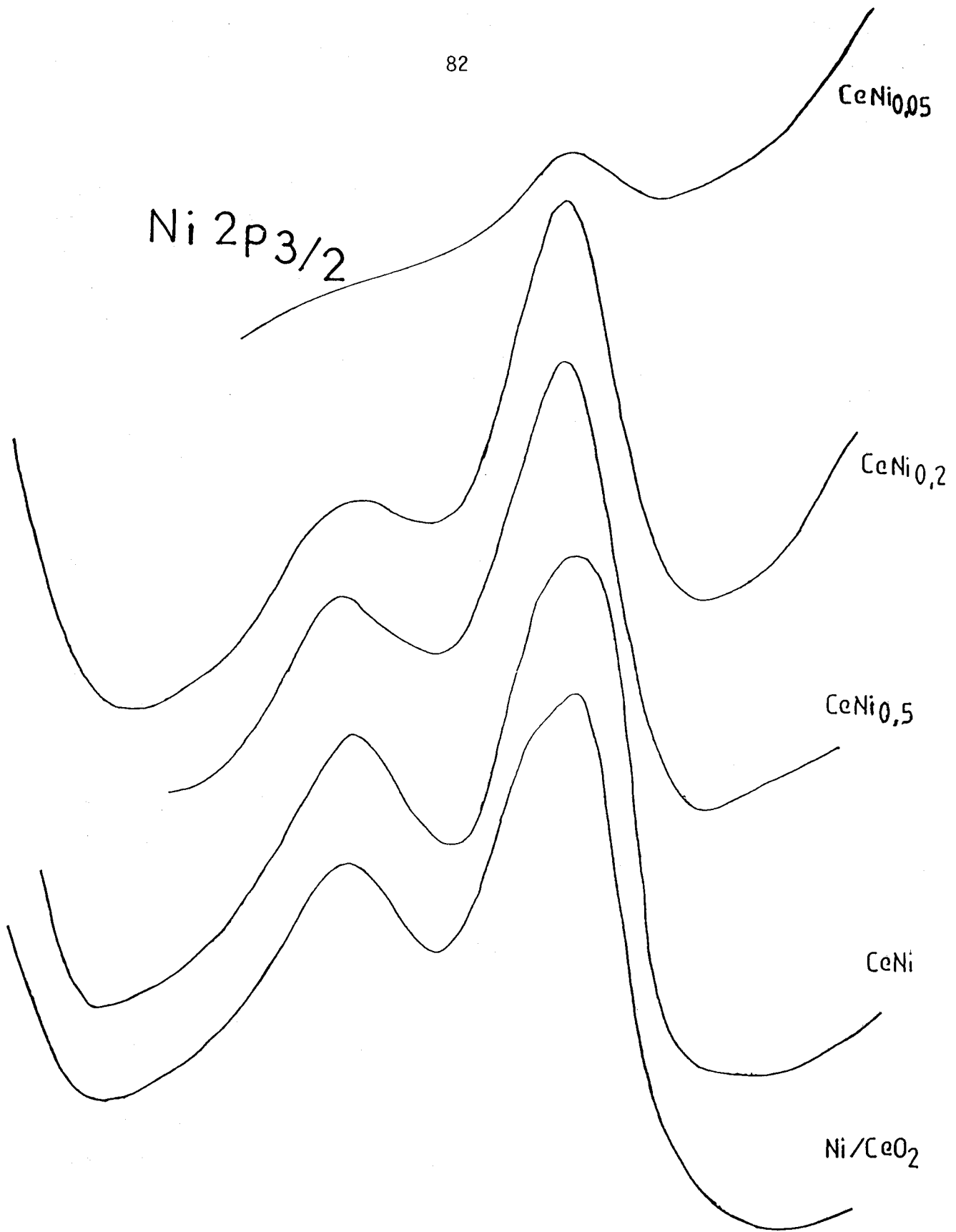
III - 6 - C - 2 L'oxygène dans les précurseurs oxydes

Les signaux relatifs à l'analyse du niveau O_{1s} , reportées dans les tableaux III-8 et III-9 montrent que les espèces oxygène ne sont présentes que sous forme O^{2-} et OH^- dans tous les échantillons, avec toujours une prépondérance de l'espèce O^{2-} . Dans les échantillons de la série A (obtenus par oxydation des hydrures), les espèces oxygène se trouvaient en majorité sous forme OH^- à la surface des solides à base de lanthane seul, cette tendance s'inversant dès que le cérium entre dans la composition de l'alliage de base. Cette propriété est liée à la structure de type fluorite CeO_2 (55) où seuls quelques groupements hydroxyles existent en surface. Le lanthane induit un réseau différent (56) où les ions OH^- sont majoritaires.

Les échantillons à faibles teneurs ont tous subi une calcination in situ à 723 K pendant 12 heures sous air synthétique avant analyse. Le seul échantillon qui présente une composante hydroxyle conséquente est le $CeNi_{0,5}$. De plus, il semble que dès que l'on augmente la proportion de nickel, la composante due aux ions hydroxyles croisse. Ceci est dû à la propension de l'oxyde de nickel pur à s'hydroxyler par vieillissement à l'air au cours du temps.

III - 6 - C - 3 Le nickel dans les précurseurs oxydes

Les informations obtenues par X.P.S relatives aux solides à faibles teneurs ($CeNi_{0,05}$, $CeNi_{0,2}$, $CeNi_{0,5}$, $CeNi$) et au catalyseur supporté sont reportées dans le tableau III-8, et les spectres du niveau $2p_{3/2}$ de ces échantillons sont représentés sur la figure III-10. L'abréviation EL signifie Energie de Liaison.



← 870 860 850
E_i eV

Figure III-10 : Spectres XPS du nickel dans les échantillons à faible teneur de nickel

Niveau Echantillon	EL (eV) O _{1s}	EL (eV) Ni 2p _{3/2} Ni ²⁺
CeNi _{0,05} A = non calculé	529,7 (O ²⁻)	PP 855,2
CeNi _{0,2} A = 2,74	529,6 (O ²⁻)	PP 855,30 SAT 861,4
CeNi _{0,5} A = 2,22	530,0 (O ²⁻) 532,0 (OH ⁻)	PP 855,45 SAT 862,05
CeNi A = 1,69	529,7 (O ²⁻) épaulement léger (OH ⁻)	PP 855,0 SAT 861,55
Ni/CeO ₂ A = 1,76	530,05 (O ²⁻)	PP 854,9 SAT 861,6

Tableau III-8 : énergies de liaison et nature des espèces oxygène et nickel dans les échantillons à faible teneur de nickel

La valeur de l'énergie de liaison montre que le nickel est sous forme Ni²⁺ dans tous les échantillons. On constate que le spectre relatif au CeNi_{0,05} est très mal résolu malgré une accumulation importante des signaux. De plus, une raie Auger du cérium (57) vient se superposer au signal du nickel et on obtient un spectre global dont l'allure est très différente des spectres de référence du nickel.

Les spectres des échantillons CeNi_{0,2} et CeNi_{0,5} et CeNi présentent deux pics correspondant au pic principal et à

la structure satellite associés aux ions Ni^{2+} . Le pic principal, dans ces trois échantillons, ne présente pas le dédoublement caractéristique du pic associé aux ions Ni^{2+} dans NiO typique décrit en référence. De plus, les calculs des rapports $A = \text{PP} / \text{SAT}$ donnent les valeurs 2,74 - 2,22 - et 1,69 pour $\text{CeNi}_{0,2}$, $\text{CeNi}_{0,5}$, et CeNi respectivement. Seul le CeNi possède un rapport A proche de celui du NiO de référence (1,77).

Il semble donc qu'il y ait en surface existence, à ces teneurs, d'un nickel "particulier" dont l'énergie correspond à celle des ions Ni^{2+} , mais ne se trouvant pas lié avec le réseau des ions oxygène, de façon à créer un NiO type.

Lorsque la teneur en nickel augmente jusqu'au CeNi , on obtient un spectre intermédiaire entre le nickel "particulier" et le NiO , résultant de la superposition des espèces à la surface du solide.

La mise en évidence de ce nickel "particulier" corrobore les résultats de diffraction de rayons X des échantillons à faibles teneurs, où l'oxyde de nickel n'est pas détecté et où l'hypothèse d'une insertion du nickel dans la cérine a été faite.

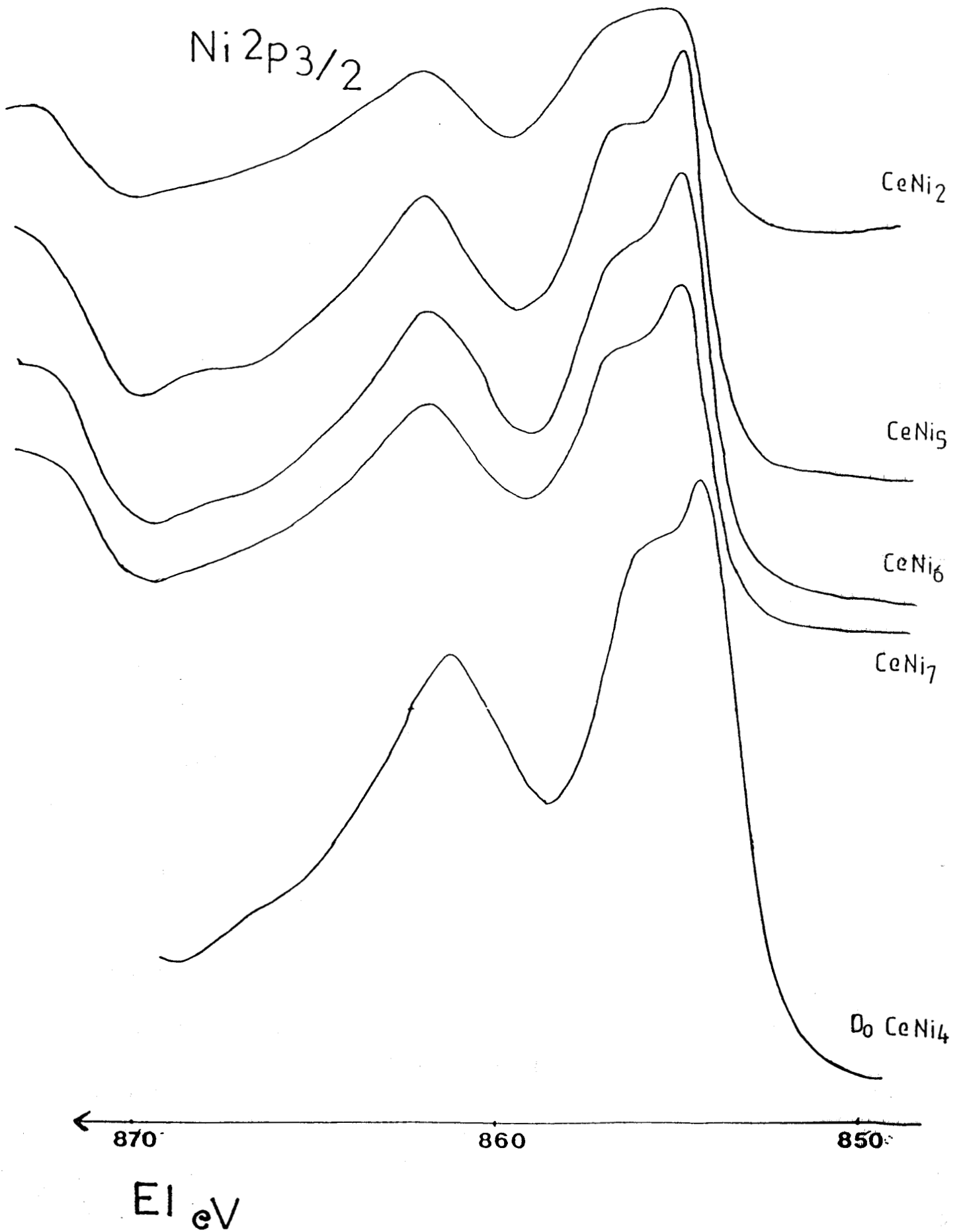
Les espèces relatives aux fortes teneurs de la série C (CeNi_2 , CeNi_5 , CeNi_6 et CeNi_7 , NiO) et le $\text{CeNi}_5 \text{ D}_0$ sont reportées dans le tableau III-9 et les spectres du niveau $2p_{3/2}$ des échantillons sont représentés sur la figure III-11.

Niveau	EL (eV)	EL (eV)
Echantillon	O _{1s}	Ni 2p _{3/2}
CeNi ₂ A = 1,46	530,1 (O ²⁻) 531,5 (OH ⁻)	PP 854,9 SAT 861,5
CeNi ₅ A = 1,74	530,0 (O ²⁻) 531,7 (OH ⁻)	PP 854,4 SAT 861,7
CeNi ₆ A = 1,66	529,7 (O ²⁻) 531,5 (OH ⁻)	PP 854,4 SAT 861,6
CeNi ₇ A = 1,69	529,9 (O ²⁻) 531,7 (OH ⁻)	PP 854,5 SAT 861,6
CeNi ₄ D ₀ A = 1,61	529,4 (O ²⁻) 531,1 (OH ⁻)	PP 854,0 SAT 861,0
NiO Octaédrique A = 1,77	529,2 (O ²⁻) 531,2 (OH ⁻)	PP 853,6 SAT 860,8
NiO Tétraédrique A = 1,47		PP 855,8 SAT 861,0

Tableau III-9 : énergies de liaison et nature des espèces dans les échantillons à forte teneur de nickel

Pour des échantillons dont le rapport Ni/Ce est supérieur ou égal à 2, le spectre du nickel est identique à la référence Ni²⁺ dans un environnement octaédrique, qu'il s'agisse des échantillons de la série C ou D. Les rapports A = PP / SAT sont tous proches de 1,77, valeur de référence à l'exception du rapport relatif à l'échantillon CeNi₂. Le spectre de cet échantillon est particulièrement mal résolu, avec une largeur à mi-hauteur de 8 eV pour le pic principal, ce qui indique une grande variété d'espèces nickel présentes au sein

Figure III-11 : Spectres XPS du nickel dans les échantillons à forte teneur de nickel.



de l'échantillon. L'allure du spectre est similaire à celle d'un nickel en position octaédrique et la valeur du rapport A est identique à celle d'un nickel en position tétraédrique. Il peut y avoir coexistence de deux types de nickel ce qui justifie la largeur du pic.

L'introduction en grandes quantités de nickel ($\text{Ni/Ce} \geq 1$) provoque l'apparition de nickel en position octaédrique qui masque le nickel "particulier" inséré dans la structure cérine et l'on observe plus que le signal majoritaire correspondant aux ions Ni^{2+} en position octaédrique.

En conclusion, les précurseurs oxydes étudiés contiennent tous du cérium sous forme d'ions Ce^{4+} et de l'oxygène sous forme d'ions O^{2-} et OH^- . La nature du nickel différencie ces solides ; à faible teneur ($\text{CeNi}_{0,05}$, $\text{CeNi}_{0,2}$ et $\text{CeNi}_{0,5}$), le nickel présente une allure déformée par rapport au spectre NiO de référence. Le CeNi présente un spectre intermédiaire entre un nickel "inséré" et un NiO type. Pour tous les autres solides, y compris le Ni/CeO_2 dont le rapport Ni/Ce massique est égal à 0,2, le nickel est caractéristique d'ions Ni^{2+} dans un environnement d'ions O^{2-} .

Le catalyseur supporté, bien qu'ayant un rapport Ni/Ce égal à 0,19 et donc proche de celui du $\text{CeNi}_{0,2}$, présente un spectre semblable à celui du CeNi , avec en plus un léger dédoublement du pic principal et un rapport $A = 1,76$ égal à celui de l'oxyde de nickel de référence. On observe pas de nickel de type inséré : il est cependant possible qu'il en existe, mais trop peu pour déformer le spectre, qui reste donc caractéristique d'un nickel similaire à celui observé dans NiO .

La méthode de préparation de catalyseurs par coprécipitation des hydroxydes mixtes favorise donc l'insertion de nickel dans la cérine comparativement à la méthode d'imprégnation, où la majorité du nickel reste "libre".

III - 6 - D REPARTITION DES ESPECES DANS LES PRECURSEURS OXYDES A LA SURFACE

A forte teneur en nickel, les raies du Ni 2p_{3/2} interfèrent avec celles du Ce3d et à faible teneur en nickel, un auger du cérium vient se superposer au spectre du niveau 2p_{3/2} du nickel. Des corrections ont été apportées pour tenir compte des contributions réelles de chaque élément.

III - 6 - D - 1 Oxydes de la série C

Dans le tableau III-12 sont reportées les valeurs des rapports atomiques Ni/Ce en surface, ce qui permet de faire la comparaison avec les rapports atomiques Ni/Ce massiques pour les précurseurs oxydes des échantillons de la série C, le CeNi₅ D₀ (2h), le catalyseur supporté Ni/CeO₂ et un solide CeNi₅ préparé par coprécipitation des hydroxydes mixtes de cérium et de nickel, utilisant la soude comme agent précipitant.

Echantillon	Ni/Ce Masse	Ni/Ce XPS
C _{0,05}	0,05	0,024
C _{0,2}	0,2	0,13
C _{0,5}	0,5	0,27
C ₁	1	0,74
C ₂	2	2,2
C ₅	5,1	2,8
C ₆	6,1	4,2
C ₇	7,2	4,9
CeNi ₄ D ₀	4,3	5,1
CeNi ₅ (Na)	5,0	4,7
Ni/CeO ₂	0,19	0,24

Tableau III-12 : Ni/Ce XPS dans les précurseurs oxydes

Pour tous les solides de la série C, on constate un enrichissement en cérium des couches superficielles. Ce phénomène est constaté sur bons nombres de couples TR-Métal comme Ce-Pd, Mm-Ni, Th-Ni (38,10,58) et ceci quelque soit la méthode de préparation (hydruration des alliages, catalyseurs supportés, etc.). Le CeNi₂ présente un comportement singulier, puisqu'il est le seul échantillon de la série C à présenter un rapport Ni/Ce XPS supérieur au rapport Ni/Ce massique, et donc un enrichissement de la surface en nickel.

III - 6 - D - 2 Oxydes des autres séries

Le seul catalyseur supporté, Ni/CeO₂, a été préparé par imprégnation. Cette technique permet logiquement, de déposer la majorité des espèces nickel à la surface du solide. Or, le rapport Ni/Ce X.P.S est égal à 0,24 tandis que le rapport Ni/Ce dans l'échantillon est de 0,19, et le solide possède donc presque la même composition en masse et en surface.

La ségrégation de surface observée dans les solides de la série C n'est pas retrouvée, et à l'inverse le nickel est répartie de façon homogène dans tout l'échantillon, voire surstoéchiométrique en surface pour le solide D₀.

D'après les résultats du chapitre concernant les tests catalytiques basse pression, on sait que le maximum d'activité en hydrogénation du benzène correspond au solide C₅, qui présente un rapport Ni/Ce X.P.S inférieur à 5. L'homogénéité des solides n'est donc pas une condition nécessaire à un bon comportement catalytique.

L'interaction Ni-O-Ce permet un réarrangement des espèces, tendant toujours vers une ségrégation des éléments et une prépondérance du cérium à la surface. L'hypothèse de l'insertion d'une partie du nickel, et donc d'un phénomène de masquage du métal vis à vis de l'analyse XPS, se confirme.

Néanmoins, l'intensité du signal XPS fonction de la taille des particules : si le grain analysé est de taille trop importante, seule une partie est accessible à l'excitation du rayonnement X et le signal de l'élément analysé est donc sous estimé. Le chapitre V permettra d'intégrer ce paramètre "taille de particules" dans une modélisation de la structure.

III - 6 - E NATURE DES ESPECES DANS LES OXHYDRURES

III - 6 - E - 1 Le cérium dans les oxhydrures.

Les spectres des échantillons à faibles teneurs et Ni/CeO₂ sont regroupés sur la figure III-13 et, les fortes teneurs sur la figure III-14.

L'échantillon CeNi_{0,05} présente un spectre du cérium caractéristique d'un degré d'oxydation IV de cet élément et présente la même allure de spectre que le CeO₂ pur. Le CeNi_{0,05} est donc insensible au traitement réducteur et tous ses éléments conserve le même degré d'oxydation que dans le précurseur oxyde.

Il apparaît dans les échantillons CeNi_{0,2} et CeNi_{0,5} du cérium sous forme Ce³⁺. Pour le CeNi_{0,2}, L'allure du spectre n'est que faiblement modifiée, mais la contribution de la composante u''' a pour valeur 10,4 % ; ceci indique que le spectre n'est pas uniquement composé d'ions Ce⁴⁺ puisque dans ce cas, la composante u''' est de 13,4 %, d'après les résultats exposés au paragraphe II. Le pourcentage de Ce³⁺ est encore plus important dans le solide CeNi_{0,5} (estimé à 50 %) et l'allure du spectre est représentative d'un mélange Ce⁴⁺ - Ce³⁺ : on constate une forte diminution de la composante u''' et un comblement des niveaux situés en aval des pics u'' et v'' sur la figure III-14.

On a noté que pour les échantillons Ni/CeO₂, l'oxygène est uniquement sous forme O²⁻ et que le nickel est présent à l'état oxydé et réduit. Le cérium, pour sa part, est uniquement au degré d'oxydation IV.

Ce 3d

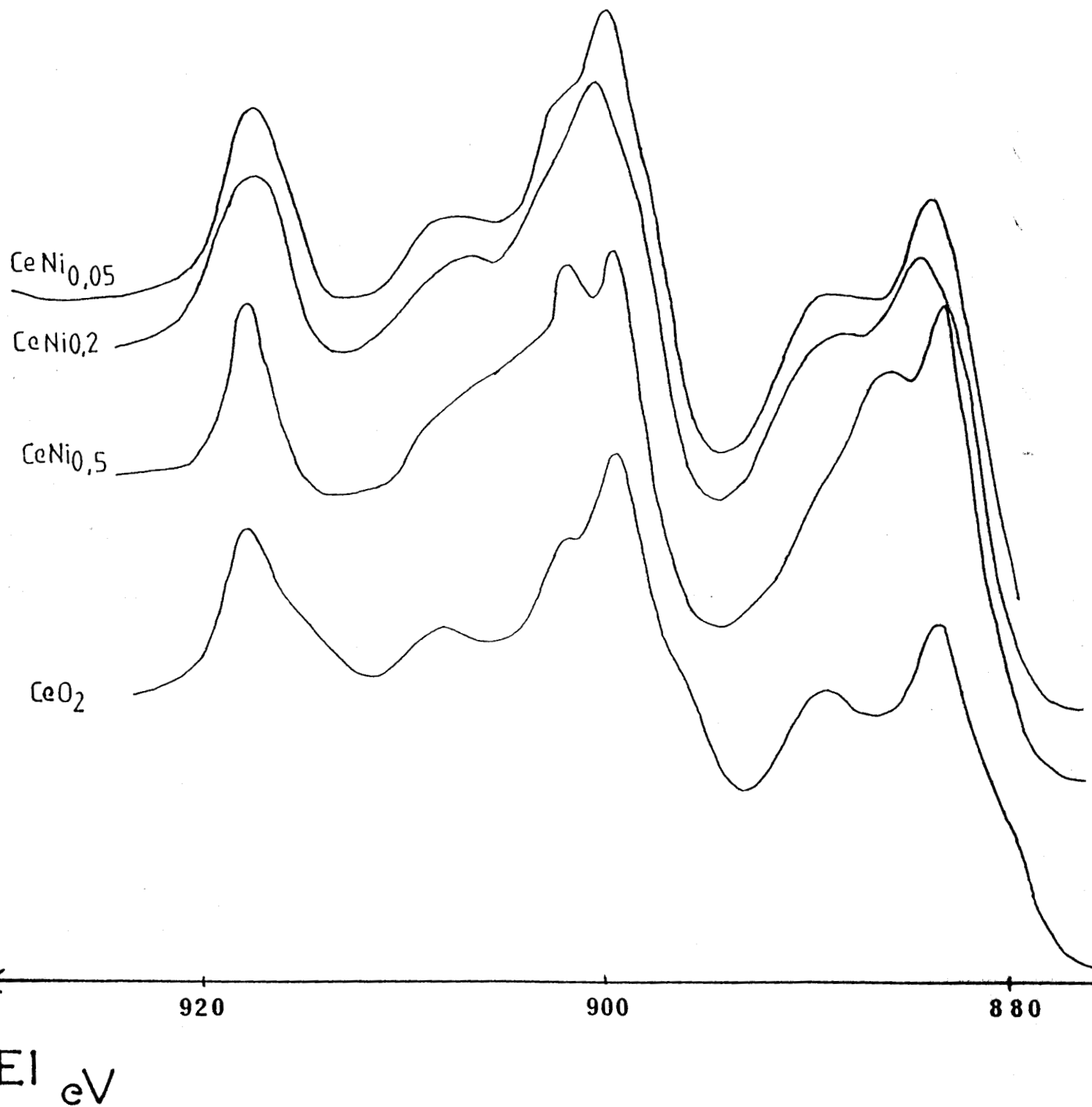


Figure III-13 : Spectres XPS du cérium dans les échantillons à faible teneur de nickel et à l'état réduit.

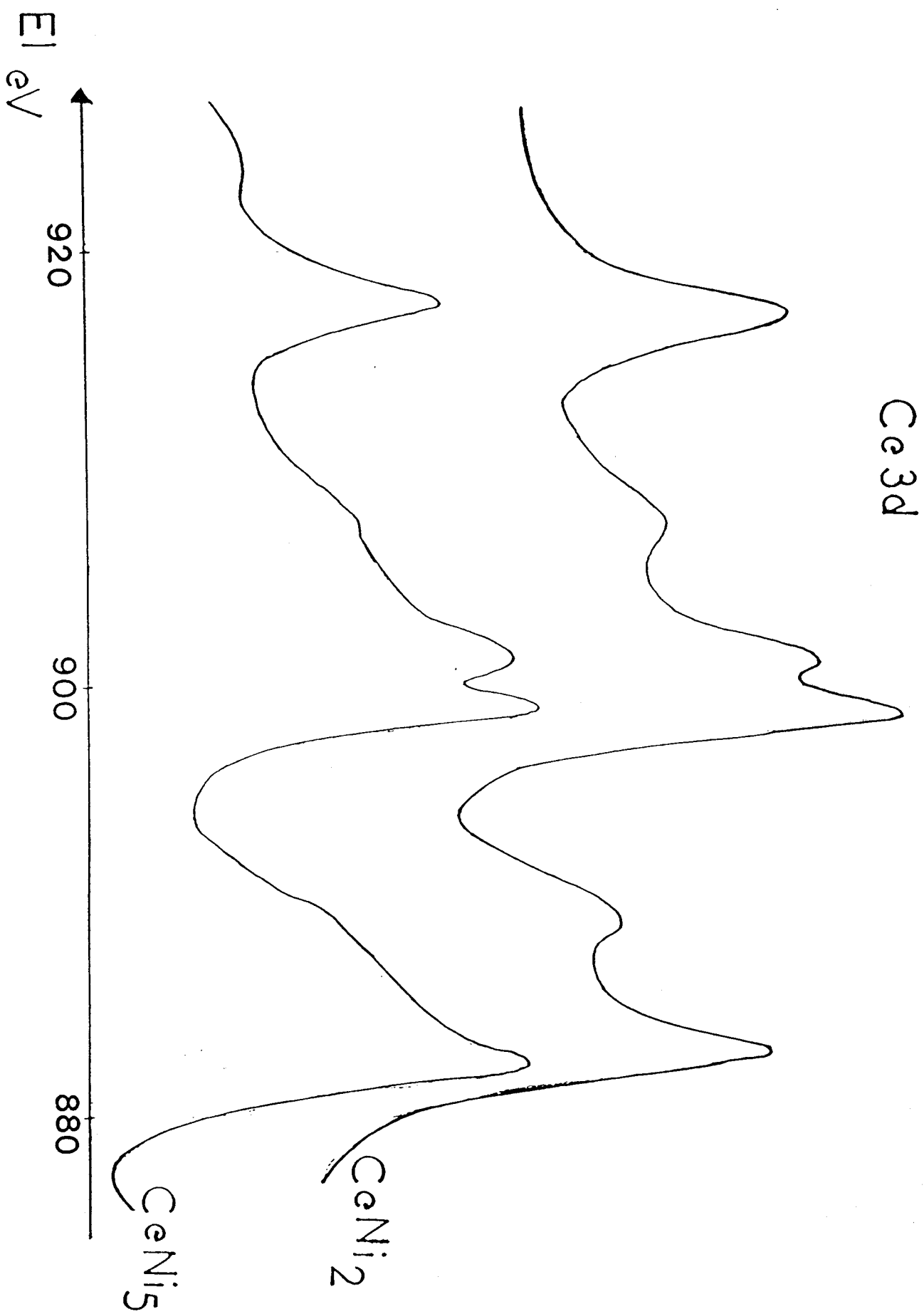


Figure III-14 : Spectres XPS du cérium dans les échantillons à forte teneur de nickel et à l'état réduit.

L'allure du spectre du cérium ne semble pas évoluer de façon notable, mais le calcul de la composante u''' (qui représente 11% du spectre global) montre qu'il existe au sein de l'échantillon des ions Ce^{3+} en faible quantité.

Pour le $CeNi_5$, on retrouve bien la dualité $Ce^{4+}-Ce^{3+}$ avec une modification très nette de l'allure du spectre et un pourcentage d'environ 40% de Ce^{3+} à la surface du solide.

Le type d'interaction qui apparaît ici entre le nickel et le cérium, sera développé dans la partie modélisation.

III - 4 - E - 2 L'oxygène dans les oxhydrures

Les seules espèces présentes au sein des échantillons sont O^{2-} , toujours majoritaires, et OH^- , le détail de chaque échantillon étant donné dans les tableaux III-15 et III-16.

L'apparition des espèces hydroxydes OH^- par action de l'hydrogène sur les O^{2-} du réseau, peut être schématisée de la façon suivante



L'oxyde de cérium pur de la série C n'est pas modifié par un traitement réducteur à 573 K sous flux d'hydrogène pur et l'oxygène y est présent sous forme O^{2-} . La réaction (1) ne se produit pas, les espèces oxygènes étant protégées par la stabilité de la structure fluorite et le caractère réfractaire de l'oxyde CeO_2 .

Dans l'échantillon $CeNi_{0,05}$, on trouve uniquement des espèces O^{2-} à la surface du solide. Les espèces oxygènes conserve le même degré d'oxydation que dans le précurseur oxyde, de même que les espèces nickel. La stabilité de la structure fluorite CeO_2 semble inhiber les réactions de réductions lorsque que celle ci n'est modifiée que par un faible pourcentage de nickel.

Pour les échantillons à plus forte teneurs en nickel,

$CeNi_{0,2}$ - $CeNi_{0,5}$ - $CeNi_5$ et le NiO , l'oxygène se présente sous forme O^{2-} en majorité et OH^- , et rappelons le, le nickel est en partie sous forme réduite.

III - 4 - E - 3 le nickel dans les Oxhydrures

Les valeurs des énergies de liaison et la nature des espèces Ni, O et Ce dans les structures oxyhydrures sont reportées dans les tableaux III-15 et III-16, les allures des spectres de ces échantillons sont regroupées sur les figures III-17 et III-18.

Niveau	O_{1s}	Ni $2p_{3/2}$
Echantillon		$Ni^{\circ} + Ni^{2+}$
CeO_2	530,0 (O^{2-})	
$CeNi_{0,05}$	529,8 (O^{2-})	PP 854,8 SAT /
$CeNi_{0,2}$	529,2 (O^{2-})	Ni° 852,1 Ni^{2+} 854,15
$CeNi_{0,5}$	529,7 (O^{2-}) 531,2 (OH^-)	Ni° 852,5 Ni^{2+} 854,5
Ni/CeO_2 $Ni/Ce = 0,19$	530,0 (O^{2-})	Ni° 852,5

Tableau III-15 : énergies de liaison et nature des espèces dans les solides à faible teneur de nickel à l'état réduit

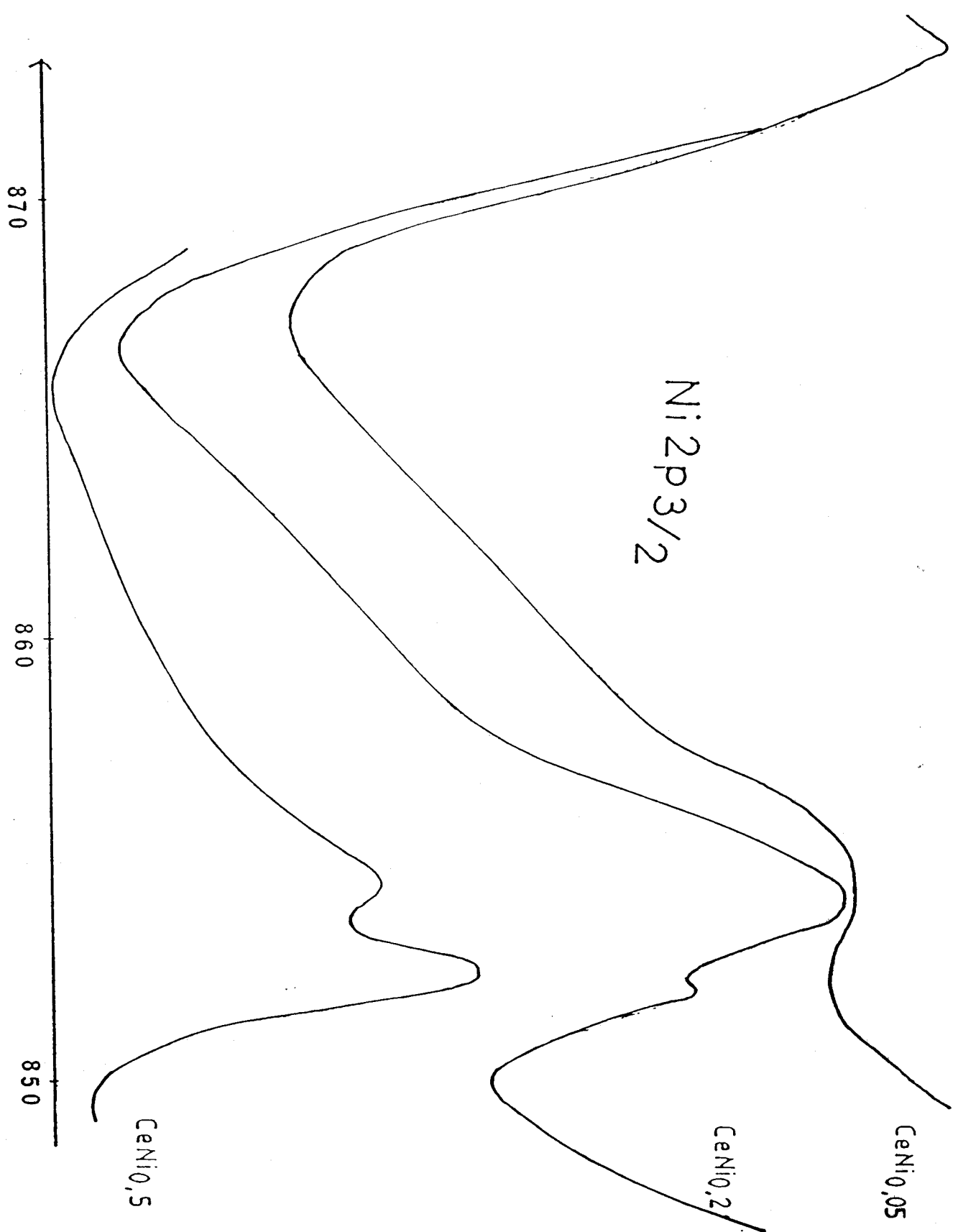


Figure III-17 : Spectres XPS du nickel dans les échantillons à faible teneur de nickel et à l'état réduit.

L'oxyhydrure relatif à l'échantillon le plus faiblement chargé en nickel conserve la même énergie de liaison que son précurseur oxyde et ne se réduit donc pas. Il conserve la même allure de spectre, son niveau de résolution restant médiocre. Le nickel est protégé vis à vis de la réduction de part son insertion dans la structure fluorite de la cérine. Le $\text{CeNi}_{0,05}$ se comporte donc comme un oxyde de cérium pur, qui de son côté, reste inchangé lorsqu'il est soumis à un traitement réducteur à 573 K sous hydrogène pur.

Pour des teneurs supérieures en nickel, ($\text{CeNi}_{0,2}$ et $\text{CeNi}_{0,5}$), l'allure des spectres de $\text{Ni } 2p_{3/2}$ est modifiée, avec apparition de deux pics attribués à Ni^{2+} et Ni° (espèce minoritaire). L'augmentation du pourcentage de nickel facilite la réduction de celui-ci, bien qu'il reste toujours des ions Ni^{2+} dans la structure oxyhydrure. Ces ions correspondent aux espèces nickel insérées dans la cérine qui, en interaction avec le cérium et les oxygènes du réseau, ne sont pas atteints par le processus de réduction.

L'allure des spectres des échantillons de Ni/CeO_2 , CeNi_2 et CeNi_5 sont très similaires comme le montrent les figures III-18 et III-19. Le spectre du niveau $2p_{3/2}$ du nickel est composé d'un pic unique, dont l'énergie de liaison est caractéristique d'un nickel à l'état métallique, et d'une "traîne" très large. Cette forme particulière de pic est différente de la "traîne" représentative d'un Ni° seul, ce qui indique la présence résiduelle d'espèces Ni^{2+} au sein de l'oxyhydrure. La composante Ni^{2+} est difficile à estimer car les lignes de base des spectres de Ni métal pur et de CeNi_5 (par exemple) sont différentes et on ne peut pas soustraire directement la composante due aux ions Ni^{2+} .

L'analyse des précurseurs oxydes de Ni/CeO_2 , CeNi_2 et CeNi_5 a mis en évidence la présence de "nickel inséré" et d'ions Ni^{2+} en position octaédrique de type NiO . On retrouve à l'état réduit ces deux composantes qui ont évoluées : le "nickel inséré" apparaît au niveau de la traîne du pic, tandis que les ions Ni^{2+} "libres" donnent la composante Ni° .

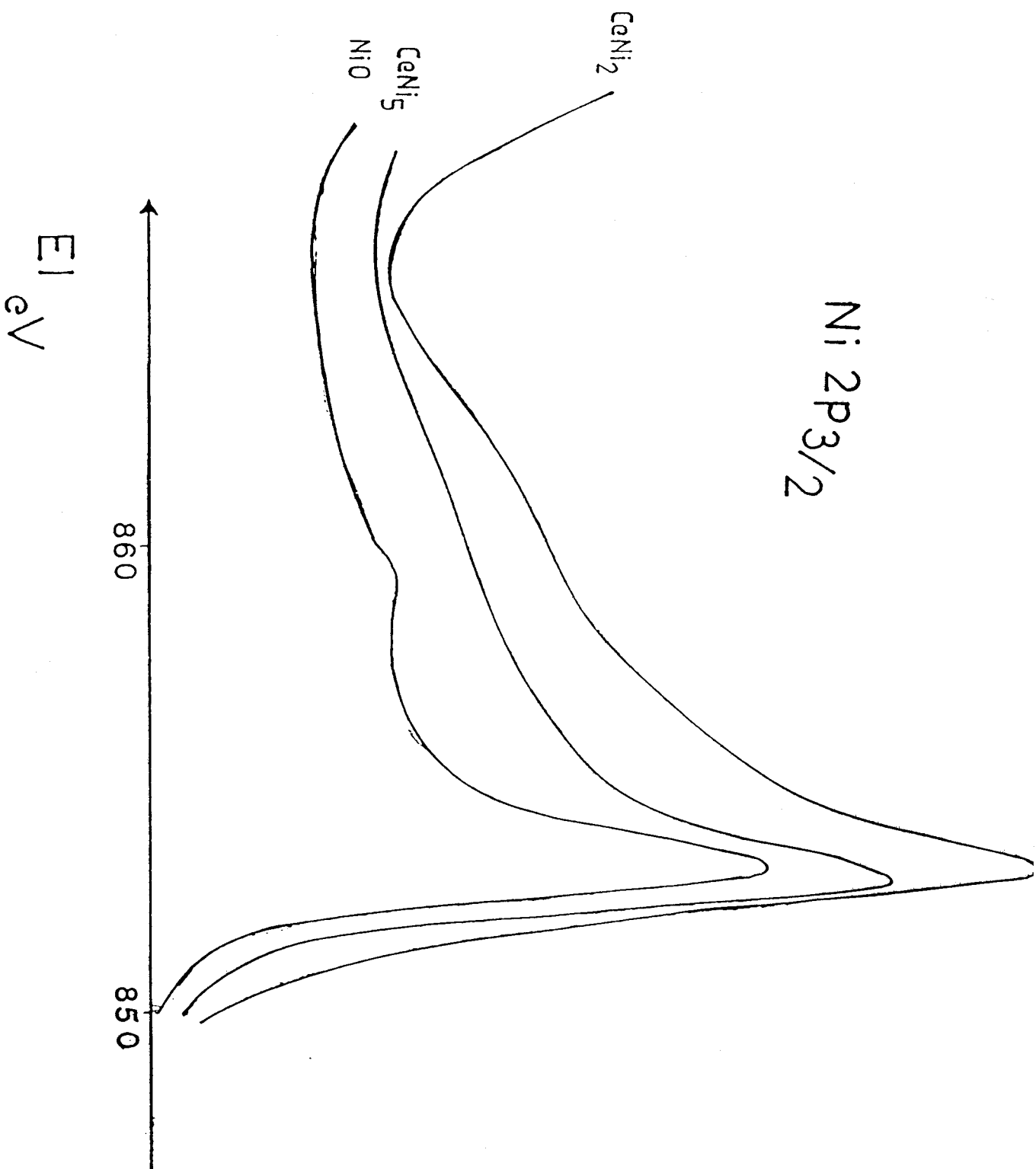


Figure III-18 : Spectres XPS du nickel dans les échantillons à forte teneur de nickel et à l'état réduit.

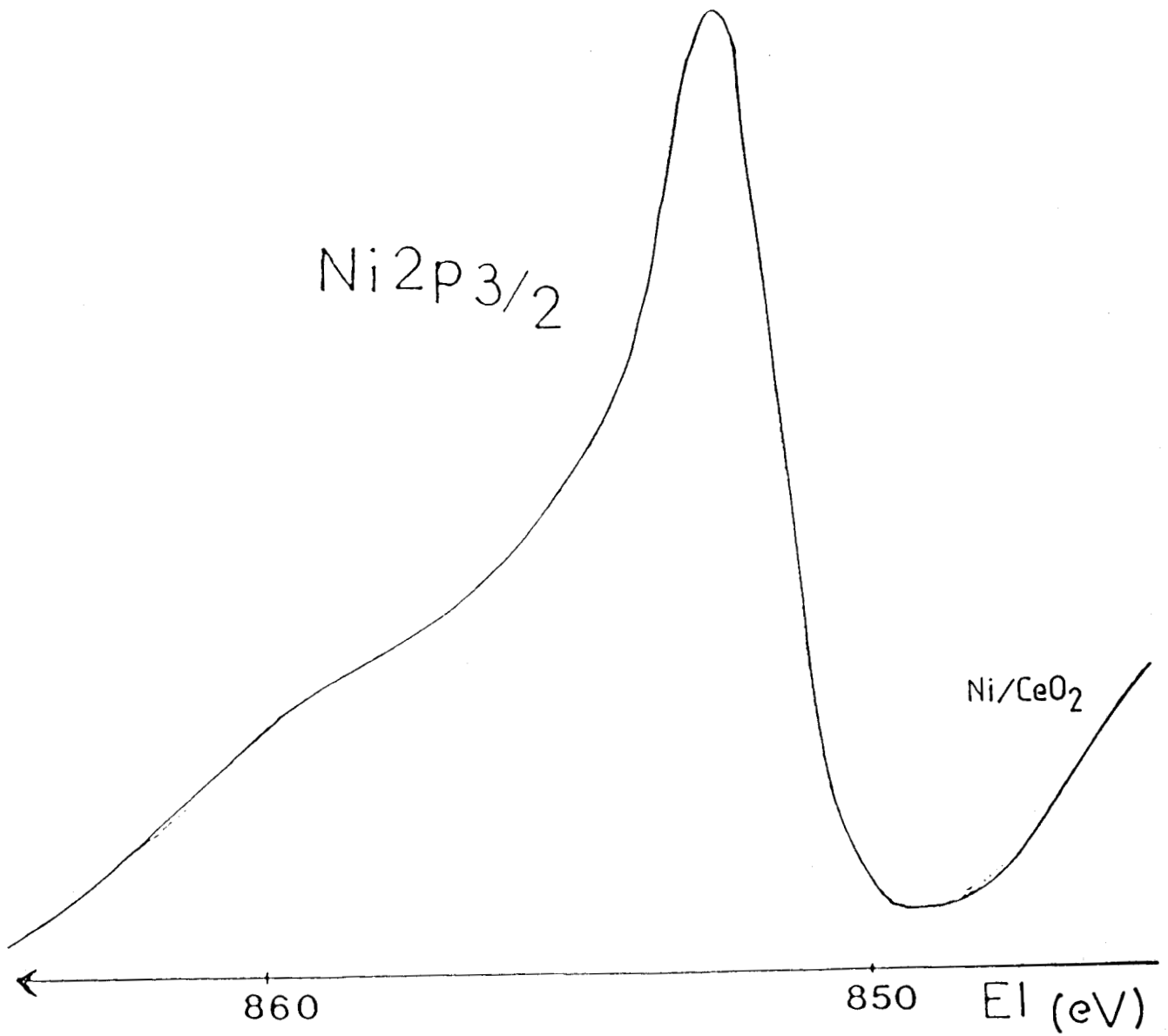


Figure III-19 : Spectre du nickel dans le Ni/CeO₂ à l'état réduit.

L'échantillon d'oxyde de nickel pur est totalement réduit après un traitement à 573 K pendant 12 heures sous le mélange H_2 et N_2 , son énergie de liaison correspondant à une espèce nickel métallique.

La persistance d'espèces nickel au degré d'oxydation II est une caractéristique des systèmes catalytiques au nickel, massiques ou supportés sur Al_2O_3 , SiO_2 ou TiO_2 , un traitement à 573 K sous hydrogène permet de réduire la totalité du nickel sous forme métallique, où existe un phénomène d'interaction forte métal-support (SMSI) (59, 60). Ce type de système catalytique sera développé dans la partie modélisation.

Niveau Echantillon	O1s	Ni 2p _{3/2} Ni°+Ni ²⁺
CeNi ₂	529,9 (O ²⁻)	Ni° 853,2 Traîne
CeNi ₅	530,1 (O ²⁻)	Ni° 852,1 Traîne
NiO	532,0 (OH ⁻) signal large	Ni° 853,3 Traîne

Tableau III-16 : énergies de liaison et nature des espèces dans les solides à forte teneur de nickel à l'état réduit

III - 6 - F REPARTITION DES ESPECES DANS LES OXHYDRURES

Nous avons choisi d'étudier l'évolution de la répartition des espèces au cours de traitements réducteurs effectués à différentes températures, sur les échantillons représentatifs des "familles catalytiques" mises en évidence dans les chapitres précédents : les faibles teneurs (CeNi_{0,05},

CeNi_{0,2} et CeNi_{0,5}), les fortes teneurs (CeNi₅) et le catalyseur supporté.

Les rapports X.P.S et la nature des espèces sont regroupées dans les tableaux III-20, III-21 et III-22.

III - 6 - F - 1 les faibles teneurs

L'échantillon CeNi_{0,05} n'étant pas modifié au niveau de la nature des espèces à 573 K sous hydrogène, il est logique qu'il conserve sa composition initiale (Ni²⁺, Ce⁴⁺ et O²⁻) pour des températures inférieures. La répartition des éléments reste inchangée après un traitement à 473 K et le rapport Ni/Ce X.P.S prend la valeur de 0,18 à 573 K (un tiers de la valeur de Ni/Ce en masse). Malgré la stabilité des degrés d'oxydation des éléments, le traitement thermique sous hydrogène a un effet de frittage sur l'échantillon, et donc sur la taille des particules.

CeNi _{0,05}	Ni/Ce	O/Ni+Ce	Espèces
Masse	0,05	1,98	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Oxyde	0,027	1,90	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 473 K	0,025	2,08	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 573 K	0,018	2,15	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻

CeNi _{0,2}	Ni/Ce	O/Ni+Ce	Espèces
Masse	0,2	1,83	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Oxyde	0,14	1,79	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 473 K	0,12	2,09	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ , O ²⁻
Réduit à 573 K	0,07	1,85	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ , O ²⁻

CeNi _{0,5}	Ni/Ce	O/Ni+Ce	Espèces
Masse	0,5	2,05	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Oxyde	0,27	2,75	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 473 K	0,28	2,55	Ni ²⁺ , Ni [°] , Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ , O ²⁻
Réduit à 573 K	0,12	2,68	Ni ²⁺ , Ni [°] , Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ , O ²⁻

Tableau III-20 : nature et répartition des espèces dans les solides à faible teneur de nickel à l'état réduit

III - 6 - F - 2 les fortes teneurs

La nature des espèces présentes à la surface du C₅ montre qu'il y a peu d'évolution du solide jusque 473 K, à la température à laquelle apparaissent des atomes de Ni[°] et Ce³⁺ en très faible quantité, le rapport Ni/Ce évoluant peu. Dès la température de 523 K, la proportion de nickel en surface diminue de moitié et celui-ci apparaît sous forme réduite, ainsi que du cérium sous forme Ce³⁺ (24%). La réduction de l'échantillon provoque un frittage du nickel, une agglomération des grains de nickel et donc une diminution de signal X.P.S due à une taille trop importante des particules. La structure oxyhydrure formée à 573 K présente un pourcentage de Ce³⁺ plus grand (40%), qui n'évolue plus à 623 K, de même que les stoechiométries de surface qui deviennent légèrement inférieures, les différences se situant dans la limite de l'incertitude de mesure.

La transformation du précurseur oxyde du C₅ en structure oxyhydrure s'opère dès 523 K, avec une augmentation du pourcentage de Ce³⁺ jusqu'à 40% à 573 K, stable à 623 K.

On retrouve une surstoechiométrie en oxygène qui, comme dans le cas des échantillons à faible teneur, est imputable à l'état oxyde à une hydratation due au vieillissement des échantillons et, à l'état réduit, à une accumulation des espèces oxygènes consécutive au traitement réducteur.

CeNi ₅	Ni/Ce	O/Ni+Ce	Espèces
Masse	5	1,16	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Oxyde	3,4	1,4	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 373 K	3,2	1,5	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻ , OH ⁻
Réduit à 473 K	3,3	1,6	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , ε(Ni ⁰ +Ce ³⁺), O ²⁻ , OH ⁻
Réduit à 523 K	1,4	1,3	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , O ²⁻ , Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ (24%)
Réduit à 573 K	1,3	1,3	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , O ²⁻ , Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ (40%)
Réduit à 623 K	1,2	2,0	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , O ²⁻ , Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ (40%)

Tableau III-21 : nature et répartition des espèces du CeNi₅ à l'état réduit

III - 6 - F - 3 le catalyseur supporté

Les résultats relatifs à cet échantillon sont regroupés dans le tableau III-22. Le calcul du rapport O/Ni+Ce n'a pas été repris ici car il conduit à des conclusions identiques à celles des autres échantillons.

L'apparition de nickel réduit se fait dès 373 K, et a pour conséquence une légère diminution du rapport Ni/Ce. Il se produit donc un faible frittage des particules de nickel. Au delà de cette température, la structure conserve les mêmes espèces et sensiblement la même répartition des espèces à la surface.

Le faible rapport Ni/Ce à 473 K est imputable à une mauvaise résolution de spectre et donc à une précision moindre de l'analyse semi-quantitative de l'échantillon.

S'agissant d'un catalyseur préparé par imprégnation, il est surprenant de trouver une teneur en surface de nickel

proche de la teneur en masse. On ne peut rapprocher ce comportement avec celui des solides de faibles teneurs car les rapports (Ni/Ce X.P.S) / (Ni/Ce "massique") de cette famille de solides sont supportés par une droite de pente 0,6, tandis que le rapport pour Ni/CeO₂ est proche de 1. Les différences observées permettent de montrer l'importance du mode de préparation sur la localisation des espèces nickel au sein des solides.

L'analyse du nickel dans le précurseur oxyde du Ni/CeO₂ n'a permis de mettre en évidence qu'un NiO type. Cependant, aux vues du spectre du nickel, dans Ni/CeO₂ à l'état réduit, on s'aperçoit qu'il reste des ions Ni²⁺. Il existe donc des ions Ni²⁺, insérés dans la cérine mais en quantité faible, par rapport au nickel type NiO. De ce fait l'interaction Ni²⁺ inséré - CeO₂ n'est pas assez importante pour conduire à la formation d'ions Ce³⁺.

L'insertion de nickel en quantité suffisante est donc une condition sine qua none à l'apparition d'ions Ce³⁺ et à la création des oxhydrures.

Ni/CeO ₂	Ni/Ce	Espèces
Masse	0,19	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Oxyde	0,24	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 323 K	0,27	Ni ²⁺ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 373 K	0,19	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 423 K	0,11	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻
Réduit à 573 K	0,17	Ni ²⁺ , Ni ⁰ , Ce ⁴⁺ , O ²⁻

Tableau III-22 : nature et répartition des espèces dans le Ni/CeO₂ à l'état réduit

III - 7 CONFIRMATION DE L'INSERTION DU NICKEL

Les résultats conjugués des analyses de microscopie, de diffraction électronique et de spectroscopie X.P.S, nous ont fait émettre l'hypothèse de l'existence d'un nickel de type particulier, qui serait inséré dans le réseau fluorite de la cérine. D'après DALMON (61), l'insertion ou la substitution du nickel dans une matrice oxyde peut se traduire par une cinétique et un niveau de réduction modifié par rapport à l'oxyde de nickel pur.

Afin de vérifier cette assertion sur nos solides, nous avons procédé à une analyse thermogravimétrique de la réduction de trois échantillons : CeO_2 , NiO et le CeNi_5 de la série C. La réduction est réalisée sous flux d'hydrogène pur, de 293 à 723 K et une montée en température de 150 K par heure.

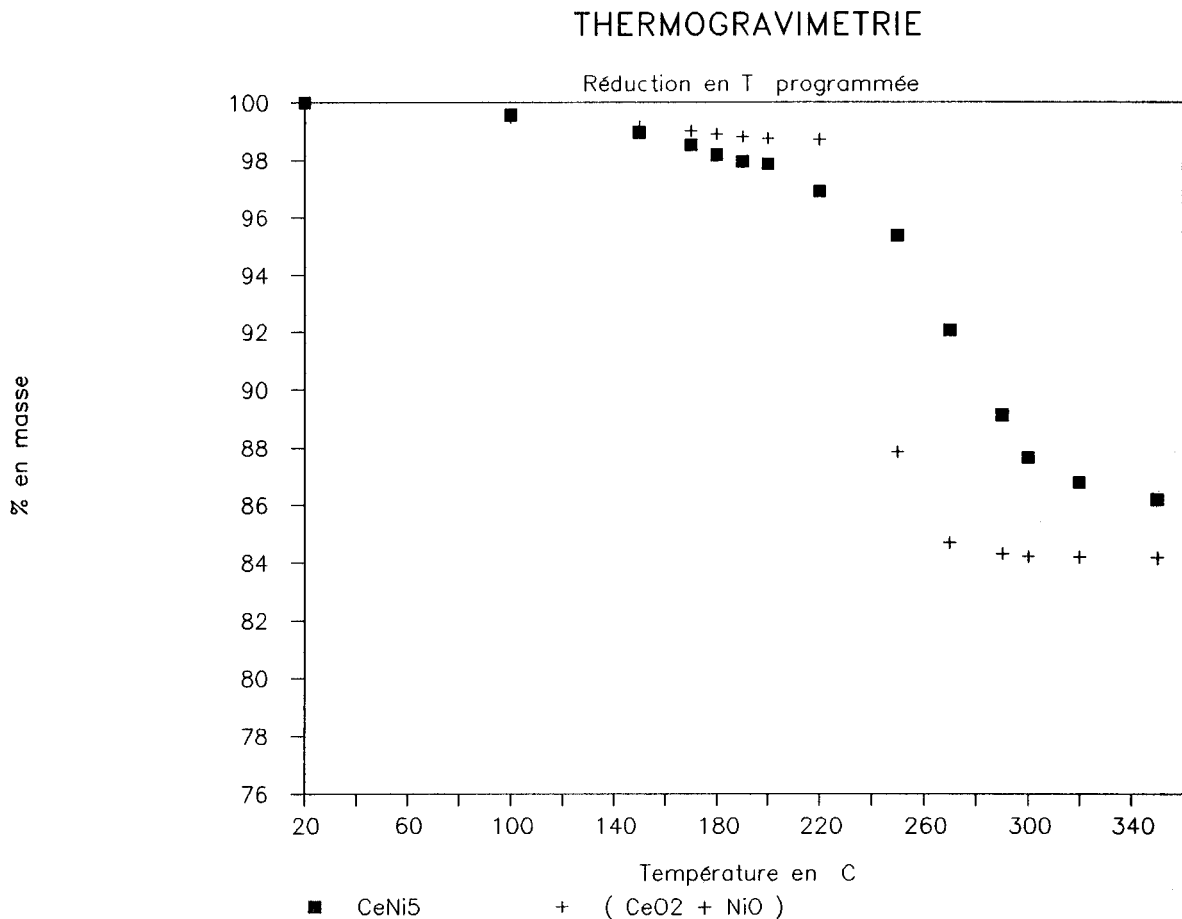


Figure III-23 : Courbes de thermoréduction.

Sur la figure III-23, sont représentées deux courbes. La première correspond à la réduction du CeNi_5 , tandis que la seconde correspond à une simulation d'un échantillon composé d'une mole de CeO_2 et de 5 moles de NiO . Disposant de courbes de thermoréduction de CeO_2 pur et de NiO pur, on compose une courbe fictive en additionnant la contribution de CeO_2 et de 5 fois la composante de NiO . De cette façon, on obtient la courbe de thermoréduction d'un échantillon dont le rapport $\text{Ni/Ce} = 5$, mais dont les éléments ne sont pas en interaction.

On enregistre une perte de masse moins importante (2,5%) pour le CeNi_5 de la série C par rapport à l'échantillon "simulé". Si l'on attribue cette différence uniquement à la non-réduction des espèces nickel, des calculs permettent de trouver environ 10% de NiO dans le CeNi_5 en fin de réduction.

NB : Le CeNi_5 , d'après les résultats X.P.S, contient 40 % d'espèces Ce^{3+} en surface après un traitement réducteur à 573 K, mais il est vraisemblable que la réduction ne modifie pas le degré d'oxydation IV du cérium dans la masse, du fait du caractère réfractaire de l'oxyde de cérium. L'attribution aux espèces nickel de perte de masse se justifie donc bien.

Une certaine partie du nickel se trouve en interaction forte avec le réseau de la cérine et ne se réduit pas. L'hypothèse de l'insertion se trouve ici confirmée et constitue un élément important du modèle structural développé dans la partie "modélisation".

CHAPITRE IV

MODELISATION

DES CATALYSEURS

CHAPITRE IV MODELISATION DES CATALYSEURS

IV - 1 Rappel des principaux résultats (Série C)

Les résultats de microscopie électronique et de diffraction ont montré que les oxydes, purs ou mixtes de la série C, sont constitués d'un mélange de gros grains et d'aggrégats de petites particules de NiO et CeO₂ intimement mélangées. Il n'y a pas création d'un composé intermédiaire de type CeNi_xO_y de structure cristallographique définie. A la surface des gros grains, on retrouve les mêmes aggrégats de petites particules et on peut donc considérer que ces solides sont homogènes en surface.

Cette homogénéité est confirmée par l'analyse, à l'aide d'une microsonde de Castaing, du solide mixte CeNi₅ : le nickel et le cérium sont uniformément répartis à la surface, sur une profondeur d'environ 1 μm.

Les diagrammes de diffraction électronique montrent que dans le domaine des faibles dimensions, la taille des particules type NiO est supérieure à celle des particules type CeO₂.

Le solide CeNi₅ apparaît donc composé d'un accolement de petites particules de nature différente ou d'un dépôt de grains de CeO₂ sur NiO.

Les spectres de diffraction de rayons X présentent toujours les raies de CeO₂, et des raies caractéristiques de NiO uniquement pour des solides ayant un rapport atomique Ni/Ce supérieur ou égal à 2. L'absence des raies de NiO, pour des rapports Ni/Ce < 2, peut être imputable à une taille de particules inférieure à 10 nm (38) ; or la limite inférieure des particules dans le CeNi_{0,2} est d'environ 20 nm et les raies de NiO devraient logiquement apparaître, si le nickel n'était pas inséré dans la matrice de cérium formant une solution solide.

La détermination de la nature et la composition des espèces présentes à la surface des précurseurs oxydes et des oxyhydrures permet de scinder la série C en deux familles de solides :

- Famille I : elle est constituée des solides à faible teneur de nickel ($CeNi_{0,05}$, $CeNi_{0,2}$, $CeNi_{0,5}$) qui ont pour caractéristique de présenter, dans les précurseurs oxydes, une espèce nickel insérée dans la structure fluorite de la cérine. Au sein des oxyhydrures correspondants, il y a coexistence des espèces Ni^{2+} , Ni° , Ce^{4+} , et Ce^{3+} . La persistance d'ions Ni^{2+} , à la suite du traitement réducteur, confirme l'hypothèse de l'insertion du nickel, que le réseau de la cérine protège de la réduction.

L'échantillon $CeNi$ constitue la charnière entre ces deux familles de solides puisqu'il présente un spectre XPS intermédiaire entre celui du nickel inséré et d'un nickel de type NiO .

- Famille II : elle est constituée des solides à forte teneur de nickel ($CeNi_2$, $CeNi_5$, $CeNi_6$ et $CeNi_7$) et présente un spectre XPS caractéristique d'un nickel de type NiO . La structure oxyhydrure contient les espèces Ni^{2+} , Ni° , Ce^{4+} et Ce^{3+} , ce qui prouve qu'une partie du nickel est toujours insérée, mais son spectre XPS est masqué par celui du nickel de type NiO , en quantité plus importante. Le solide est donc constitué d'une solution de cérine ayant incorporé une partie de nickel dans son réseau (environ 10 % pour le $CeNi_5$) et d'une partie de nickel sous forme NiO , qui est sensible à la réduction.

La distinction de ces deux familles d'échantillons d'un point de vue structure, se retrouve au niveau des propriétés catalytiques et des capacités de stockage de l'hydrogène et on peut donc postuler ici la présence de différents sites pour ces catalyseurs :

- Un site A lié à la solution solide, elle même capable d'insérer de faibles quantités d'hydrogène et entraînant une activité en hydrogénation du benzène peu importante.

- Un site B lié au nickel réduit, non inséré dans la cérine et qui présente des aptitudes catalytiques et une propension à stocker l'hydrogène bien supérieure à l'autre type de site.

Les sites A et B coexistent dans les solides à forte teneur de nickel, tandis que seul le site A est présent dans les solides à faible teneur de nickel.

Ce modèle de base évolue en fonction de la teneur en nickel globale, notamment au niveau des tailles respectives des particules de nickel et de cérium.

IV - 2 Développement et modélisation de la structure

IV-2-A Evolution des précurseurs oxydes en fonction de la teneur en nickel

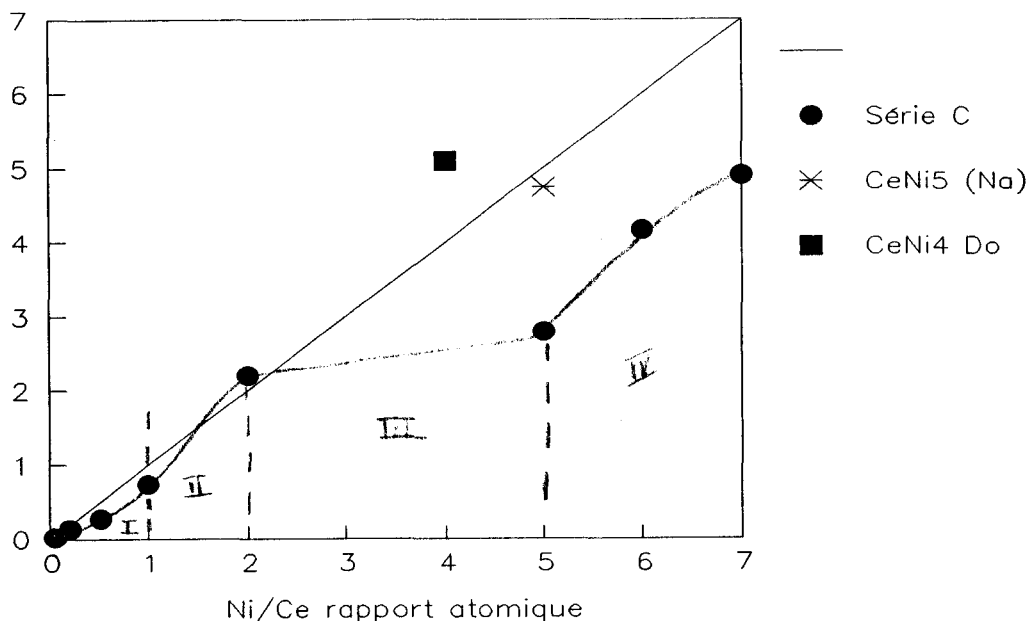
La structure fluorite de CeO_2 a un pouvoir limité d'insertion du nickel et au delà d'un rapport $\text{Ni/Ce} = 0,5$ environ, le nickel supplémentaire se trouve sous forme NiO . Cependant, au delà de cette répartition sommaire, il doit exister une évolution des tailles de particules, comme le montre la figure IV-1.

Cette figure représente les valeurs des rapports atomiques Ni/Ce en surface en fonction du rapport atomique Ni/Ce massique pour les précurseurs oxydes des échantillons de la série C, le $\text{CeNi}_5 \text{D}_0$ et un solide CeNi_5 préparé par copré-
cipitation des hydroxydes mixtes de cérium et de nickel, utilisant la soude comme agent précipitant. La droite correspond à une répartition identique des espèces dans la masse et à la surface du catalyseur.

Pour tous les solides de la série C, on constate que les rapports Ni/Ce en surface sont toujours inférieurs aux

Figure IV-1 : Teneurs XPS en fct du rapport atomique

Ni/Ce rapport XPS

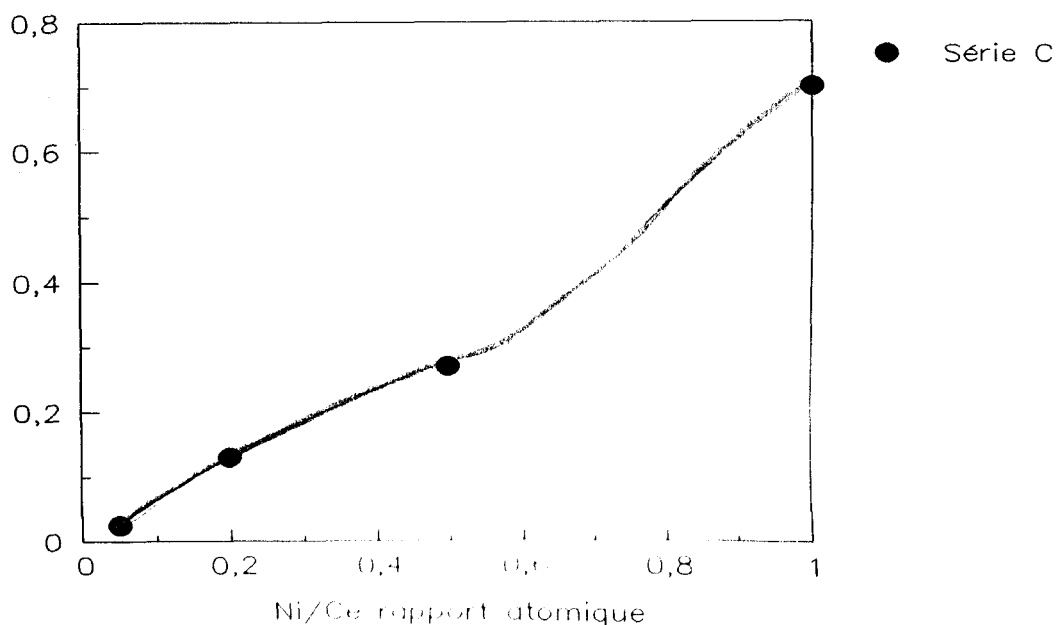


rapports Ni/Ce massiques. Ce phénomène est constaté sur bons nombres de couples TR-Métal comme Ce-Pd, Mm-Ni, Th-Ni (38,10,58) et ceci étant valable pour des méthodes de préparation, comme l'hydruration des alliages, l'imprégnation de supports à base de terres rares, etc. Le $CeNi_2$ présente un comportement singulier, puisqu'il est situé sur la première bissectrice et ne présente pas de ségrégation du nickel en surface. On peut séparer cette courbe en quatre zones : la zone I où $0 < Ni/Ce < 1$, la zone II où $1 \leq Ni/Ce \leq 2$, la zone III où $2 \leq Ni/Ce \leq 5$, et la zone IV où $Ni/Ce > 5$, Ni/Ce étant le rapport atomique "massique".

Les points appartenant à la zone I sont alignés, comme le montre la figure IV-2, réplique de la figure IV-1, mais limitée aux faibles teneurs :

Figure IV-2: Teneurs XPS en fct du rapport atomique
Série C

Ni/Ce rapport XPS



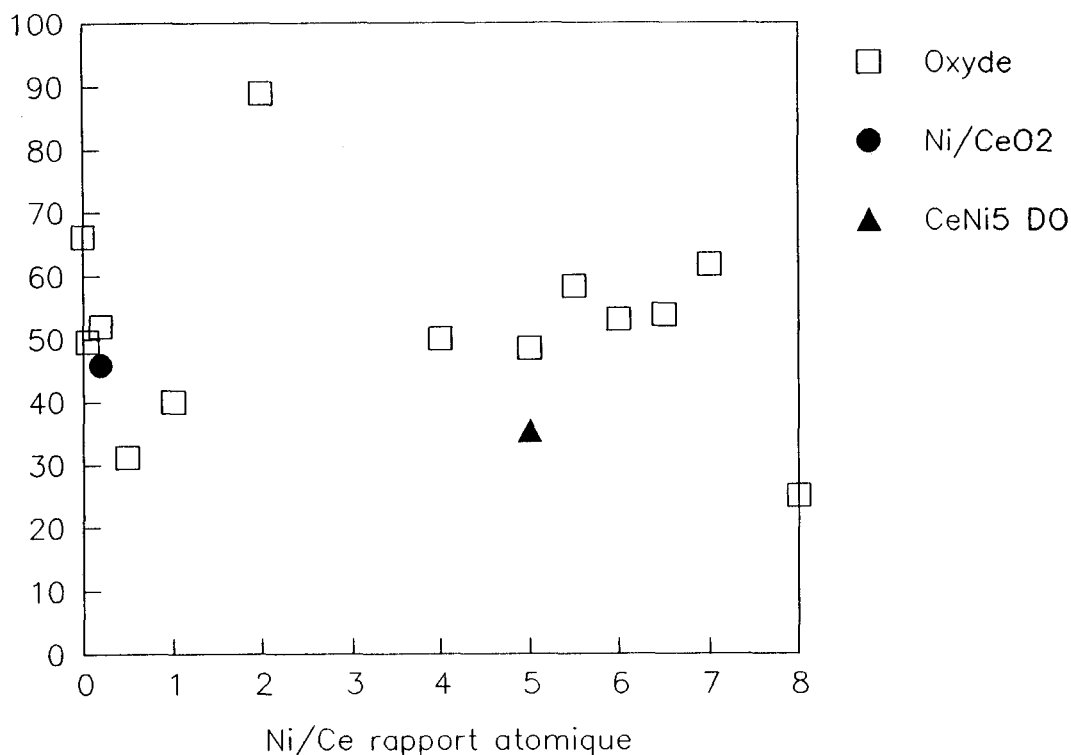
Dans la zone II, on voit une tendance à l'augmentation du nickel en surface pour aboutir à une répartition identique en masse et en surface

La zone III, segment de droite pratiquement horizontal, indique que la répartition des espèces en surface n'évolue pas en fonction de la quantité totale de nickel contenue dans les solides. Dans la zone IV, on voit une réaugmentation du nickel en surface.

La figure IV-3, qui représente la variation des aires spécifiques des précurseurs oxydes, permet de rendre compte de l'évolution de la taille des particules dans les oxydes. Figurent de même sur ce graphe, les aires spécifiques à l'état réduit, qui permettent de confirmer les hypothèses relatives aux tailles des particules dans les oxydes.

Figure IV-3 : Aires spécifiques des oxydes
en m²/g

Aires spécifiques en m²/g



Dans l'interprétation de l'évolution des rapports Ni/Ce XPS, l'hypothèse de l'insertion du nickel à faible teneur permet d'explicitier la zone I. Le nickel forme avec la cériine une solution solide, une partie du nickel est "masquée", et on trouve donc un rapport Ni/Ce XPS inférieure à la teneur massique. Les solides CeNi_{0,05}, CeNi_{0,2} et CeNi_{0,5} sont alignés sur une droite de pente 0,6 environ et ne contiennent du nickel que sous forme insérée.

Lorsque le rapport Ni/Ce augmente, la solution solide se développe. La taille des grains augmente, mais la répartition du nickel, entre la surface et la masse, reste constante. Cette hypothèse, d'augmentation de la taille de la solution solide, est confirmée par le fait que l'aire spécifique du CeNi_{0,5} est inférieure à celle du CeNi_{0,2}.

Les schémas suivants (figure IV-4) modélisent les solutions solides relatives au CeNi_{0,2} et CeNi_{0,5}.

Sur le schéma précédent, les étoiles symbolisent les ions Ni²⁺ en insertion dans le réseau de la cériine et la répartition surface/masse est respectée sur le schéma.

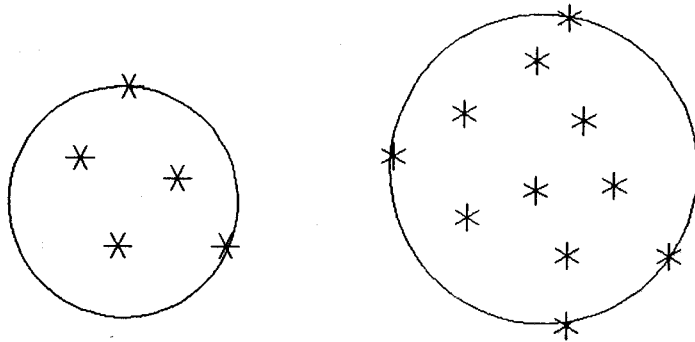
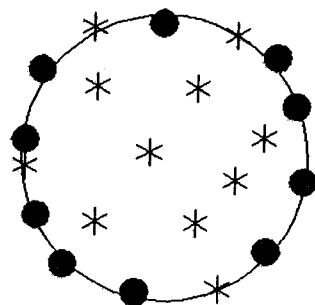


Figure IV-4 : Modèle de $\text{CeNi}_{0,2}$ et $\text{CeNi}_{0,5}$.

Le CeNi présente, les deux types de nickel, "inséré" et de type NiO et son rapport Ni/Ce XPS augmente par rapport à ceux de la zone I. Cet échantillon doit être composé d'une solution solide de morphologie identique à celle de $\text{CeNi}_{0,5}$ et de quelques petites particules de NiO , qui induisent une réaugmentation de l'aire spécifique. Le CeNi_2 composé des mêmes types de nickel, contient des très petites particules de nickel, bien réparties à la surface des grains de solution solide : cette structure permet d'obtenir la plus grande aire spécifique, et cet échantillon est le seul, de la série C, à présenter un rapport Ni/Ce identique en masse et en surface. Il présente donc beaucoup plus de nickel en surface que ses homologues de la série C et la figure IV-5 rend compte du solide obtenu.



● : petites particules de NiO

Figure IV-5 : Modèle du CeNi_2 .

Le signal XPS est constant dans la zone III et les aires spécifiques diminuent, conséquence d'un accroissement de la taille des particules de NiO. La dimension des cristallites d'oxyde de nickel devient telle que seule une partie de chaque grain est accessible à l'excitation du rayonnement X. De ce fait, malgré la variation du contenu en nickel des solides de la zone III, le rapport Ni/Ce XPS reste quasiment constant. La modélisation des échantillons, dont les teneurs sont comprises dans cette zone, est représentée sur la figure IV-6 :

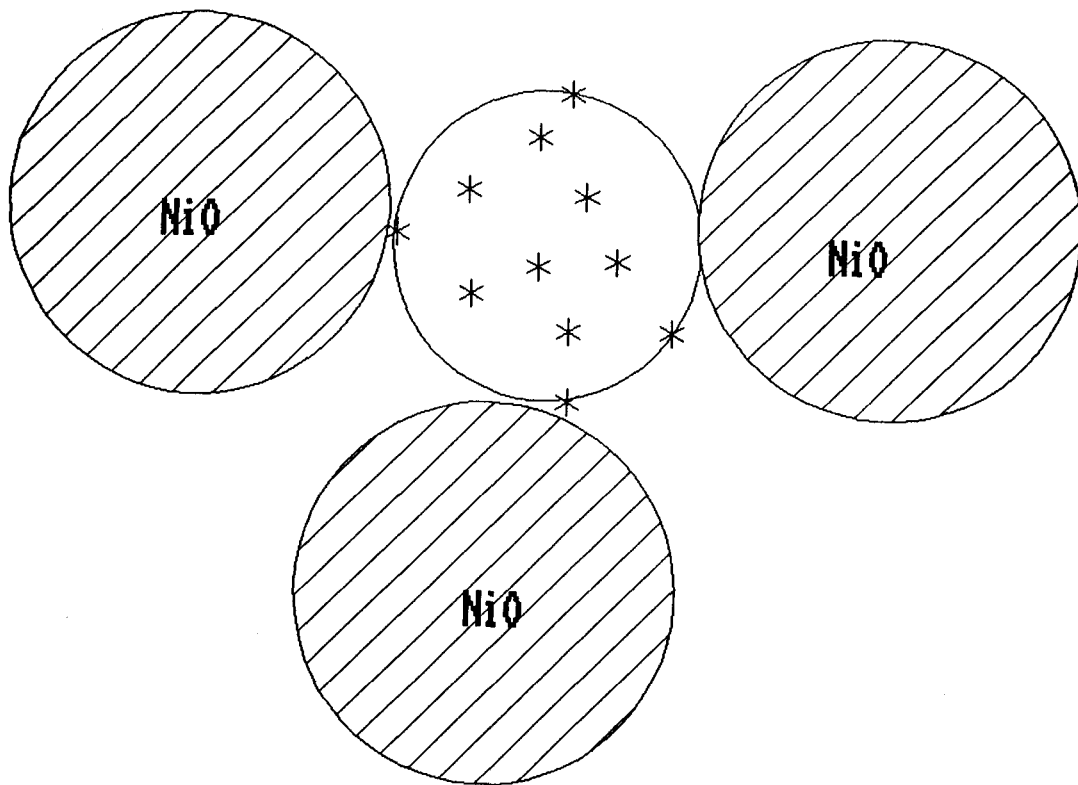


Figure IV-6 : Modèle des solides ayant un rapport Ni/Ce > 5.

Le signal X.P.S réaugmente dans la zone IV, tandis que les valeurs des aires spécifiques restent du même ordre de

grandeur pour les précurseurs oxydes. Au delà du rapport atomique Ni/Ce = 5, le nombre de particules de NiO augmente, tandis que leur taille reste inchangée, comme en témoigne la stabilisation des aires spécifiques pour ces teneurs.

Sur la figure IV-1, sont représentées les valeurs des rapports Ni/Ce X.P.S relatives à un échantillon de la série D₀ et un solide noté C*, ce dernier ayant été préparé suivant la procédure de la série C, mais en utilisant NaOH comme agent précipitant.

On constate que pour des teneurs en nickel et cérium identiques, la répartition Ni et Ce de surface, observée dans les solides de la série C n'est pas retrouvée, et à l'inverse le nickel est réparti de la même façon dans tout l'échantillon, voire surstoéchiométrique en surface pour le solide D₀.

Un seul catalyseur supporté, Ni/CeO₂, a été préparé par imprégnation. Cette technique permet, logiquement, de déposer la majorité des espèces nickel à la surface du solide. Or, le rapport Ni/Ce X.P.S est égal à 0,24 tandis que le rapport Ni/Ce dans l'échantillon est de 0,19, et le solide possède donc presque la même composition en masse et en surface. Le nickel est en interaction avec la matrice cérine au niveau des premières couches du solide, et il est probable qu'une fraction d'ions Ni²⁺ soient insérés dans les couches superficielles de l'échantillon et permette la création d'un réservoir d'hydrogène après un traitement réducteur.

On obtient donc un solide dont la constitution est schématisée sur la figure IV-7 :

L'interaction Ni-O-Ce, qui intervient à la suite d'une méthode de préparation par coprecipitation des hydroxydes mixtes, induit un réarrangement des espèces, tendant toujours vers une prépondérance du cérium ou un défaut de nickel en surface. Il se crée une synergie entre le nickel et le cérium, par constitution d'une solution solide dans laquelle sont insérés des ions Ni²⁺ dans les précurseurs oxydes et dans les oxyhydrures.

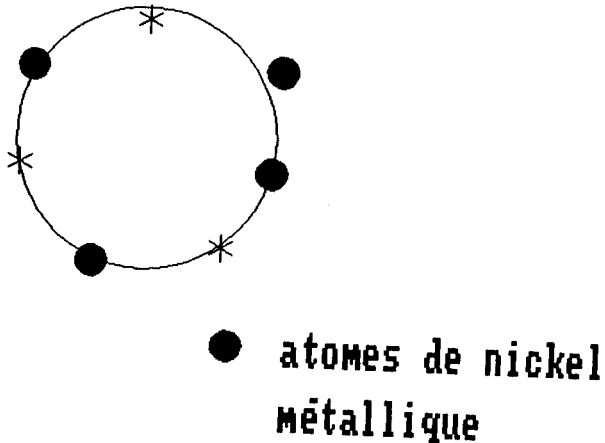


Figure IV-7 : Modèle du Ni/CeO₂.

IV -2 -B Nature de l'interaction Ni-Ce-O dans les oxyhydrures

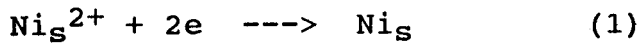
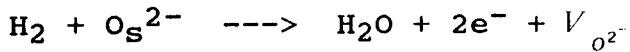
Un phénomène d'insertion d'ions Ni²⁺ dans la matrice de CeO₂ existe dans les précurseurs oxydes de la série C et le maximum de nickel que l'on peut introduire dans cette solution solide correspond à un rapport Ni/Ce = 0,5 environ. Au delà de cette teneur, le nickel supplémentaire cristallise dans le réseau de NiO.

L'oxyde de nickel pur se réduit dès 473 K et il n'y a aucune évolution du degré d'oxydation du cérium, dans l'oxyde de cérium pur, ni en surface ni dans la masse jusqu'à 573 K ; par contre il reste des ions Ni²⁺ et il apparaît des ions Ce³⁺ dans les oxyhydrures à l'issue d'une réduction à 573 K pendant 12 heures.

Il est reconnu que le cérium modifie le degré et la cinétique de réduction des métaux de transition, et du nickel en particulier, dans les catalyseurs supportés (61).

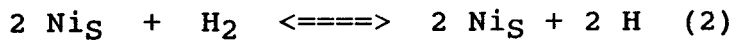
Dans les oxhydrures, la présence d'ions Ni^{2+} et Ce^{3+} au sein de la solution solide, peut être élucidée par l'interprétation des phénomènes qui régissent le processus de réduction. Celui-ci se décompose en quatre étapes simultanées :

Réduction de quelques ions Ni^{2+} de surface en Ni°

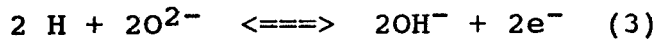


l'indice s désignant un élément en surface

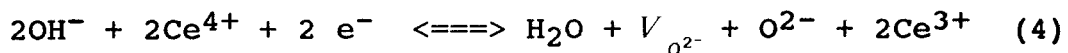
Dissociation de l'hydrogène par le nickel



Epandage de l'hydrogène



L'étape (3) conduit, à la formation de groupements hydroxyles en surface qui a été mise en évidence par analyse XPS. Cette hydroxylation accompagnée de la production d'électrons, peut entraîner la formation de lacunes dans le réseau de la solution solide et la réduction d'ions Ce^{4+} selon la réaction :

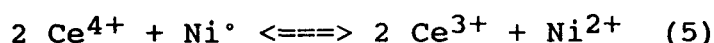


où $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$ indique une vacance.

Ce sont ces lacunes qui comme dans le cas des oxydes mixtes Cu-Cr-O peuvent ensuite piéger des atomes d'hydrogène sous forme de H^- (62).

La dissociation de l'hydrogène peut se faire de même sur les atomes de nickel métalliques, suivant la réaction décrite par l'équation (2), l'hydrogène rentre alors dans le réseau du nickel, la réaction d'épandage d'hydrogène ne se produisant alors pas.

Les ions Ni^{2+} , qui sont insérés dans la matrice de cérine, associés aux atomes de nickel métalliques, crée un couple oxydo-réducteur (Ni^{2+}/Ni) qui en présence du couple du cérium ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$), favorise l'établissement d'un équilibre symbolisé par l'équation (5) :



Cette interprétation (38) permet de justifier l'absence d'ions Ce^{3+} en quantité décelable dans le catalyseur Ni/CeO_2 réduit, puisque le nickel présent dans l'échantillon est très peu inséré. L'insertion des ions Ni^{2+} est nécessaire à la création d'ions Ce^{3+} au sein des structures oxhydrures

IV-2-C Cinétique de dosage de l'hydrogène

L'étude du dosage de l'hydrogène contenu dans les oxhydrures, dont le détail des calculs est donné en annexe I, conduit à tracer la vitesse relative d'hydrogénation de l'isoprène VH_{REL} en fonction du contenu relatif en hydrogène H^*_{REL} , courbe représentée sur la figure IV-8.

La cinétique de dosage est complexe et on peut diviser la courbe en trois zones, conformément à l'interprétation donnée par Maryse Pinabiau sur la cinétique de dosage de l'hydrogène dans les solides de la série A II (10) :

Une première zone qui correspond à l'utilisation de l'hydrogène présent à la surface en début de réaction, la seconde étant caractéristique de la diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface. La troisième zone est représentative de l'hydrogène présent à la surface du catalyseur, lorsqu'il ne reste plus d'hydrogène à l'intérieur du solide.

Elle correspond donc au domaine où l'hydrogène est lié aux sites de surfaces.

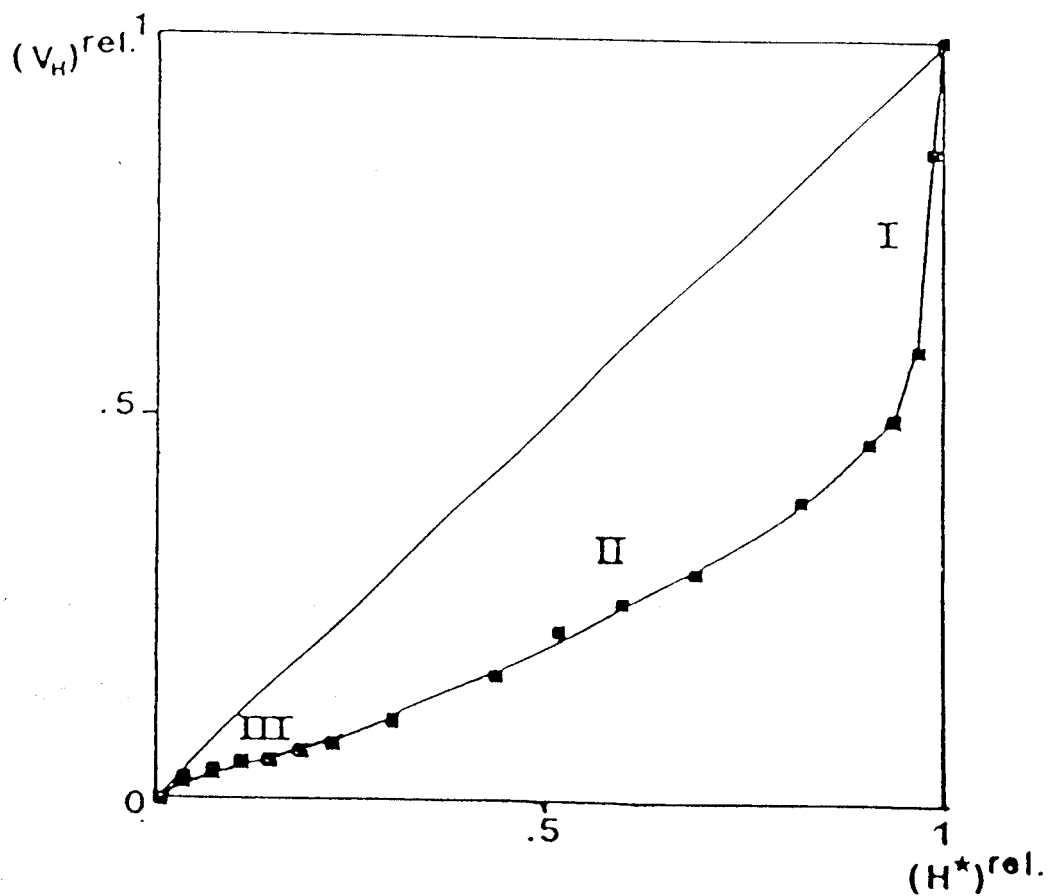


Figure IV-8 : Vitesse relative d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du contenu relatif en hydrogène.

*Réservoir CeNi₅
Limité à la zone III*

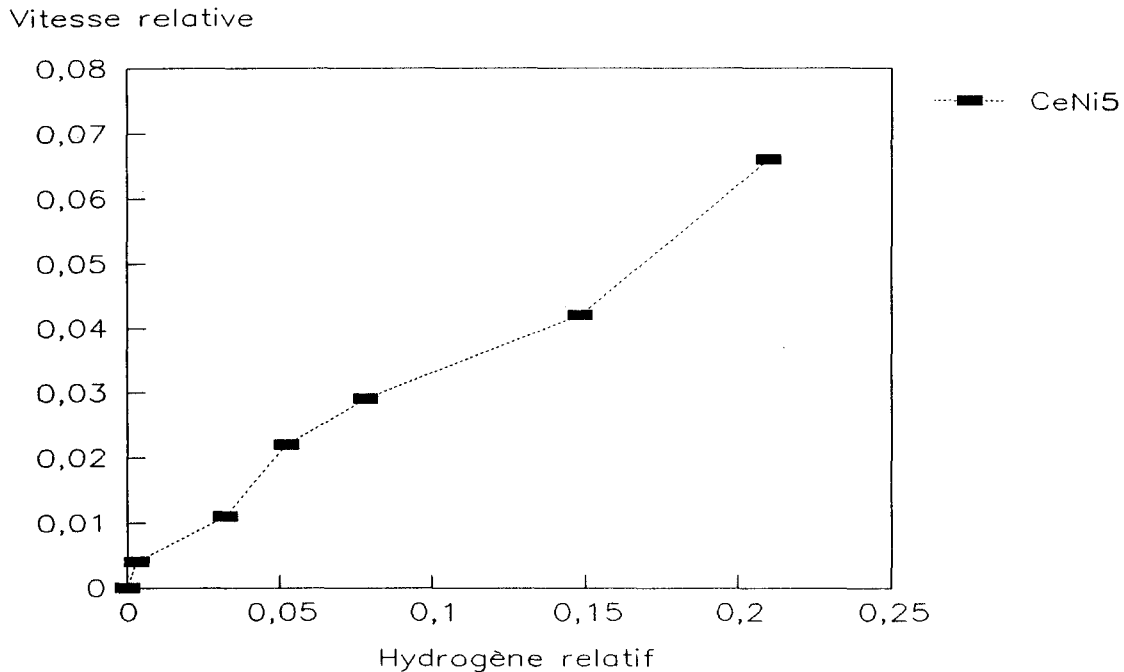
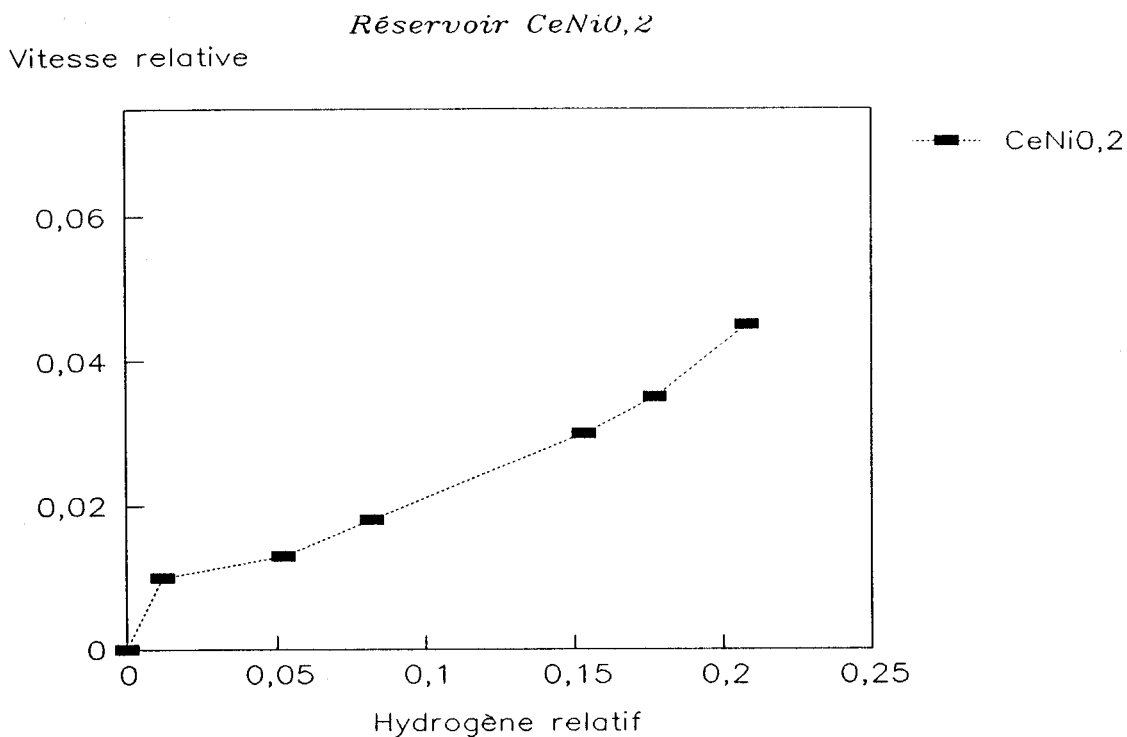


Figure IV-9 : Cinétique de dosage du CeNi₅.

Les figures IV-9 et IV-10 représentent les courbes de consommation des espèces hydrogène des solides CeNi_{0,2} et CeNi₅, limitées à la zone III, caractéristique de l'hydrogène de surface.

On constate que la cinétique d'épuisement des espèces hydrogène dans le solide CeNi_{0,2} présente un seul point d'inflexion. La figure relative au CeNi₅ présente pour sa part, deux points d'inflexions. Il semble donc qu'il existe deux types d'hydrogène, un sous forme H⁻ lié à la solution solide et un atomique non chargé H lié au nickel métallique, dont les cinétiques de consommation par l'isoprène sont différentes.

En rapprochant ce fait à l'existence des sites A et B

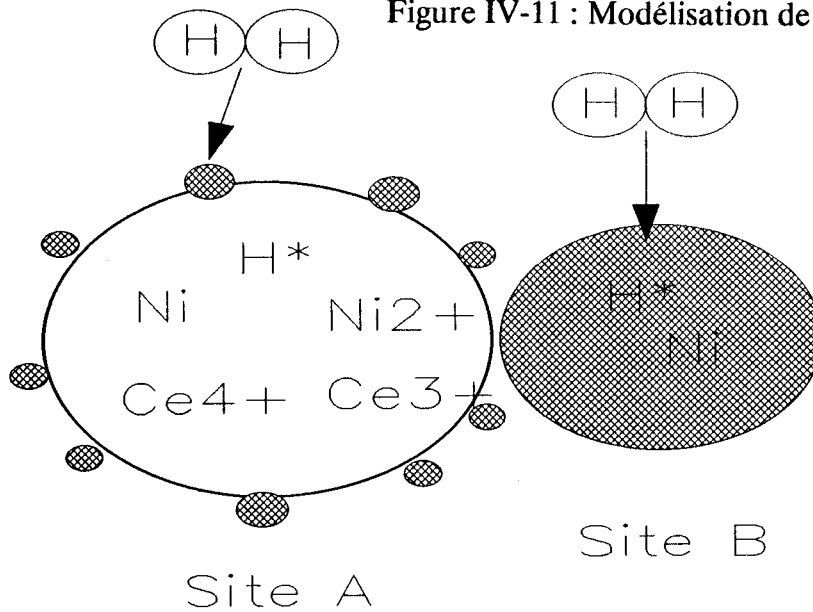
Figure IV-10 : Cinétique de dosage du $CeNi_{0,2}$.

déjà définis, on peut envisager que les réservoirs d'hydrogène fasse intervenir à la fois la solution solide Ni-Ce (site A) et le nickel métallique (site B).

Le catalyseur Ni/CeO_2 , qui ne présente pas de solution solide, est capable d'insérer de l'hydrogène, et cet hydrogène ne peut donc qu'être associé aux atomes de nickel métallique. Ce résultat vient confirmer la possibilité qu'a le site B de jouer le rôle de réservoir d'hydrogène. La modélisation de la structure tenant compte de la dissociation et l'insertion de l'hydrogène peut être représentée de la façon suivante (figure IV-11) :

En ce qui concerne le catalyseur supporté, l'interaction Ni-Ce est limitée aux couches superficielles du solide et on peut schématiser la structure obtenue de la façon suivante (Figure IV-12) :

Figure IV-11 : Modélisation de la structure oxhydruure.



● : atomes de nickel métallique

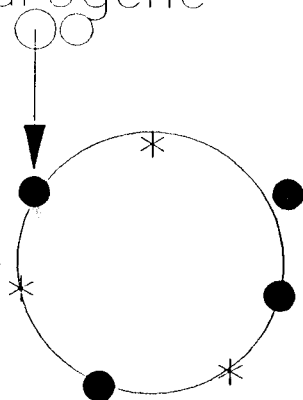
La dissociation de l'hydrogène se fait sur les atomes de nickel métallique présents à la surface du catalyseur, et l'interaction des ions Ni^{2+} avec l'oxyde de cérium permet la création d'un réservoir d'hydrogène. On notera que pour une même teneur de nickel, le $\text{CeNi}_{0,2}$ possède un réservoir plus important et que la présence d'ions Ce^{3+} améliore donc la qualité des sites servant à l'insertion et/ou à la restitution des espèces hydrogène.

IV - 3 Position du modèle dans son contexte bibliographique

Un certain nombre de travaux, notamment ceux de Puxley et col, montrent que la méthode de coprécipitation dans la préparation d'aluminates de nickel, conduit à des composés comportant une solution solide, d'ions nickel insérés dans l'alumine, et des espèces nickel de type NiO . Cette structure présente donc un grand nombre d'analogie avec notre propre système.

Lenormand et Maire (38) dans leur étude sur les catalyseurs Pd/CeO_2 , font intervenir les mêmes éléments (épan-

Dissociation
de l'hydrogène



● atomes de nickel
métallique

Figure IV-12 : Modélisation de Ni/CeO₂ à l'état réduit.

dage de l'hydrogène, création d'une vacance anionique et interaction des couples oxydo-réducteurs Pd²⁺/Pd et Ce⁴⁺/Ce³⁺) pour modéliser les interactions Pd-Ce.

Les études relatives aux catalyseurs supportés Métal de transition/Terre rare (61), font intervenir les notions d'interaction forte entre le métal de transition et le support (SMSI), développées par Tauster (63), qui sont gouvernées par trois phénomènes dont l'importance peut varier suivant la température de réduction :

- (1) un épandage d'hydrogène du métal vers le support
- (2) un transfert électronique collectif du support vers le métal
- (3) une encapsulation du métal par le support

Les phénomènes (1) et (3) se vérifie pour nos solides à faibles teneurs, tandis que la relation (2) n'a pu être mise en évidence. Il existe donc des différences entre nos solides et les catalyseurs supportés.

IV - 3 Conclusion

La synthèse de toutes les informations physico-chimiques et d'ordre catalytique a permis de modéliser la structure Oxyhydrure : elle est composée d'une solution solide contenant des ions Ni^{2+} , Ni^0 , Ce^{3+} et Ce^{4+} en surface, constituant un site catalytique A, et de particules de nickel métallique, constituant le site B. L'évolution de la taille des particules de nickel permet d'affiner le modèle et d'expliquer les comportements catalytiques des différents solides dans l'hydrogénation du benzène.

L'explication du maximum d'activité en hydrogénation pour un rapport $Ni/Ce = 5$ dans la série C, n'est pas implicite au modèle développé ici. Il semble néanmoins que la présence des deux sites soit nécessaire à l'optimum catalytique et la dimension des particules de NiO doit aussi jouer un rôle à ce niveau.

Les modèles des structures contenant des teneurs variables en nickel, permettent d'envisager l'adaptation de la composition du catalyseur au type de réactions catalytiques envisagées : en effet, le site B, lié au nickel métallique, possède un pouvoir hydrogénant supérieur au site A, lié à la solution solide. Le chapitre V va permettre de mettre en lumière le rôle de la solution solides dans l'acte catalytique.

CHAPITRE V

INTERET INDUSTRIEL

DE CES CATALYSEURS

CHAPITRE V INTERET INDUSTRIEL DE CES CATALYSEURS

Les tests d'hydrogénation à haute pression ont été réalisées en unité pilote, au laboratoire de recherche appliquée de BP FRANCE à Dunkerque. Le schéma de l'installation est représenté en annexe IV.

V-I HYDROGENATION DES AROMATIQUES ET DES MOLECULES AZOTEES

Maryse Pinabiau (10) a réalisé une étude cinétique de l'hydrogénation à 373 K et 150 bars d'hydrogène sur des catalyseurs de la série A à base de mischmétal ($MmNi_5$ A I et $MmNi_5$ A II). Elle aboutit aux conclusions suivantes : le $MmNi_5$ A II possède une grande activité hydrogénante, est très sélectif dans l'hydrogénation des aromatiques en saturés, présente une bonne résistance à l'encrassement et, à haute pression, l'ordre par rapport à l'hydrogène est nul.

Le $MmNi_5$ A I possède une activité médiocre (5 à 6 fois plus faible) et se désactive rapidement.

De façon à confirmer la supériorité de la série C du point de vue aires spécifiques et homogénéité des solides, l'étude de l'hydrogénation du naphthalène, complétée par une mise en compétition avec une molécule modèle azotée (pyridine) a été menée. L'influence du soufre dans ce type de réaction a été jaugé en rajoutant du diméthyl disulfide (DMDS) dans la charge. Les résultats obtenus permettront de juger des aptitudes de nos catalyseurs pour la réaction d'hydrodézotation - en présence éventuelle de soufre - et de les situer par rapport à des catalyseurs commerciaux, l'un étant spécifique à l'hydrogénation des aromatiques (nickel de Raney), l'autre étant un catalyseur classique d'hydrodézotation ($NiMo/Al_2O_3$).

V - I - 1 Conditions expérimentales

Les conditions de réaction sont les suivantes :

P_{H_2} = de 80 à 150 bars

d_{H_2} = 2 l/h

T = 623 K

Charge : - Composition : n-heptane + 2% de naphthalène + X% de pyridine + Y% de DMDS, avec X variant de 0 à 2 et Y variant de 0 à 15

- débit : 20 g/h environ

La masse de catalyseur engagée dans la réaction peut varier de 16 à 24g. L'activité du catalyseur est initiée à 623 K et à 150 bars pendant 20 heures.

L'analyse des produits de réaction est faite par un chromatographe phase gaz - DELSI 330 - disposant d'une colonne CARBOWAX 20 M de 4 mètres avec un remplissage de 10 % de phase sur support chromosorb W, et un système de détection à ionisation de flamme.

La transformation du naphthalène donne de la tétraline et de la décaline, les produits de réaction de la pyridine étant uniquement du pentane, les intermédiaires réactionnels comme la pipéridine n'étant pas détectés.

V - I - 2 Résultats et discussion

Analyse de la compétition Naphthalène - Pyridine

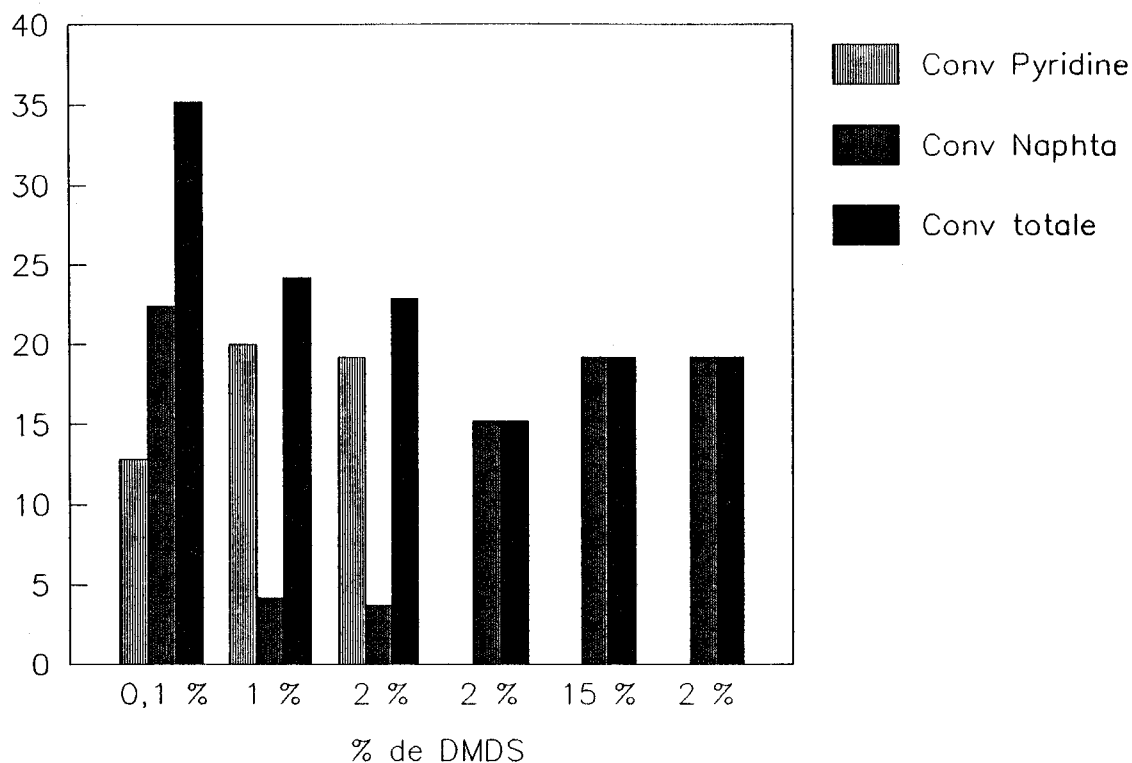
Une première série de tests a été réalisée sur un échantillon de la série B, le $CeNi_5$ synthétisé à partir d'une solution de nitrates évaporée.

Les conditions opératoires étant fixées à 80 bars et 623 K, l'étude de l'hydrogénation concurrente du naphthalène et de la pyridine en présence de soufre a été menée de la façon suivante : l'alimentation de départ contient les deux molécules à hydrogéner, puis par la suite uniquement du naphthalène de façon à étudier séparément l'influence du soufre sur chaque

réactif. Les résultats reportés dans la figure V-1 sont exprimés en pourcentages de conversion en hydrogénation.

Figure V-1: *Hydrogénation Naphtalène/pyridine*
Effet du soufre

% de conversion



Pour un faible empoisonnement au soufre (0,1 % de DMDS), l'hydrogénation du naphtalène est prépondérante par rapport à celle de la pyridine, mais cette tendance s'inverse pour une valeur de 1 % de DMDS avec une baisse du taux de transformation global. Dès que l'on augmente le taux de soufre dans la charge, il y a blocage d'un certain nombre de sites actifs du catalyseur.

Certains auteurs (64) notent que l'introduction de composés à caractère nucléophile comme H_2S , H_2O , et NH_3 favorise les réactions d'hydrodézotation, ce qui permet d'expliquer la prépondérance de la réactivité de la pyridine vis à vis du naphtalène pour une teneur de 1 % de DMDS.

En règle générale, un nickel de type massique ne présente pas d'activité en présence de soufre et il peut se former éventuellement des cristallites de Ni_3S_2 , inactifs en hydrogénation. Dans notre cas de figure, malgré le pourcentage élevé de nickel dans l'échantillon (67 % en poids), le catalyseur permet d'atteindre un niveau de conversion convenable, ce qui tendrait à prouver que la phase active n'est pas uniquement constituée de nickel métallique.

Le passage à 2 % de DMDS dans la charge ne modifie pas les taux de conversion et l'influence de la quantité de soufre n'est donc plus significative au delà de ce pourcentage.

Dès que l'on coupe l'alimentation en pyridine en conservant le même pourcentage en soufre dans la charge (2 %), le taux de transformation du naphthalène réaugmente sans toutefois atteindre le taux de transformation global précédent. Il est possible que la cinétique de désorption des molécules de pyridine adsorbées sur le solide peut être lente et une fraction des sites, encore occupés, est non accessible au naphthalène, d'où une chute de l'hydrogénation.

A 2 % et 15 % de DMDS, les taux de conversion sont identiques et la teneur élevée en soufre dans la charge ne semble pas affecter le taux de conversion totale.

Si l'on admet que la modélisation des solides de la série C peut s'appliquer à un solide de la série B, ce qui est une hypothèse hautement spéculative, on peut tenter de donner un début d'explication des sites mis en jeu dans cette réaction.

Le chapitre IV a permis de mettre en évidence deux types de sites, la solution solide (Site A) et les particules de NiO (Site B), le site B étant le plus actif en hydrogénation du benzène, molécule aromatique. Il est possible que, dans l'hydrogénation compétitive du naphthalène et de la pyridine, le site B soit celui lié au naphthalène et le site A soit thiorésistant et lié à la pyridine.

L'hydrogénation compétitive du naphthalène et de la pyridine semble donc mettre en jeu des mécanismes dont la complexité est encore aggravée par la présence de soufre à différentes teneurs. Un complément expérimental, sans soufre dans la charge par exemple, devrait permettre d'élucider la nature de phénomènes de compétition d'adsorption des molécules et le rôle du soufre dans les éventuelles modifications de la nature des sites.

Influence de la pression et du type de préparation

L'étude du paramètre pression a été menée sur un échantillon de la série C, en maintenant constantes toutes les autres variables. La composition de la charge a été fixée à 2 % de chacun des constituants (naphthalène, pyridine, DMDS) dans du n-heptane.

Les résultats reportés dans le tableau V-2 montrent que l'on obtient les mêmes taux de transformation à 80 et 100 bars, ce qui confirme l'ordre zéro par rapport à l'hydrogène que Pinabiau (10) observait sur les échantillons de la série A II. A 150 bars, la pression et le recouvrement du catalyseur en hydrogène sont tels que l'accessibilité de réactifs à la surface est réduite, ce qui se traduit par une légère baisse de l'activité globale.

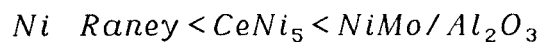
Pour une même teneur en nickel ($Ni/Ce = 5$) et le cérium comme terre rare, le catalyseur issu de la série C, est deux fois plus actif que son homologue de la série B. L'effet de la pression ne fait que confirmer les résultats des tests catalytiques mis en oeuvre à pression atmosphérique, qui mettent en évidence la meilleure aptitude catalytique des solides de la série C.

Pression H ₂ en bars	80	100	150
Conversion Naphtalène (%)	12,8	12,8	11,2
Conversion pyridine (%)	33,6	33,6	27,2
Conversion totale	46,4	46,4	46,4

Tableau V-2

Comparaison avec des catalyseurs commerciaux

La comparaison des performances catalytiques d'un C₅, d'un nickel de Raney et d'un catalyseur supporté Ni-Mo/Al₂O₃ permet d'établir, dans l'hydrogénation d'un mélange naphtalène (2 %), pyridine (2 %) et une fraction variable en DMDS dans du n-heptane, l'échelle de réactivité suivante :



qui reste valable quelque soit le pourcentage de soufre présent dans la charge, comme en témoignent les résultats du tableau V-3.

Catalyseur	Ni de Raney	CeNi ₅	NiMo/Al ₂ O ₃
DMDS = 0,1%			
Conversion Naphtalène	6,4 --> 0	28,8	Conversion totale
Conversion Pyridine	0,3 --> 0	38,4	Conversion totale
DMDS = 1%			
Conversion Naphtalène	0	16	Conversion totale
Conversion Pyridine	0	36,8	Conversion totale
DMDS = 2%			
Conversion Naphtalène	0	12,8	
Conversion Pyridine	0	33,6	

Tableau V-3

Le nickel de Raney, utilisé spécifiquement dans l'hydrogénation du benzène, est très sensible au soufre et dès 0,1 % de DMDS, l'activité très faible chute rapidement à zéro.

Le Ni-Mo/Al₂O₃, catalyseur classique d'hydrodézotation, est extrêmement actif quelle que soit la teneur en soufre dans la charge. Le CeNi₅ ne permet pas d'approcher le niveau d'activité du catalyseur supporté, mais présente néanmoins une résistance au soufre intéressante.

Richardson (65) étudiant les réactions de Fischer-Tropsch, met en évidence une résistance à l'empoisonnement par H₂S, par l'utilisation d'un catalyseur Ni-ThO₂ obtenu par coprécipitation. Cette thiorésistance est attribuée à un effet promoteur des particules de thorine dispersées ou à une diminution du nombre d'ensembles triatomiques Ni nécessaire à l'adsorption de l'hydrogène sulfuré. On peut postuler que les mêmes phénomènes se produisent lors de l'interaction nickel-cérium. Delafosse and Col (66) pensent que les propriétés oxydantes du cérium (IV) oxyde sont responsables de la résistance à l'empoisonnement par le soufre dans les réactions d'hydrogénolyse du butane.

Il existe des types de charges industrielles qui contiennent de faibles quantités de soufre (les huiles blanches par exemple) qui excluent l'utilisation des catalyseurs du type nickel de Raney et les solides à base de nickel et de terres rares ont un rôle à jouer dans ce type d'applications.

V-II HYDROGENATION DES CETONES

L'étude de Jenck et Germain (67, 68) sur l'hydrogénation compétitive à haute pression d'aldéhydes, de cétones et d'oléfines par un catalyseur commercial HARSHAW, de type chromite de cuivre, a permis d'établir l'échelle de réactivité suivante : C=O(aldéhyde) > C=O(cétone) > C=C(oléfine).

Nous avons choisi d'étudier l'hydrogénation des cétones, du fait de leur réactivité moindre par rapport aux aldéhydes, le comportement des oléfines ayant déjà été déterminé

par ailleurs. Ce type d'hydrogénation trouve un grand nombre d'applications dans le domaine des arômes, tel que par exemple la transformation de la menthone en menthol (69), du citral (70, 71), de la cinnamaldéhyde (72) etc.

Le choix des molécules tests et des paramètres pression et température, a été calqué sur celui de Jenck et Germain de façon à pouvoir comparer les performances catalytiques d'un catalyseur $CeNi_5$ (série C) à un chromite de cuivre, classique pour ce type d'hydrogénation.

V - II - 1 Conditions expérimentales

Les conditions de réaction sont les suivantes :

P_{H_2} = 40 à 150 bars

d_{H_2} = 2l/h

T = 373 à 453 K

Charge : a) composition : - cétone pure sans solvant (dans le cas d'un mélange binaire de cétones, chaque réactif est en égale proportion en volume).

b) débit : 8 - 12 g/h.

Catalyseur : volume de 15 cc (environ 16 g)

La phase d'activation du catalyseur est une réduction du solide à 653 K et 150 bars pendant 30 heures

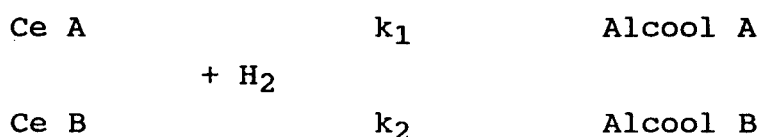
Les cétones mises en oeuvre dans les réactions ont une pureté supérieure ou égale à 99% et sont les suivantes :

- cyclopentanone (CP)
- cyclohexanone (CH)
- méthyl isobutyl cétone (REF)
- pinacolone ou tertio butyl méthyl cétone (PIN)

L'analyse des produits de réaction est faite par un chromatographe en phase gazeuse - GIRDEL DELSI série 3000, disposant d'une colonne CARBOWAX 20 M à 10% de remplissage avec un système de détection de flamme.

V - II - 2 Rappel de notions de cinétique

Dans le cas d'une hydrogénation concurrente entre deux cétones A et B, J.P LEPAGE (37) établit le schéma suivant :



Si l'on fait l'hypothèse d'un ordre 1 par rapport aux cétones - cas le plus fréquent - et d'un ordre zéro par rapport à l'hydrogène, on obtient la relation suivante :

$$\frac{dx_A}{dx_B} = \left(\frac{k_A}{k_B} \right) \cdot \left(\frac{x_A}{x_B} \right)$$

où x_a et x_b sont les concentrations instantanées des cétones, ce qui par intégration conduit à la relation suivante :

$$R_{A/B} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{\text{Ln}(A/x_A)}{\text{Ln}(B/x_B)} = \frac{\text{Ln}\left(\frac{1}{1-\alpha_A}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{1}{1-\alpha_B}\right)}$$

où α_A et α_B sont les taux de conversion des réactifs en compétition et A et B, les concentrations initiales en Ce A et Ce B. Ce paramètre $R_{A/B}$ sert de base à l'étude des hydrogénations concurrentes en mélange binaire et exprime la réactivité relative d'une cétone par rapport à l'autre.

V - II - 3 Résultats et discussion

Stabilité :

La figure V-4 rend compte de la mise en régime de l'unité pilote dans le cas des hydrogénations de la cyclohexanone (notée CH) et de la cyclopentanone (notée CP). Il faut environ 20 heures pour stabiliser les paramètres de réaction et obtenir un niveau de conversion fiable. De plus, après une

période d'activité de plus de 1000 heures, la conversion de la cyclopentanone passe de 62% à 51% à 373 K et 40 bars, ce qui représente une durée de vie et une résistance aux encrassement et empoisonnement tout à fait acceptables.

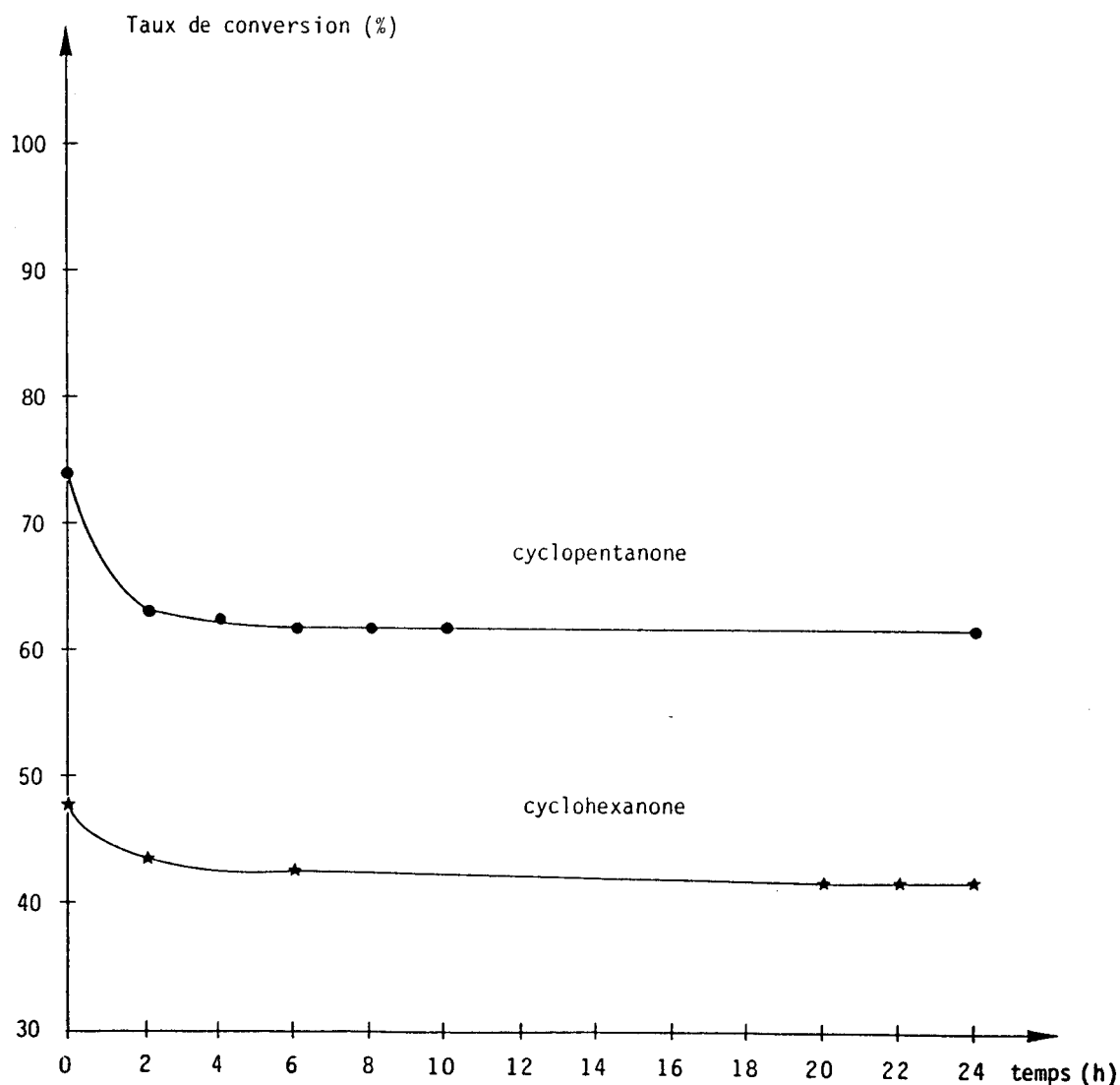


Figure V-4 : Stabilité de l'activité en fonction du temps.

Activité :

Pour toutes les réactions envisagées, le produit obtenu est l'alcool correspondant à la cétone introduite dans la charge.

Dès la température de 423 K et 40 bars, la conversion

de CH atteint 100% et 90% pour CP de sorte que l'on ne peut calculer $R_{CP/CH} = f\left(\text{Ln} \frac{1}{1-\alpha}\right)$ avec

$$\alpha = 1$$

Dans leur étude sur le chromite de cuivre HARSHAW, Jenck et Germain reportent les valeurs suivantes : $R_{CH/REF} = 1,30$ et $R_{CP/REF} = 1,47$ - ce qui donne par extrapolation $R_{CP/CH} = 1,13$ - à 458 K et 40 bars. Ces données prouvent que les auteurs n'ont pas atteint la conversion totale en CH ; notre catalyseur se révèle donc être plus actif à température moins élevée et pour une même pression.

Comparaison avec des catalyseurs connus

Pour la réaction d'hydrogénation du mélange cyclopentanone - cyclohexanone, le tableau V-5 donne la comparaison entre le catalyseur CeNi5 (série C) et un catalyseur commercial de type nickel de Raney et dopé à l'oxyde de magnésium. Pour une pression de 40 bars et à la température de 393 K, l'activité du nickel est 20 fois plus faible environ.

CATALYSEUR	TEMP. °C	PRESSION bars	X _{CP} %	X _{CH} %	Act.CP mmoles/h.g	Act.CH mmoles/h.g	R _{CP/CH}
MPS CHARGE : 16 g	120	40	53,4	83,8	2,32	3,12	0,42
CATALYSEUR COMMERCIAL AU Ni CHARGE : 29 g	120	40	4,8	6,8	0,115	0,14	0,69
	120	100	4,6	12,6	0,11	0,26	0,35
	150	100	6,5	16,5	0,155	0,34	0,37

Tableau V-5 : Comparaison du CeNi5 et d'un nickel de Raney.

L'étude de l'influence de la température sur le rapport de compétition CP/CH est reportée sur la figure V-6, et ceci pour deux catalyseurs : un chromite de cuivre HARSHAW et un $CeNi_5$ de la série C.

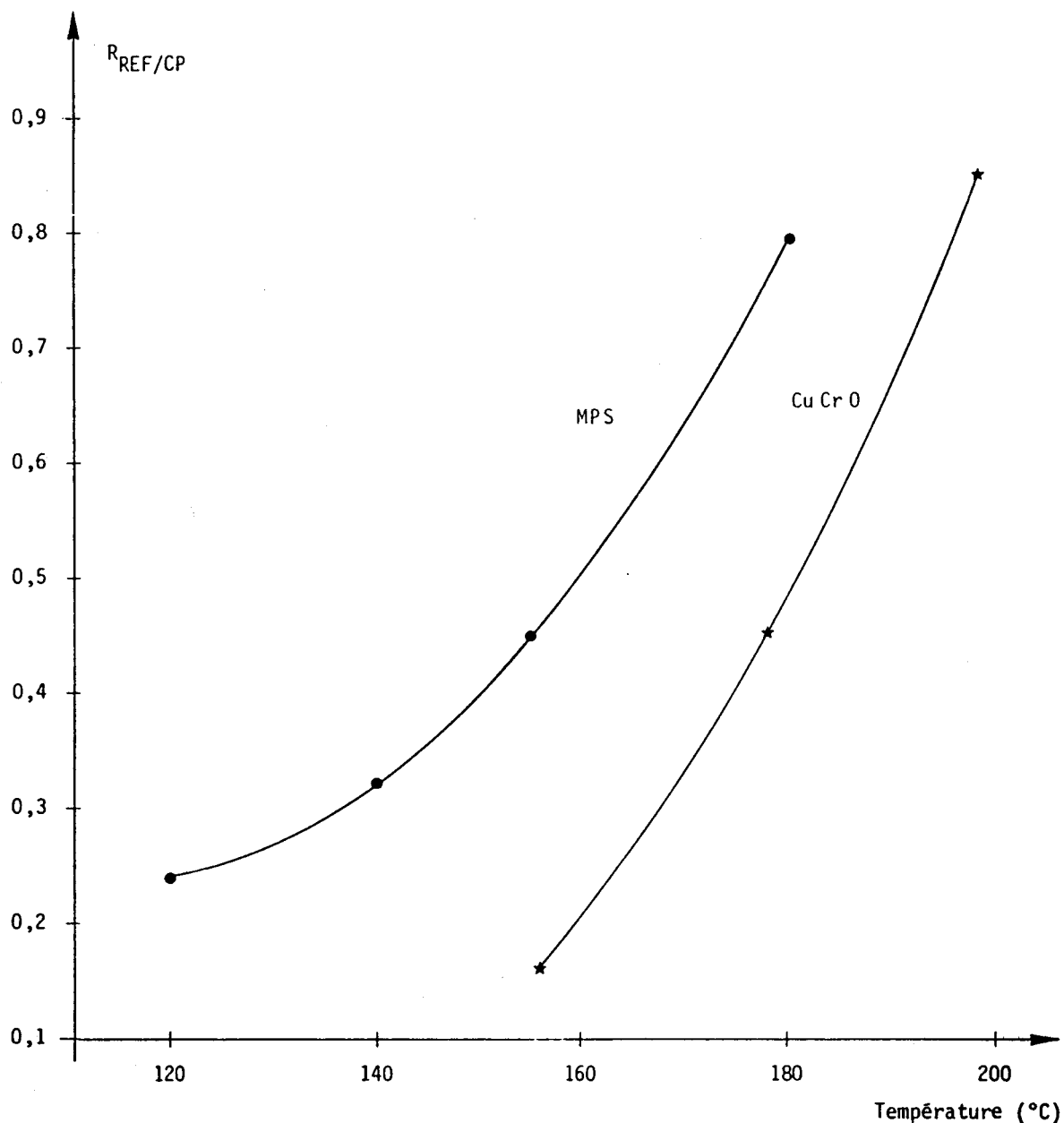


Figure V-6 : Comparaison du $CeNi_5$ avec un chromite de cuivre dans l'hydrogénation compétitive de deux molécules.

Sachant que l'hydrogénation des cétones cycliques est plus facile que celle des cétones linéaires (67, 68), il est

intéressant d'obtenir le rapport $R_{REF/CP}$ le plus proche de l'unité de façon à favoriser l'hydrogénation la plus difficile. Le catalyseur $CeNi_5$ permet d'approcher des rapports de compétition proches de 1 pour des températures plus faibles que celles nécessaires au $CuCrO$: il est donc en ce sens plus "sélectif" en hydrogénation des cétones cycliques, que le catalyseur HARSHAW, pour une même température.

Ordre par rapport à l'hydrogène

Jenck et Germain obtiennent un ordre de - 0,5 par rapport à l'hydrogène (67, 68), ce qui limite le domaine des pressions utilisables si l'on veut maintenir un niveau de conversion convenable. Ceci est un inconvénient majeur si l'on désire coupler l'hydrogénation à une autre réaction mise en oeuvre à plus haute pression, comme c'est le cas dans la plupart des procédés d'hydrotraitement.

Pour le catalyseur $CeNi_5$ (série C), l'ordre est nul à faible température et au maximum égal à 0,30 à 393 K ; ces valeurs sont très favorables, permettant de jouer sur la sélectivité du catalyseur en faisant varier le paramètre pression sans perdre en activité.

Conclusion

Notre catalyseur présente de nombreux avantages vis à vis des chromites de cuivre et nickel de Raney. Il est beaucoup plus actif, présente un ordre proche de zéro par rapport à l'hydrogène et faisant varier les paramètres pression et température, la gamme de sélectivité - variation du rapport de compétition - est large. Sa stabilité dans le temps et sa résistance à l'encrassement en font un solide d'avenir dans ce type d'hydrogénation.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales et catalytiques d'une classe de catalyseurs - appelés oxhydrures - synthétisés par différentes méthodes de préparation. La formule stoéchiométrique de ces solides est $TRNi_xO_y$, où TR représente des terres rares.

La comparaison des méthodes de préparations des séries A, B, C et D a permis de mettre en évidence la supériorité de la série C et de justifier le choix du nickel, comme métal de transition, et du cérium, comme terre rare, d'un point de vue activité catalytique en hydrogénation du benzène et réservoir d'hydrogène. Ces catalyseurs sont très actifs en hydrogénation des diènes et des aromatiques à pression atmosphérique, mais peu sélectifs.

Au sein de la série C, une corrélation entre les capacités de stockage en hydrogène et les activités en hydrogénation du benzène permet de modéliser deux familles de solides, dont la limite est définie par leur pourcentage de nickel.

Lorsque la teneur en nickel est faible ($Ni/Ce < 1$), on observe la création d'une solution solide, composée d'ions Ni^{2+} - en position de substitution ou intersticielle - insérés dans le réseau de l'oxyde de cérium. Un traitement réducteur modifie la solution solide, avec apparition d'ions Ce^{3+} et la persistance des ions Ni^{2+} . L'interaction Ni-Ce à ces degrés d'oxydation, permet la création de sites intervenant dans le stockage et la restitution de l'hydrogène contenu dans les solides.

Pour des pourcentages Ni/Ce supérieurs ou égaux à 1, la solution solide est toujours présente mais coexiste avec un nickel de type NiO.

Ces deux types de nickel sont à l'origine de deux types de sites qui présentent des comportements catalytiques différents.

Des tests haute pression en pilote semi-industriel, notamment en hydrogénation du naphthalène et de la pyridine, en présence de soufre, ont permis de confirmer l'existence de ces deux sites, la solution solide au catalyseur conférant un caractère thiorésistant.

L'hydrogénation de cétones conduit uniquement à l'alcool correspondant : le catalyseur est donc peu sélectif, mais permet l'obtention de certains alcools (comme l'alcool pinacologique par exemple), servant d'intermédiaires dans l'industrie des aromatiques et des parfums.

Les perspectives d'utilisation de ce catalyseur sont variées.

Les applications dans le domaine de l'hydrogénation ne sont plus à démontrer, cependant que la sélectivité est à améliorer. On peut envisager d'associer à la solution solide un métal, moins actif et plus sélectif, comme le cuivre : ce système catalytique serait tout à fait approprié à une hydrogénation partielle, de façon à limiter le taux de saturés dans les naphtas.

Le caractère thiorésistant de la solution solide peut être valorisée dans les procédés d'hydrotraitement, sur des charges pétrolières contenant du soufre et la présence d'un réservoir d'hydrogène permet la mise en oeuvre de pressions d'hydrogène faibles (30-40 bars) en regard des pressions appliquées actuellement. Le chapitre V démontre que dans sa forme actuelle, le catalyseur est, en présence de soufre, meilleur qu'un nickel de Raney mais n'atteint pas les performances d'un catalyseur classique d'hydrotraitement, à savoir NiMo/Al₂O₃.

La mise en forme du catalyseur est délicate et le pastillage direct de la poudre n'est pas satisfaisant : en effet, lors de la réduction, le départ des molécules d'eau modifie considérablement la texture et la résistance physique de ces solides, ne permettant plus un contact satisfaisant entre les réactifs et le catalyseur. De ce fait, un essai de

mise en forme en ajoutant un liant aluminique, a été réalisé au laboratoire de Recherche appliquée de BP FRANCE à Dunkerque. Les pastilles obtenues résistent mieux au traitement réducteur, mais l'alumine n'est pas un support inerte vis à vis du nickel et des terres rares et le type d'interaction crée un nouveau système catalytique dont les caractéristiques diffèrent de celles du système initial.

Il est préférable de s'orienter vers un autre type de support, plus inerte en regard des terres rares et qui permette une mise en forme plus aisée du catalyseur, en vue d'une exploitation industrielle.

En conclusion, la modélisation a permis d'isoler la phase active des catalyseurs à base de nickel et de terres rares et le travail restant à accomplir, réside maintenant dans l'adaptation de cette phase à différents systèmes catalytiques en vue d'applications riches et variées.

ANNEXES EXPERIMENTALES

ANNEXE I

LES REACTIONS CATALYTIQUES

Les tests catalytiques et les dosages des réservoirs d'hydrogène sont effectués dans un microréacteur sous flux, à la pression atmosphérique (figure I-1). Le montage, les réactifs et l'analyse des produits sont identiques pour les deux types de réaction (hydrogénation du benzène et réservoir d'hydrogène), seuls les schémas réactionnels sont différents.

a) Le microréacteur

Réalisé en verre, il contient les grains de catalyseur, non tassés, au dessus d'une plaque frittée qui augmente la turbulence du flux gazeux.

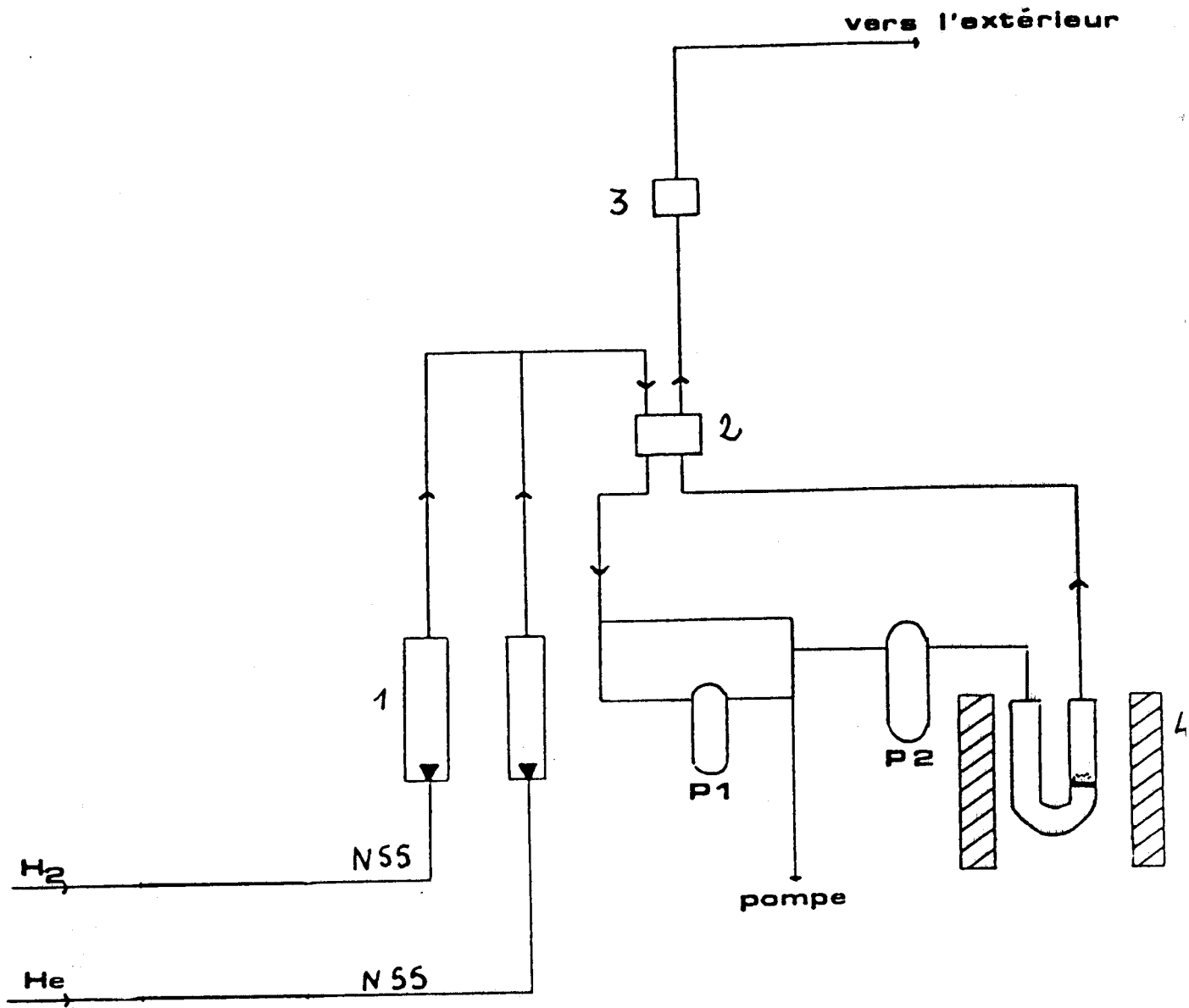
b) L'introduction de l'hydrocarbure

Le piège à injection (P_1), constitué d'un tube en U, peut être isolé à l'aide de vannes du reste du montage, sans interruption du flux gazeux sur le catalyseur. La pompe à vide primaire, permet d'y faire le vide. Il est alors plongé dans l'azote liquide afin de maintenir l'hydrocarbure sous forme solide. Une fois l'hydrocarbure piégé, la circulation des gaz est rétablie dans toute l'installation. On peut admettre l'hydrocarbure dans le circuit en réchauffant le piège P_1 en remplaçant l'azote liquide par de l'eau à température ambiante. Un second piège (P_2), identique au premier, est plongé dans un mélange réfrigérant (alcool-azote liquide) qui permet de fixer la pression d'hydrocarbure et de la maintenir constante, effectuant ainsi une distillation à faible température.

c) La détection

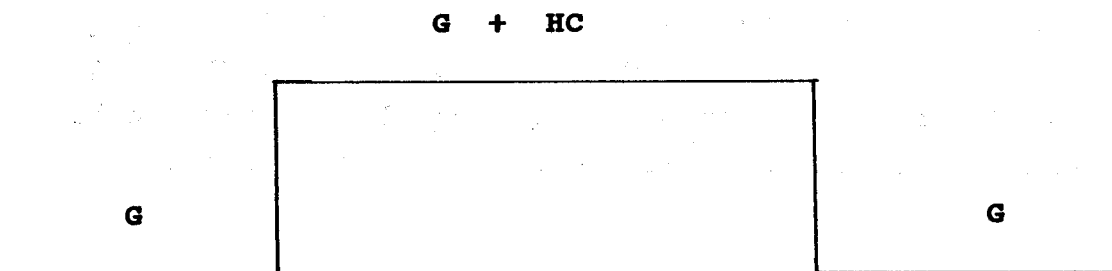
Un catharomètre, placé à la sortie du réacteur, permet de détecter le passage de l'hydrocarbure par variation de conductivité thermique.

Le signal obtenu, au niveau de l'enregistreur, est rectangulaire.



ROTAMETRES : 1
 CATHAROMETRE : 2
 MICROREACTEUR : 3
 ECHANTILLONNAGE : 4

Figure I-1 : Montage du microréacteur.



G : gaz vecteur (hydrogène ou hélium)

HC : hydrocarbure

La hauteur du palier est proportionnelle à la pression d'hydrocarbure, la surface à la quantité d'hydrocarbure et la longueur inversement proportionnelle au débit de gaz vecteur.

Ce palier permet, non seulement le contrôle et la correction de la pression d'hydrocarbure, mais aussi d'enregistrer l'échelle du temps de réaction.

d) Le prélèvement des produits

Les produits formés au cours de la réaction catalytique sont prélevés à l'aide d'une seringue à gaz en vue d'une analyse chromatographique.

e) L'analyse des produits

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à "détection F.I.D" (VARIAN modèle 3700). La colonne utilisée est une colonne capillaire squalane (100 m, 0,2 mm) maintenue à 318 K. La température de l'injecteur est de 373 K, celle du détecteur de 473 K, le gaz vecteur étant de l'hélium.

f) Les produits utilisés

L'isoprène (méthyl-2 butadiène) est un produit FLUKA dont la pureté est supérieure à 99% et le benzène un produit MERCK avec une pureté supérieure à 99,9%.

Les gaz proviennent de la société Alphagaz. L'hydrogène et l'hélium sont purs à 99,9995% (référence N55), ce qui évite d'utiliser des systèmes tels que du platine sur zéolite pour piéger les traces d'oxygène contenues dans les gaz.

g) Expression des résultats

La composition du mélange à la sortie du réacteur est donné directement par les chromatogrammes. La surface d'un pic (S), représentatif d'une espèce i est proportionnelle à sa concentration, la conversion de i est :

$$\alpha_i = \frac{S_i}{\sum S_i}$$

La conversion des produits hydrogénés j est :

$$\alpha = \frac{\sum S_j}{\sum S_i}$$

La position en produits hydrogénés j_1 est :

$$S = \frac{S_{j_1}}{\sum S_j}$$

g - 1 Hydrogénation du benzène

Description du schéma réactionnel

La séquence expérimentale relative à l'hydrogénation du benzène est décrite sur la figure I-2.

Le solide à tester est préalablement réduit à 573 K sous hydrogène pendant 12 heures, puis maintenu à la température réactionnelle. On introduit ensuite l'hydrocarbure dans la ligne de flux et on peut suivre l'évolution de l'activité en effectuant des prélèvements réguliers dans le temps.

Une des grandeurs caractéristiques d'une réaction catalytique est l'activité.

L'activité (A) d'un catalyseur est définie comme étant le nombre de moles de réactif converti par unité de temps et par unité de masse de catalyseur (m). Si v est la vitesse d'hydrogénation, on a les relations :

$$A = \frac{v}{m}$$

$$v = \frac{\alpha}{100} * \frac{d_{H_2}}{P_{H_2}} * \frac{P_{HC}}{V_M}$$

avec :

d_{H_2} : débit d'hydrogène

P_{H_2} : pression d'hydrogène

P_{HC} : pression d'hydrocarbure

V_M : volume molaire à 1 atm et 293 K

Le débit d'hydrogène étant fixé, la vitesse d'hydrogénation est proportionnelle à αP_{HC} : $v = K \cdot \alpha \cdot P_{HC}$, où K est une constante. Pour une même masse de catalyseur, l'activité est également proportionnelle à αP_{HC}

g - 2 Dosage de réservoir d'hydrogène

Description du schéma réactionnel

La séquence expérimentale effectuée pour le dosage des espèces hydrogène contenues dans les oxyhydrures est résumée par la figure I-3.

Comme pour toute expérience, le catalyseur est réduit à 573 K, puis après une stabilisation thermique à 298 K, le

Température du réacteur en °K

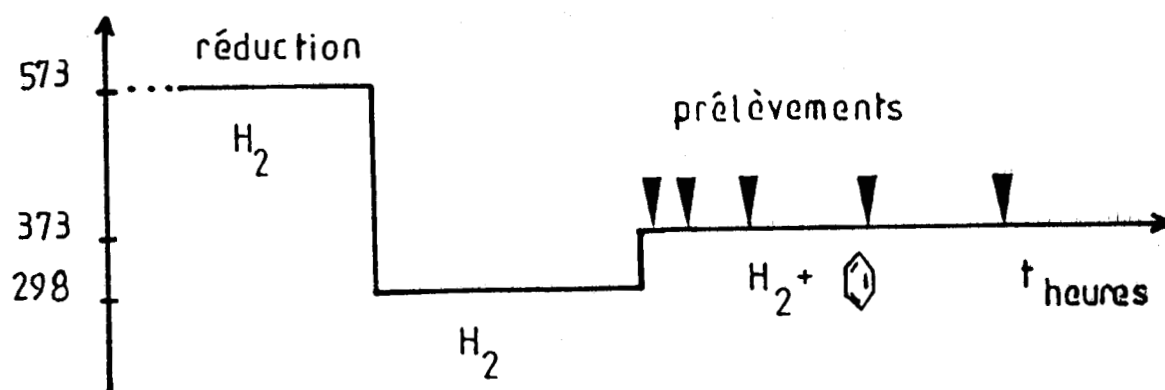


Figure I-2 : Descriptif du schéma réactionnel de l'hydrogénation du benzène.

Température du réacteur en °K

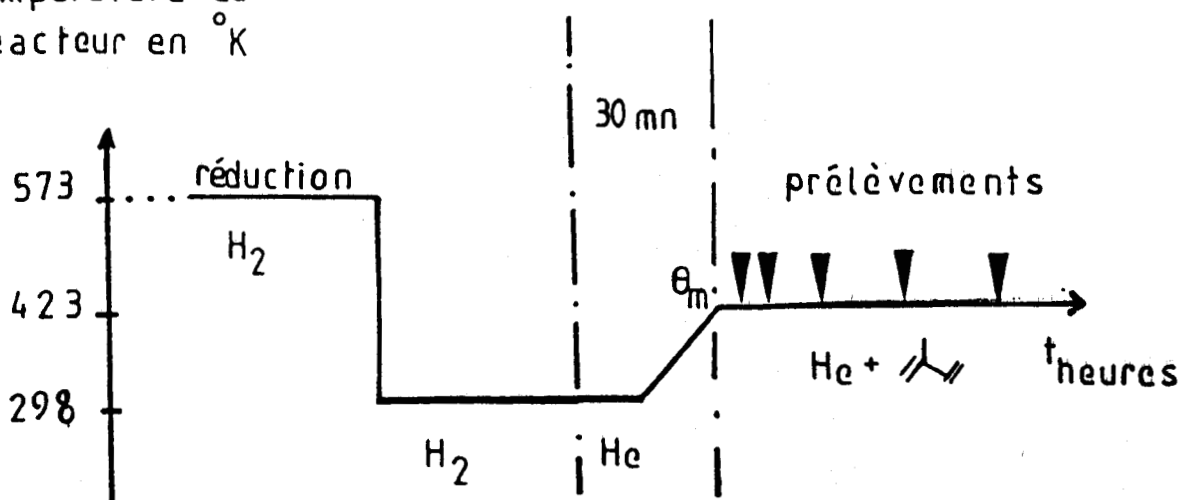


Figure I-3 : Descriptif du schéma réactionnel de dosage de l'hydrogène contenu dans les solides.

circuit est purgé à cette température pendant un quart d'heure. Dans ces conditions, le signal du catharomètre inséré dans la ligne de flux est stabilisé et la concentration en hydrogène résiduel est inférieure à 0,5%. La montée en température nécessite un quart d'heure, par conséquent le temps durant lequel le catalyseur est uniquement sous flux d'hélium est d'une demi-heure.

La réaction de consommation de l'hydrogène contenu dans le solide, consiste à laisser le catalyseur sous flux d'un mélange hélium-isoprène à 423 K. La figure I-4 montre l'évolution de l'activité en hydrogénation de l'isoprène (noté HY') en fonction du temps passé sous flux hélium-hydrocarbure et on désigne par t_c , le temps de consommation totale des espèces hydrogène.

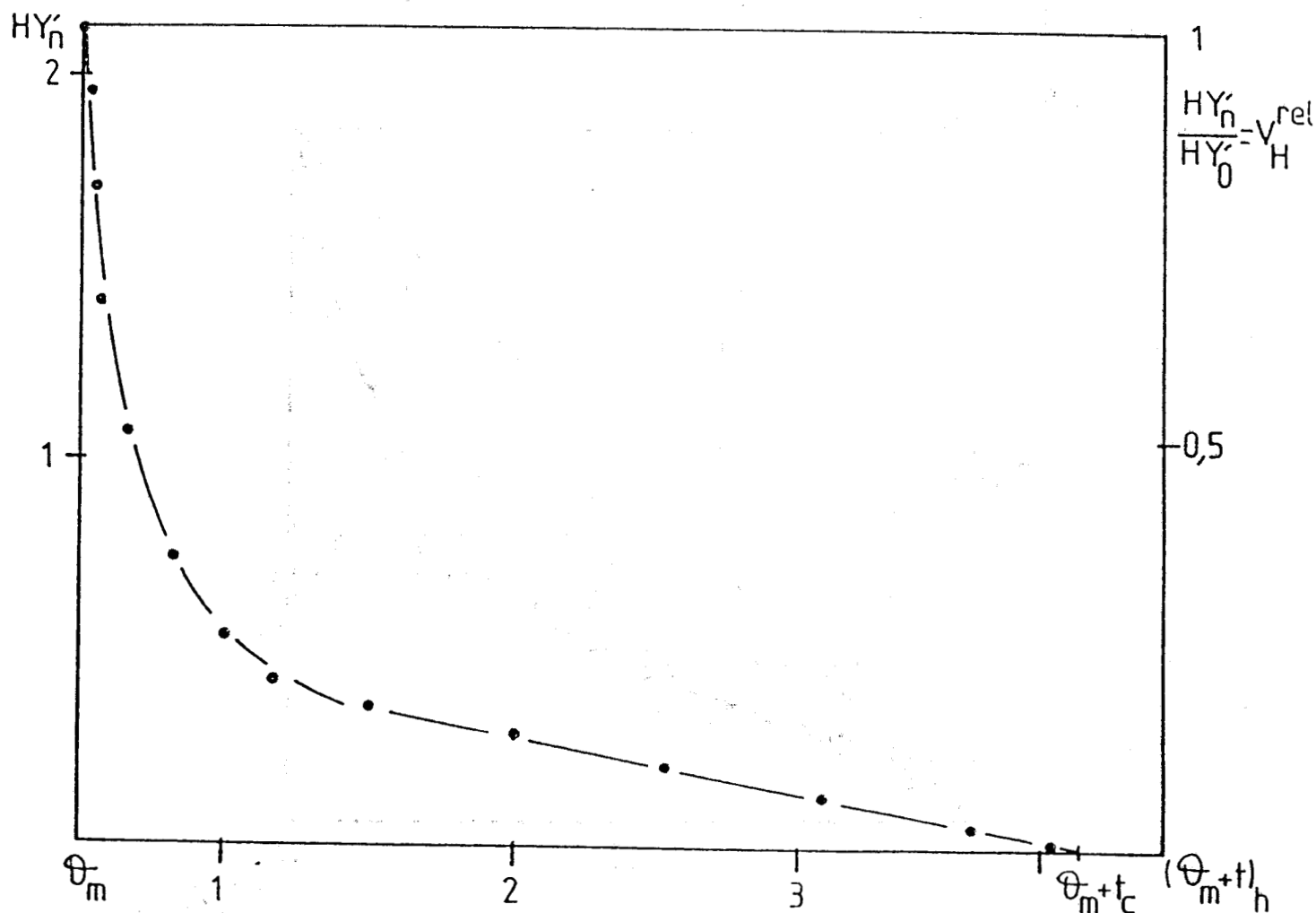


Figure I-4 : Evolution de la vitesse relative de consommation de l'hydrogène contenu dans les solides en fonction du temps.

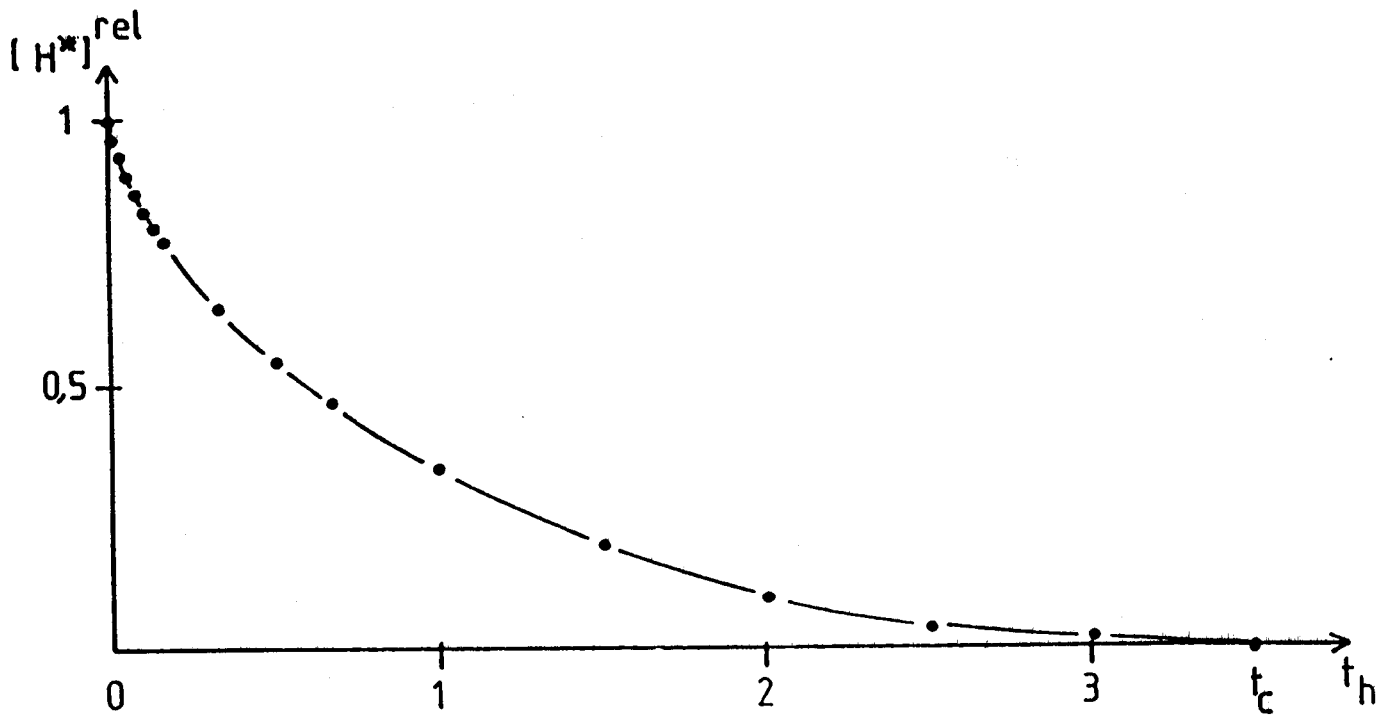


Figure I-5 : Vitesse relative de consommation des espèces hydrogène en fonction du contenu relatif du réservoir.

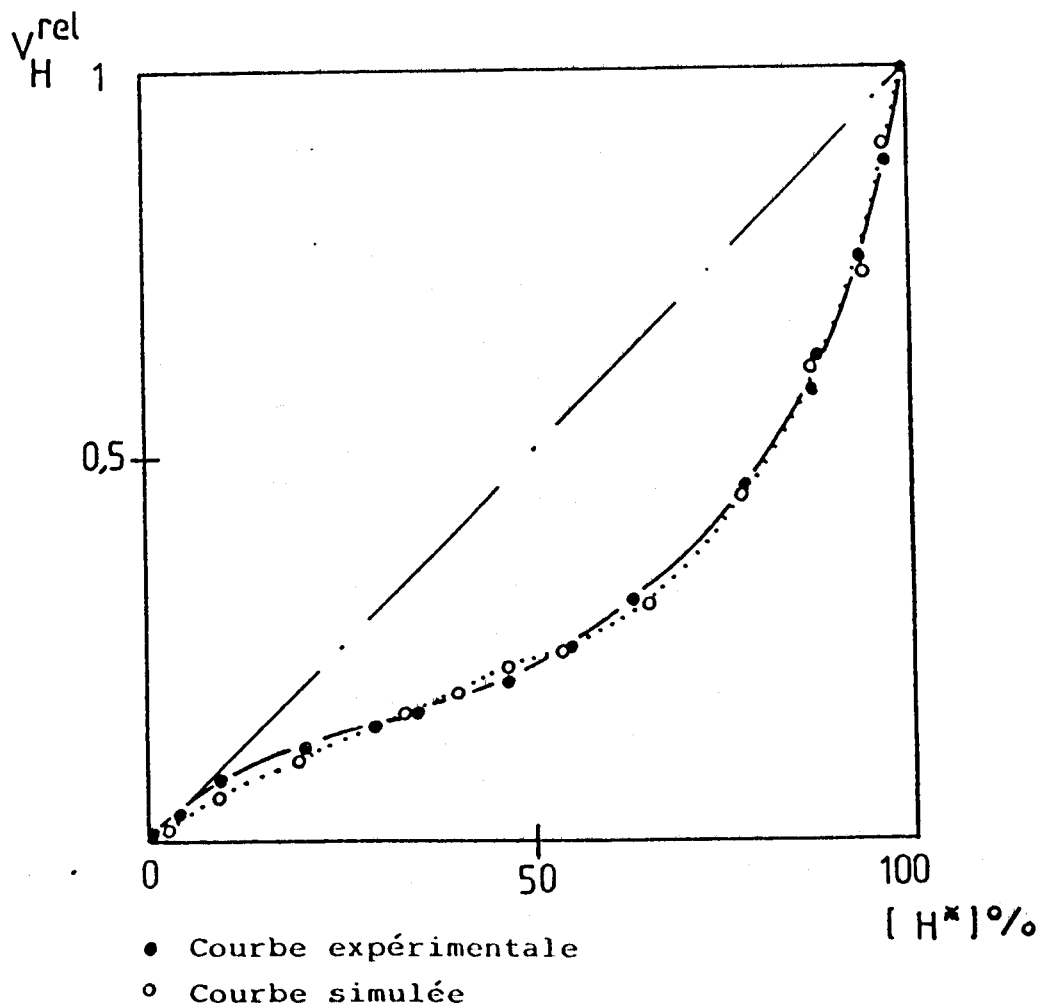


Figure I-6 : Vitesse relative en hydrogénation de l'isoprène en fonction du contenu relatif en hydrogène.

Si le rapport HY'_N/HY'_0 (où HY'_0 et HY'_N sont respectivement l'activité d'hydrogénation initiale extrapolée au temps zéro et celle à un temps t), donne une valeur de la vitesse relative de disparition de l'hydrogène inséré, VH_{rel} , l'intégrale entre θ et $\theta_m + t_c$ de la courbe qui en résulte est proportionnelle au nombre total de molécules hydrogénées. A chaque instant T , ($\theta_m < T < \theta_m + t_c$), la concentration résiduelle du réservoir peut être alors estimée en intégrant cette courbe entre T et $\theta_m + t_c$. La variation en fonction de t de cette concentration est représentée sur la figure I-5.

Il est alors possible d'étudier la variation de la vitesse d'hydrogénation relative VH_{rel} en fonction de la concentration en espèces H. La courbe expérimentale obtenue (figure I-6) n'est pas linéaire : la cinétique est complexe et semble faire intervenir plusieurs réactions.

Calculs relatifs au réservoir

Nous pouvons connaître à chaque instant la quantité d'hydrogène H^* consommable : QH^* en intégrant la courbe de consommation par l'isoprène, représentant la vitesse de disparition de l'espèce H^* de surface en fonction du temps ; cette courbe est représentée figure I-6.

$$QH^* = n_{HC} \times \alpha_m \times 2 \times 1/m \text{ moles } H^*/g$$

n_{HC} = nombre de molécules d'hydrocarbures qui ont été hydrogénés

m = masse de catalyseur en g

α_m = conversion en produits hydrogénés

$$QH^* = d_T \times \frac{P_{HC}}{P_T} \times \frac{1}{22400} \times t_c \times \alpha_m \times \frac{1}{m} \text{ moles } H./g$$

d_T = débit total en $cm^3/mn.$

P_T = pression totale : 760 torrs.

P_{HC} = pression d'hydrocarbure en torr.

t_c = temps de la consommation totale en mn.

ANNEXE II

THERMOGRAVIMETRIE

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la masse d'une substance participant à une réaction, en fonction de l'atmosphère environnante, de la température et du temps.

a) Le montage

Le montage utilisé est schématisé sur la figure II-1.

Il comporte un système d'introduction et de purification des gaz et une partie mesure constituée d'une électrobalance SARTORIUS type 4102, symétrique, dont la sensibilité est de $0,1 \mu\text{g}$ pour une prise d'échantillon de 100 mg.

Les gaz utilisés provenant de l'air liquide, sont très purs : grade N45 pour l'oxygène et qualité U pour l'hydrogène, l'hélium et l'azote . L'hydrogène et l'hélium sont purifiés de toutes traces d'oxygène grâce à un piège contenant 2% de platine sur tamis moléculaire 13 x et l'ensemble des gaz est desséché par passage dans plusieurs pièges à 193 K.

b) Mesure des aires B.E.T

Après chaque traitement, l'ensemble du circuit est balayé par l'hélium à un débit de 12 l/h. Lorsque la masse est stable, on plonge les tubes contenant les deux nacelles, tare et échantillon, dans des dewars remplis d'azote liquide.

On admet successivement différents débits d'azote, dans l'hélium, et on suit l'évolution de la masse physisorbée à chaque pression partielle d'azote.

Les pressions partielles d'azote sont comprises entre $0,05\text{atm} < \frac{P}{P_0} < 0,3\text{atm}$ où P_0 est la tension de vapeur saturante de l'azote à 77 K soit 1 atm. Les aires spécifiques sont ensuite calculées suivant la théorie B.E.T.

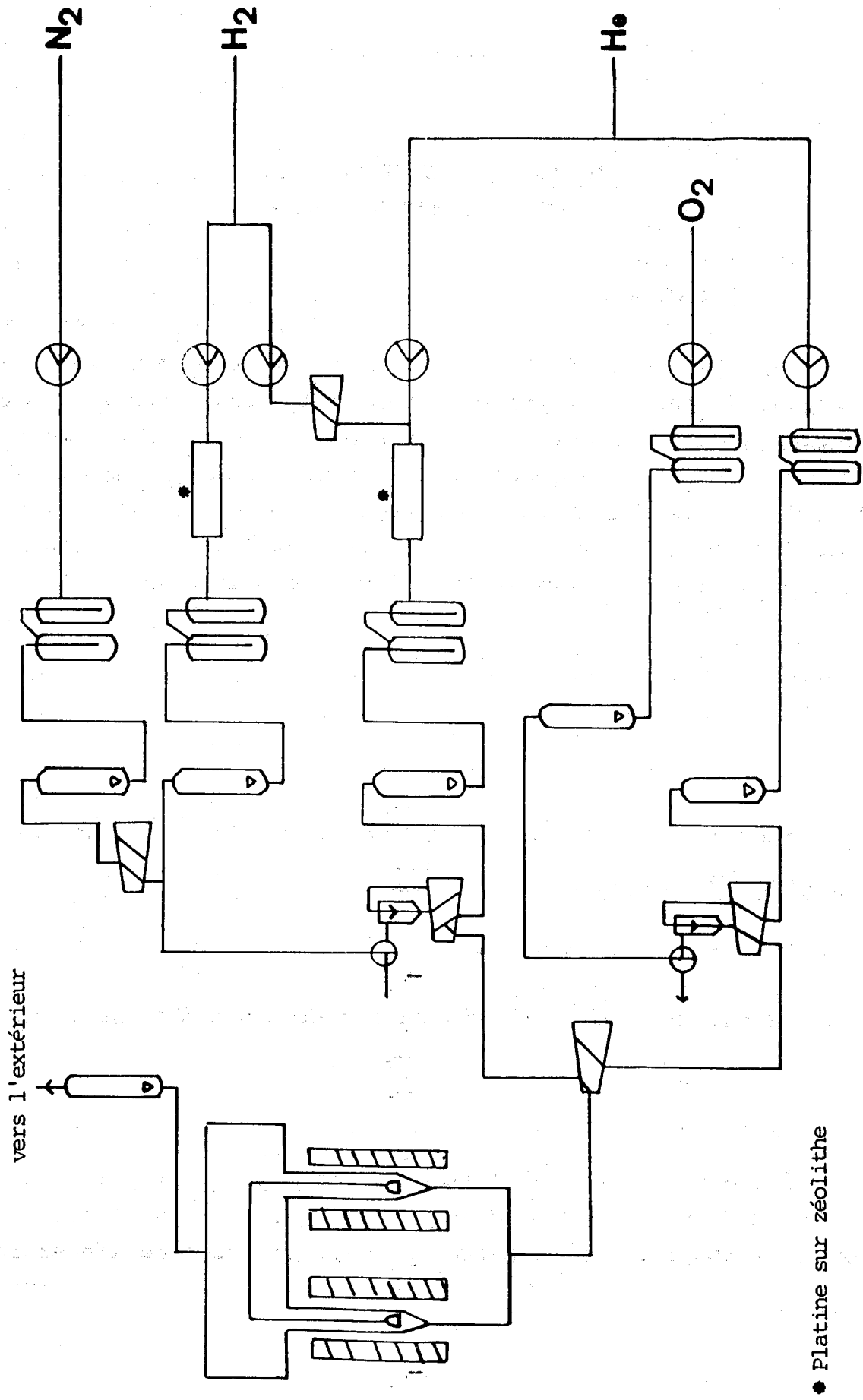


Figure II-1 : Montage de thermogravimétrie.

ANNEXE III

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS
INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

III-1 Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X consiste à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis par un matériau irradié par un faisceau de rayons X monoénergétiques. Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron (E_C) et l'énergie de liaison du niveau dont il provient (E_I) qui s'écrit en première approximation :

$$E_{c_i} = h\nu - E_{l_i}$$

(1)

E_{c_i} : énergie cinétique des électrons provenant du niveau i
d'un élément donné

$h\nu$: énergie d'un photon X incident

E_{l_i} : énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément
considéré.

L'énergie de recul de l'atome étant négligeable, la grandeur mesurée dans ce type d'analyse, est l'énergie cinétique des électrons émis. Elle permet la détermination de l'énergie de liaison. Cette énergie dépend de l'environnement chimique et de la structure des composés étudiés.

III-2 Analyse XPS

III-2-A Analyse qualitative

La relation (1) montre qu'il est possible d'exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ (seuil photo-électrique). En utilisant des photons X d'énergie suffisante ($K\alpha$ Al = 1486,6 eV), on peut atteindre, outre les électrons de valence, certains niveaux électroniques de coeur dont les valeurs sont caractéristiques d'un élément donné. La spectroscopie XPS permet donc l'analyse de tous les éléments (sauf H et He).

Les raies observées sur un spectre photo-électrique peuvent avoir une origine différente, (processus Auger).

On observe des pics principaux correspondant à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être des singulets "vrais" ou multiplets non résolus (O_{1s} , C_{1s}) ou doublets parfois accompagnés de pics satellites situés vers les hautes énergies de liaison par rapport au pic principal.

Il existe également des pics issus du processus Auger ayant une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Enfin, chaque pic intense est accompagné d'un bruit de fond continu croissant représentant les électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique dans des chocs inélastiques lors de la traversée du solide.

III-2-B Déplacement chimique

La spectroscopie XPS permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure, l'environnement chimique immédiat des éléments, par l'influence de ces paramètres sur les énergies de liaison des niveaux électroniques des atomes. En effet, il en résulte des déplacements de quelques électrons volts pour la mesure des énergies de liaison. Il est donc possible de distinguer, par exemple, le métal de son oxyde.

L'identification se fait 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.

III-2-C Détermination de l'énergie de liaison

La relation (1), reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison, doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp} :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_{sp}$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau ; dans le cas d'un échantillon conducteur, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent 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. Dans la plupart des cas et dans la mesure où l'échantillon ne contient pas lui-même du carbone, nous utilisons comme référence le carbone de contamination : pic C_{1s} à 285 eV.

Lorsque l'échantillon contient beaucoup de cérium, ($CeNi_{0,05}$, $CeNi_{0,2}$, $CeNi_{0,5}$ et Ni/CeO_2), le pic du C_{1s} interfère avec le pic Ce_{4s} et la valeur de l'énergie cinétique du pic C_{1s} n'est pas assez bien déterminée pour servir de

référence interne à l'échantillon. Pour ces solides, la référence retenue est un pic du niveau $3d_{5/2}$ du cérium, qui a une énergie de liaison de 917,3 eV.

Nous pouvons ainsi calculer l'énergie de liaison d'un élément A du solide : $E_1(A)$ à partir des énergies cinétiques mesurées pour le niveau considéré de A : $E_C(A)$ et pour le niveau C_{1s} : $E_C(C_{1s})$ par exemple ; nous obtenons la relation suivante :

$$E_1(A) = E_C(C_{1s}) + 285 - E_C(A)$$

III-2-D Intensité - Analyse semi-quantitative

L'intensité d'un signal XPS dépend non seulement de la concentration d'un élément déterminé, mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, et elle s'écrit :

$$I = F.N.\sigma.\lambda.T.\left(1 - e^{\left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta}\right)}\right)$$

avec :

F : flux de photons incidents

N : nombre d'atomes par unité de volume de l'élément

σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

λ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement du photoélectron

T : facteur de transmission du spectromètre

Z : profondeur analysée

θ : angle d'émission de photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

Pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient

:

$$I_{\infty} = F \cdot \sigma \cdot N \cdot T \cdot \lambda$$

(2)

et permet de déterminer la concentration d'un élément à partir de l'intensité du pic de l'un de ses niveaux électroniques. Cependant, il est difficile d'évaluer les facteurs T et F dans l'absolu, néanmoins, F est supposé constant dans toute la matière. On se sert donc de rapports d'intensité entre les réponses de deux niveaux de deux éléments A et B du matériau qui permettront d'évaluer des migrations d'espèces ou des modifications de structure à la surface des échantillons.

D'après la formule (2), le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A et j de l'élément B s'écrit :

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \frac{T_{A_i}}{T_{B_j}} \cdot \frac{\lambda_{A_i}}{\lambda_{B_j}} \cdot \frac{F}{F}$$

(3)

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique ($T = a E_c$) et λ dépend de E_c selon une relation empirique de la forme :

$$\lambda = b E_c^{\alpha} \text{ avec } 0,5 < \alpha < 0,8$$

La relation (3) devient alors :

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1+\alpha}$$

Pour les valeurs des sections efficaces dépendant de l'énergie d'extraction et du niveau électronique, on utilise généralement les calculs théoriques de SCOFIELD (1).

III-3 Appareillage

Les échantillons devant subir un traitement thermique ont été étudiés avec un spectromètre du type "LEYBOLD-HERAUS" LHS 10, les autres, étudiés avec un spectromètre du type KRATOS AEI ES 200 B, pour ces deux appareils les principales composantes sont (figure III-1) :

III-3-A La source

Les sources de rayons X excitatrices utilisées peuvent être de deux types : la raie $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV ou la raie $K\alpha_{1,2}$ du magnésium d'énergie égale à 1253,0 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 de rayons X est de 300 watts environ et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45° pour le KRATOS ET 90° pour le LEYBOLD

III-3-B L'analyseur

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il

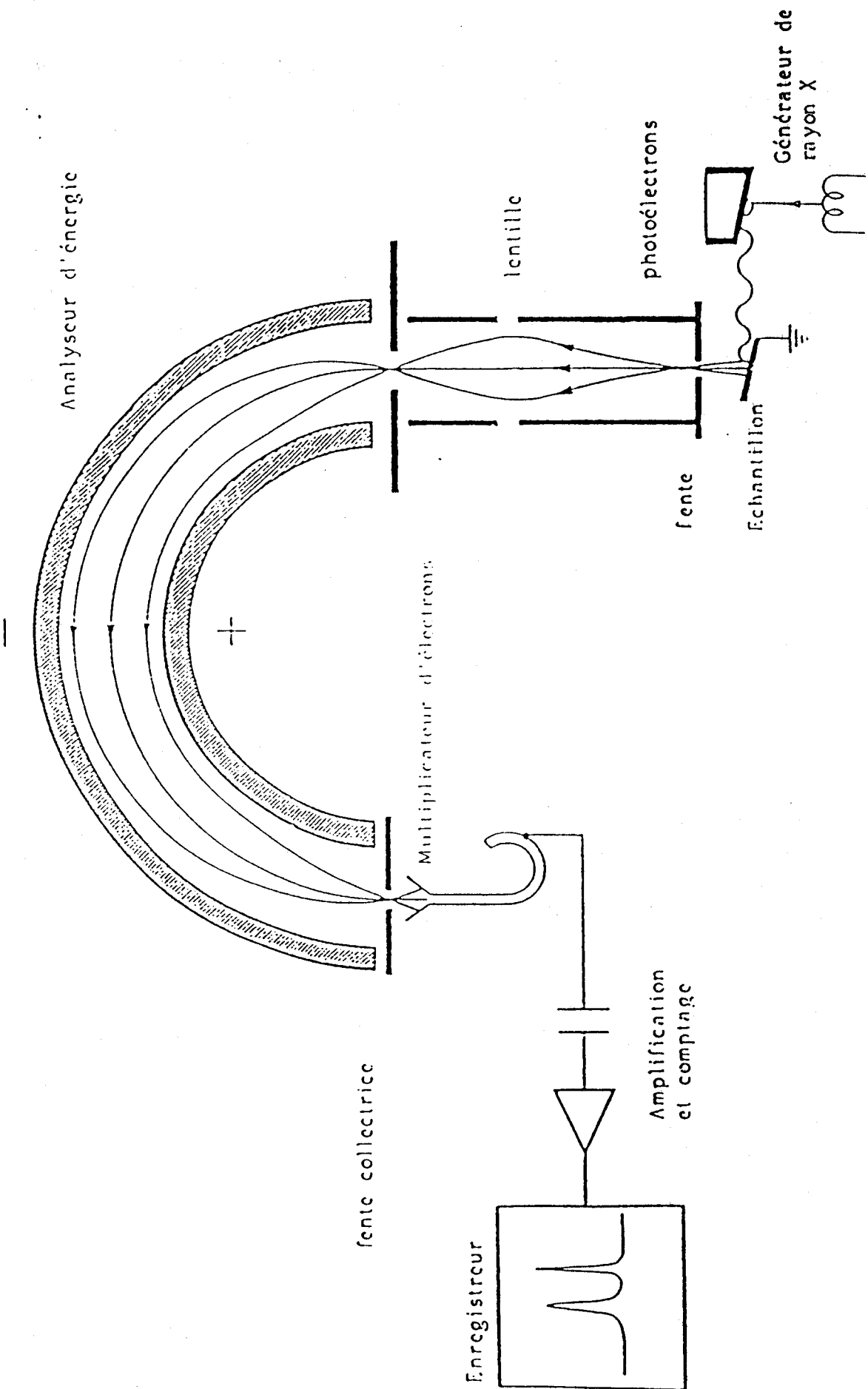


Figure III-1 : Schéma d'un spectromètre de photoélectrons.

est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel V . Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

III-3-C La détection et l'acquisition

La détection de signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés. Nous disposons de deux modes d'enregistrement :

- mode analogique : enregistrement sur une table traçante X-Y. Nous utilisons ce mode lorsqu'il s'agit d'espèces d'intensités relativement bonnes et de spectres bien résolus, et aussi pour visualiser rapidement la composition chimique d'un matériau.

- mode numérique : enregistrement avec microprocesseur. Nous utilisons ce second mode quand les signaux doivent être traités numériquement (accumulation, lissage, décomposition ...). Chaque zone d'énergie, caractéristique du matériau, est balayée l'une après l'autre et stockée en mémoire et est ensuite reproduite sur une table traçante en fin d'acquisition.

III-3-D 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^{-8} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

III-3-E Traitement des échantillons

Seul le spectromètre Leybold est équipé d'une chambre de préparation qui permet de réaliser des traitements thermi-

ques in situ, sous flux d'un mélange hydrogène-air pour les réductions, ou d'air synthétique pur pour les oxydations.

III-6- Mise en oeuvre de l'échantillon

Les précurseurs oxydes étudiés se présentent sous forme de poudre, la méthode utilisée pour les disposer sur le porte-échantillon consiste à presser la poudre sur un support en cuivre recouvert d'un métal mou tel que l'indium.

Lorsqu'un traitement thermique est nécessaire, on utilise un porte-échantillon en inox. Celui-ci est constitué d'une plaque dans laquelle a été pratiquée une cavité, de façon à créer un volume apte à recevoir une grande quantité de poudre. On évite ainsi les problèmes d'adhésion inhérent à l'oxyde de cérium et les perturbations occasionnées par le flux gazeux lorsque le volume de solide à analyser est trop faible.

ANNEXE IV**TESTS HAUTE PRESSION**

Ces tests ont été réalisés sur un pilote de la station semi-industrielle de la raffinerie BP FRANCE à Dunkerque.

Un schéma synoptique de l'installation est présenté sur la figure IV-1. L'unité est entièrement automatisée et contrôlée par ordinateur, avec lequel l'opérateur peut dialoguer. Le système de prélèvement est manuel et l'échantillonne peut donc être effectué à tout moment.

Un schéma de l'installation (figure IV-2) détaille les éléments constitutifs du pilote DH_{13} . Le réacteur fonctionne en lit fixe, est alimenté en continu en hydrogène gazeux et en réactif liquide ou gazeux par une rampe hélicoïdale qui assure une bonne homogénéisation et un préchauffage des réactifs. Une coupe du réacteur est présentée sur la figure IV-3.

Le système d'automatisation est basé sur l'utilisation de deux micro-ordinateurs communiquant entre eux. Une première console permet de visualiser le synopsis de l'unité en fonctionnement et dialogue avec l'opérateur, qui entre les niveaux de consigne de température, de pression, de débit dans le séparateur ainsi que la vitesse de chauffe. Le second ordinateur assure les acquisitions de données, les régulations et la gestion des alarmes. Les seuils d'alarme sont fixés par une valeur située autour de la consigne. Le déclenchement d'une alarme entraîne automatiquement l'arrêt immédiat de l'unité.

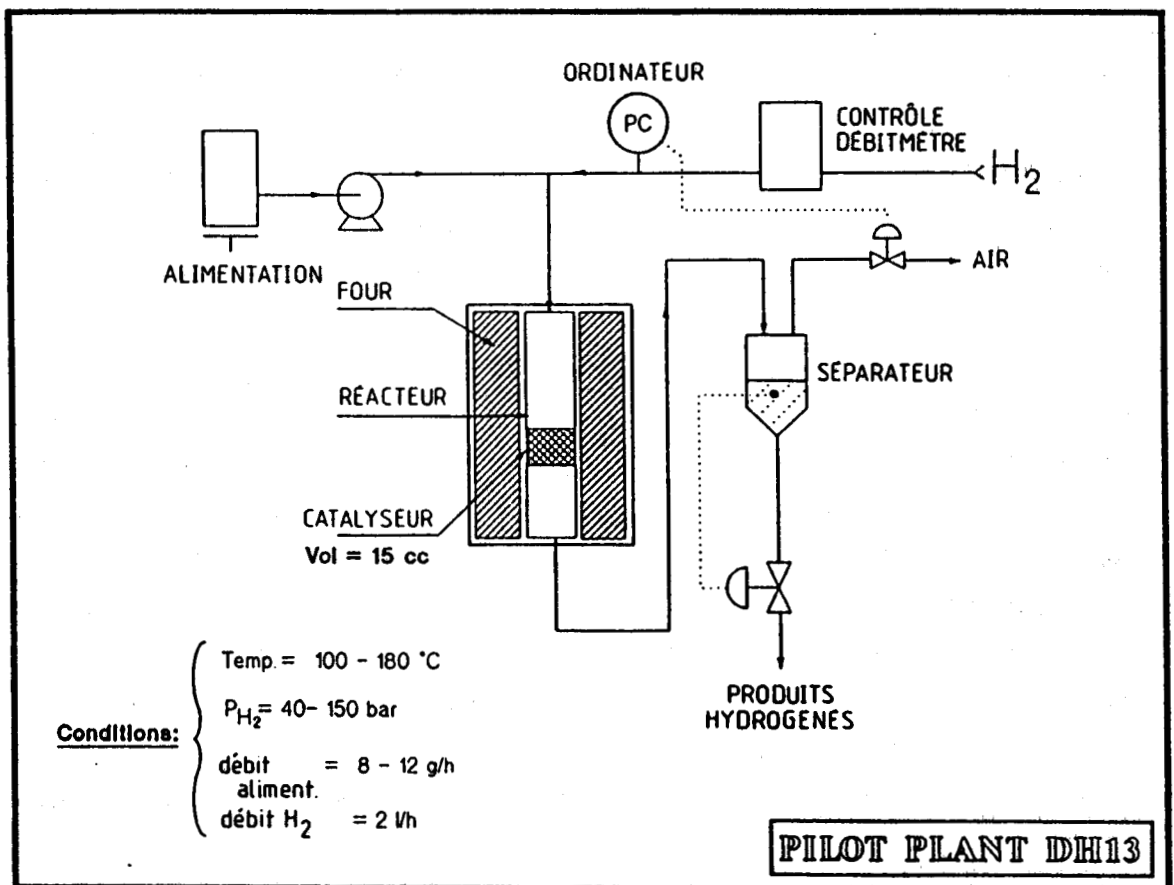
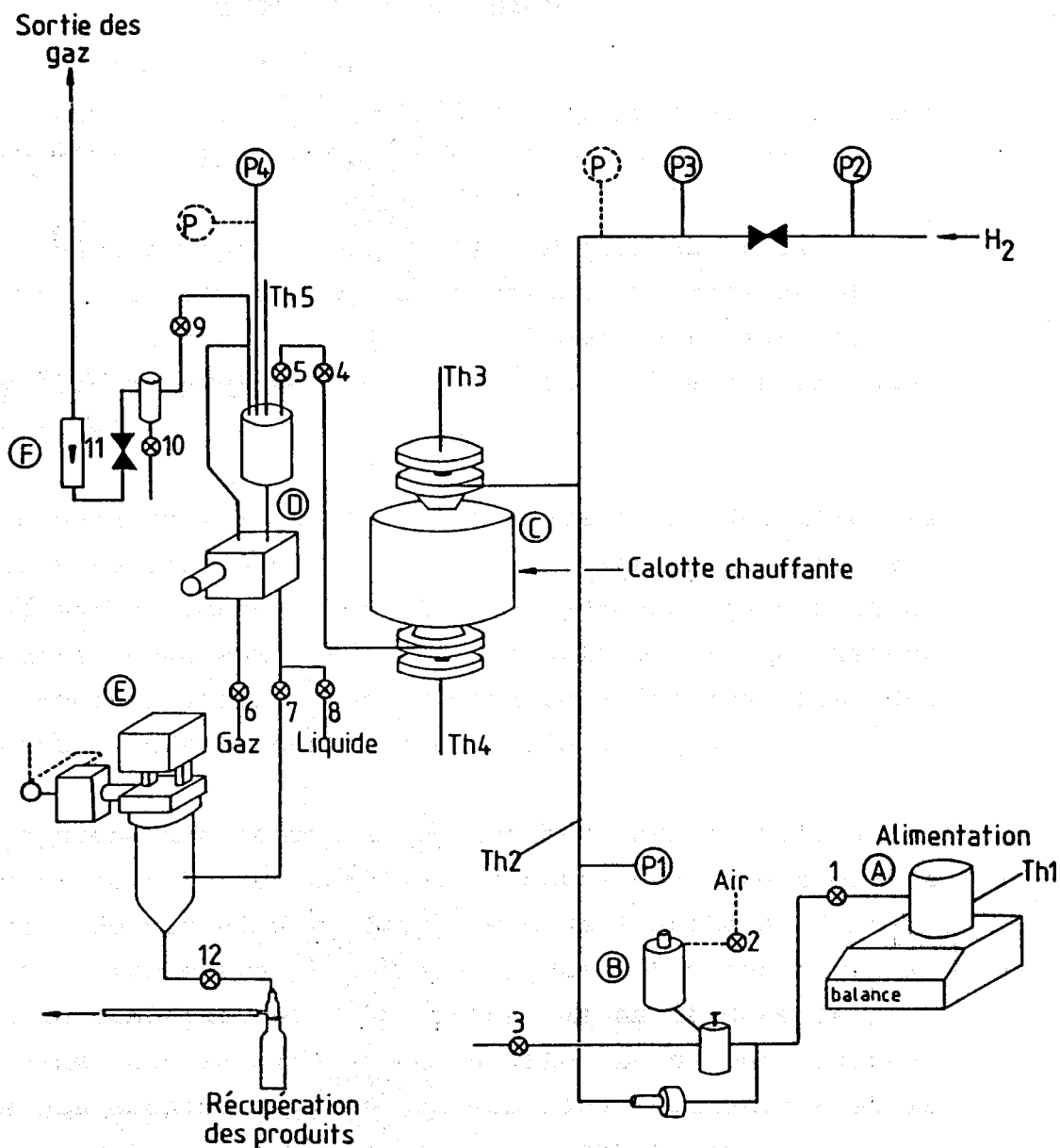


Figure IV-1 : Synoptique de l'installation.

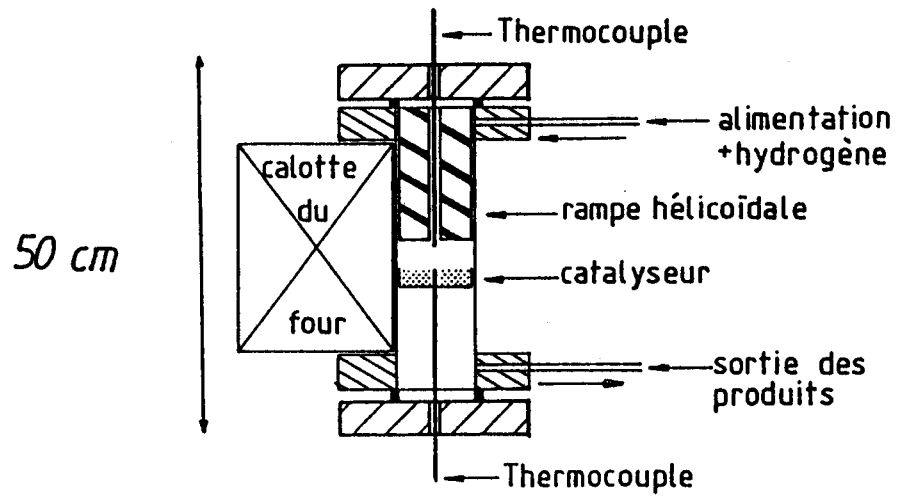


Éléments principaux:

- A - Bac d'alimentation
- B - Pompe d'alimentation
- C - Réacteur
- D - Séparateur
- E - Electro-vanne
- F - Rotamètre

- (P) Mesure de pression à lecture directe
- - - (P) Mesure de pression par l'automate
- Th Thermocouple
- ⊗ Robinet

Figure IV-2 : Éléments constitutifs de l'installation.



Remplissage du réacteur

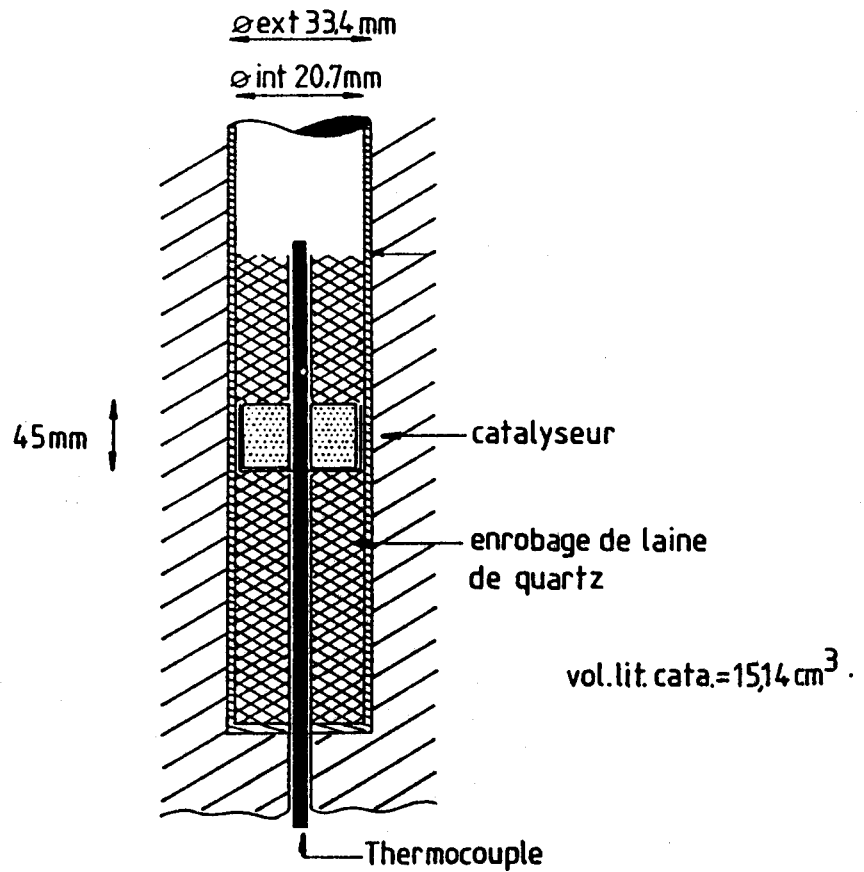


Figure IV-3 : Schémas détaillés du réacteur.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) B. TORCK et J.M. MACE
Revue de l'Institut Français du Pétrole, 43, N° 1, 53
(1988).
- (2) R.J PETERSON
Chemical Technology Review n°94
- (3) H.DIAZ, thèse (Strasbourg 1978)
- (4) H.DIAZ, J.P MARCQ, M.PINABIAU et Y.BARBAUX
Brevet Européen n°8508210
Rare earth oxhydrides and processes for their production
Société Française des Pétroles BP
- (5) M.PINABIAU, J.P BONNELLE et J.P MARCQ
Brevet n°8616279
Utilisation des oxhydrides de terres rares pour l'hydrogé-
nation des composés insaturés
- (6) Rare earth and actinide intermetallic as hydrogenation
catalysts
W.E. WALLACE
- (7) H. IMAMURA, Y. KATO, K. YAMADA et S. TSUCHIYA
Applied Catalysis 27, 243 (1986).
- (8) J.P MARCQ, Thèse (Louvain la Neuve 1983)
- (9) L. JALOWIECKI, Thèse (Lille 1984)
- (10) M.PINABIAU Thèse (Lille, 1987)
- (11) A.SHAMSI and W.E.WALLACE
Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev 22, 582 (1983)
- (12) P. COURTY et C. MARCILLY
Preparation of Catalysts edited by B. Delmon, P.A. Jacobs
et G. Poncelet, Elsevier Scientific Publishing Company,
Amsterdam, 119 (1976)
- (13) H.E. KREMERS
J. Chem. Education 62, N°8, 665 (1983).
- (14) J.P. VALENTIN DEA (Lille 1983)

- (15) I.R. KONENKO, E.V. STARODUBTSEVA, Yu. P. STEPANOV, E.A. FEDOROVSKAYA, .A. SLINKIN, E.I. KLABUNOVSKII et V.P. MORDOVIN
Kinetika i Kataliz; 27, N°2, 456 (1986)
- (16) R.A. ANDRIEVSKII, O.N. GOROSHCHENKO et D.N. KAZAKOV
Neorganicheskie Materialy, 22, N° 2, 237 (1986)
- (17) J.L. DUBOIS DEA (Lille 1986)
- (18) L.R. LE COUSTOMER, Thèse d'état (Lille 1983)
- (19) Handbook of Physics and Chemistry
66th edition Elsevier
- (20) D.C. PUXLEY, I.J. KITCHENER, C. KOMODROMOS et N.D. PARKYNS
Preparation of Catalysts III, G. Poncelet, P. Grange et P.A. Jacobs, éditeurs, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 237 (1983).
- (21) V.V. SUBBA RAO
Indian J. Chem. 3, 343 (1965).
- (22) G. WROBEL, Thèse d'état (Lille 1983)
- (23) R.L. BURWELL, Jr.G.L. HALLER, K.C. TAYLOR and .F. READ
Advances in Catalysis, Vol 20, 1 (1969)
- (24) M. POSPISIL et I. PETRECKY
Collection Czechoslovak Chem. Commun. 49, 2241 (1984)
- (24) M. POSPISIL
J. Therm. Anal. 29, 49 (1984).
- (25) B. MOCAER Thèse (Lille 1985)
- (26) P. MERIADEAU, J.F. DUTEL, M. DUFAUX et C. NACCACHE
Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis, B. Imelik et al. éditeurs, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 95 (1982).
- (27) W.C CONNER
Hydrogen effects in Catalysis Dekker Edt (1988)
- (28) H.G.J. LANSINK ROTGERINK, R.P.A.M. PAALMAN, J.G. VAN OMMEN et J.R.H. ROSS
Applied Catalysis 45, 257 (1988).

- (29) P. TURLIER, H. PRALIAUD, P. MORAL, G.A. MARTIN et J.A. DALMON
Applied Catalysis 19, 287 (1985).
- (30) B. MILE, D. STIRLING, M.A. ZAMMITT, A. LOVELL et M. WEBB
J. Catal. 114, 217 (1988).
- (31) F. VERGAND, B. IRAQI, C. BONNELLE, E. RAMAROSON, M.F. GUILLEUX, J.F. TEMPERE et D. DELAFOSSE
J. Chim. Phys. 83, n° 10, 619 (1986).
- eI. AKALAY, M.F. GUILLEUX, J.F. TEMPERE et D. DELAFOSSE
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 83, 1137 (1987).
- (32) B.T. KILBOURN
Journal of the Less-Common Metals 126, 101 (1986).
- (33) J. BARRAULT, A. ALOUCHE, F. LENORMAND et G. MAIRE
7ème Colloque Franco-Soviétique de Catalyse, Strasbourg (1986)
- (34) J.S. LEDFORD, M. HOUALLA et M. HERCULES
Symposium on the Fundamental Chemistry of Promoters and Poisons in Heterogeneous Catalysis, American Chemical Society, New-York, 329 (1986)
- (35) M. DAAGE and J.P. BONNELLE
Appl. Cat. 16, 355 (1985)
- (36) A. GUILLEMINOT, Thèse (Poitiers 1984)
- (37) J.P. LEPAGE
Catalyse de Contact, Editions TECHNIP (1978)
- (38) F. LENORMAND Thèse d'Etat, Strasbourg (1985).
- (39) J.K. MARANGOZIS, B.G. MANTZOURANIS et A.N. SOPHOS
Ind. Ing. Chem. Prod. Res. Dev., 18, N° 1, 61 (1979).
- (40) R.Z.C. VAN MEERTEN et J.W.E. COENEN
J. Catal. 37, 37 (1975).
- (41) V.A. DZIS'KO
Kin Catal 21, 257 (1980)
- (42) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE and A.H. TCHEN
Appl. Catal, 16, 1 (1985)

- (43) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE and J.P BONNELLE
Appl. Catal, 16, 15 (1985)
- (44) BALLANDIN and BRUSSOV
Z.Phys.Chem. B34, 96 (1936)
- (45) S. SIEGEL, J. OUTLAW and N. GARTI
J. Catal, 52, 102 (1978)
- (46) B.R. POWELL, R.L. BLOINK et C.C. EICKEL
J. Am. Ceram. Soc. 71 (2), 104 (1988).
- (47) Z.L. WANG, C. COLLIEX, V. PAUL-BONCOUR, A. PERCHERON-
GUEGUAN, J.C. ACHARD et J. BARRAULT
J. Catal. 105, 120 (1987).
- (48) J. MENDIALDUA Thèse d'état (Lille 1983)
- (49) T.L. BARR
Quantitative Surface Analysis of Materials, ASTM STP 643,
N.S. McIntyre, Editeur, American Society for Testing and
Materials, 83 (1978).
- (50) J.Z. SHYU, K. OTTO, W.L.H. WATKINS, G.W. GRAHAM, R.K.
BELITZ et H.S. GANDHI
J. Catal. 114, 23 (1988).
- (51) J.Z. SHYU et K. OTTO
J. Catal. 115, 16 (1983).
- (52) S. NARAYANAN et K. UMA
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 84 (2), 521 (1988).
- (53) M. HOULLA, C.L. KIBBY, F. POURARIAN, L. PETRAKIS et M.
HERCULES
Catalysis on the Energy Scene, S. Kaliaguine et A. Mahay,
éditeurs, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 243
(1984)
- (54) M. LENGLET, A. d'HUYSSER, J. ARSENE, J.P. BONNELLE and
C.K. JORGENSEN
J.Phys.C.Solid.State.Phys. 19, L363 (1986)
- (55) M.G. SANCHEZ et J.L. GAZQUEZ
J. Cat, 104, 120 (1987)

- (56) J.P. SUCHET
Crystal Chemistry and semiconduction in transition metal
binary compounds
Academic press Newyork and London
- (57) Handbook of spectroscopy
C.D. WAGNER, Publication Perkin Elmer
- (58) M. HOUALLA, T.A. DANG, C.L. KIBBY, L. PETRAKIS et D.M.
HERCULES
Applications of Surface Science 19, 414 (1984).
- (59) A. MAUBERT, G.A. MARTIN, H. PRALIAUD et P. TURLIER
React. Kinet. Catal. Lett. 24, N° 5 (1978);
- (60) M. MONTES, J.B. SOUPART, M. DE SAEDELEER, B.K. HODNETT et
B. DELMON
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 80, 3209 (1984).
- (61) P. TURLIER, H. PRALIAUD, P. MORAL, G.A. MARTIN et J.A.
DALMON
Applied Catalysis 19, 287 (1985).
- (62) L. JALOWIECKI Thèse (Lille 1989)
- (63) S.J. TAUSTER, S.C. FUNG, and R.L. GARTEN
J. of Am. Chem. Soc, 100, 170 (1978)
- (64) H.O. TEHC
Catal. Rev. Sci. Eng 30, (1), 117 (1988)
- (65) J.T. RICHARDSON, M.B. CULLINANE et A.S. FRANK
Applied Catalysis 48, 159 (1989).
- (66) G.N. SAUVION, J.F. TEMPERE, M.F. GUILLEUX, G. DJEGA-
MARIADASSOU et D. DELAFOSSE
Applied Catalysis 39, 132 (1987)
- (67) J. JENCK and J.E. GERMAIN
J. Catal 65, 133 (1980)
- (68) J. JENCK and J.E. GERMAIN
; Catal 65, 141 (1980)

- (69) A.M. PARK, S.E. KONUSPAEV, G.D. ZAKUMBAEVA et
D.V. SONOLSKII
Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Alma-
Ata (USSR)
React. Kinet. Cat. Lett., 16, N° 4, 339 (1981)
- (70) D.V. SOHOL'SKII, A.M. PAK, M.A. GINZBURG et V.A. ZAVORIN
Kinetika i Kataliz, 20, N° 3, 645 (1979).
- (71) L.E. ALZAMORA, J.R.H. ROSS, E.C. KRUISSORK et L.L. RAN
REIJEN
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 77, 665 (1981)
- (72) D. GOUPIL, P. FOUILLOUSE et R. MAUREL
React. Kinetic. Catal. 35, N° 1-2, 185 (1987)

