

EFFET DES AJOUTS Cr^{3+} ET Eu^{3+} SUR LA RÉDUCTIVITÉ DES IONS Ni^{2+} ÉCHANGÉS DANS LES ZÉOLITHES X ET SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA PHASE MÉTALLIQUE OBTENUE

S. DJEMEL*, A. GHORBEL**

**École nationale d'ingénieurs, BPW, 3038 Sfax, Tunisie.*

***Laboratoire de chimie des matériaux et catalyse, Département de chimie, Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en août 1992, accepté en février 1993)

RÉSUMÉ

La présence d'ions promoteurs au voisinage des ions Ni^{2+} dans les supports zéolithiques de type faujasite X a une grande influence sur la réductibilité du nickel et sur les propriétés de la phase métallique obtenue. L'ajout d'ions de terre rare Eu^{3+} conduit, après réduction des Ni^{2+} , à la formation d'agrégats métalliques de Ni^0 hautement dispersés ($d < 12 \text{ \AA}$). Par contre, l'ajout d'ions de transition Cr^{3+} conduit à l'obtention d'une phase métallique bien dispersée mais avec des particules supérieures à 20 \AA .

Une étude comparative de l'activité catalytique des systèmes étudiés Ni^0 -Eu-zéolithe et Ni^0 -Cr-zéolithe a révélé un comportement particulier des particules de nickel de taille inférieure ou égale à 12 \AA . Au-dessous de cette taille, le nickel perd ses propriétés chimisorptives et catalytiques en raison de la formation "d'espèces hydrogène" fortement adsorbées à la surface des particules métalliques lors du processus de réduction.

ABSTRACT

The presence of promoter ions in the Ni^{2+} /zeolithe X system has a great influence on nickel reductibility and formed metallic phases. The addition of Eu^{3+} ions allowed, after reduction of Ni^{2+} , to the formation of a highly dispersed metallic state of nickel ($d \leq 12 \text{ \AA}$). A similar dispersion can be obtained by using Cr^{3+} but with particle size superior to 20 \AA .

A comparative study of the reactivity of Ni^0 -Eu-zeolithe X and Ni^0 -Cr-zeolithe X systems showed a particular behaviour of nickel particles with diameter equal to or less than 12 \AA . The chemisorption and catalytic properties of these particles are attenuated due to the formation of "hydrogen species" strongly chemisorbed on the nickel surface. These species inhibit the contact between sites and molecules to adsorb.

A - INTRODUCTION

L'obtention et la caractérisation des catalyseurs métalliques hautement dispersés sur supports oxydes a fait l'objet de nombreux travaux (1, 2). Dans le cas du nickel supporté sur zéolithe, l'influence de la composition du support (acidité, présence d'autres cations) sur la réductibilité des ions Ni^{2+} et sur la dispersion métallique obtenue a été déjà mise en évidence (3, 4). Dans ce travail, nous nous

proposons d'une part de montrer que l'introduction d'ions Cr^{3+} ou Eu^{3+} dans les systèmes Ni^{2+} zéolithe conduit après réduction à une phase métallique bien dispersée et d'autre part, d'étudier la réactivité de cette dernière dans les réactions d'hydrogénolyse du butane et du méthylcyclopentane et dans l'hydrogénation du monoxyde de carbone.

B - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

- Préparation des échantillons

L'échange des ions sodium des zéolithes NaX par les ions nickel, europium ou chrome a été effectué à partir de solution 0,02 N de sel de nitrate des cations considérés. Le mélange zéolithe-solution est maintenu sous agitation pendant 24 heures. Le produit obtenu après filtration est ensuite séché à l'étuve à 70°C.

Dans le tableau I figurent la nomenclature et la composition chimique des échantillons, le pourcentage en poids des ions présents ainsi que la perte en eau.

Les échantillons préalablement désorbés sous vide ou non ont été réduits à 350°C (3°C/mn) sous courant d'hydrogène moléculaire de 5 l/h. Les traitements thermiques (à 350 et 500°C) sont réalisés en montée lente de température (3°C/mn) sous une pression résiduelle d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ Torr.

- Caractérisation de la phase métallique

La caractérisation de la phase métallique des échantillons réduits a été effectuée par des méthodes magnétiques (méthode d'extraction axiale et résonance ferromagnétique) et par microscopie électronique.

• Méthode d'extraction axiale

L'échantillon, sous forme de pastilles (200 mg), est placé au centre de l'entrefer d'un électroaimant où il se trouve entouré par une bobine d'induction reliée à un galvanomètre de grande sensibilité. Sous l'action d'un champ magnétique H, l'échantillon acquiert une aimantation M. Son extraction rapide hors du champ induit dans la bobine un courant d'intensité proportionnelle à l'aimantation M.

La mesure des variations de l'aimantation M en fonction du champ H permet, en appliquant l'équation de Langevin $M = M_s \coth \frac{\mu' H}{kT} - \frac{kT}{\mu' H}$, de déterminer le moment magnétique μ' de chaque particule constituée de N atomes ($\mu' = N\mu$) et par suite le diamètre d d'une telle particule supposée sphérique :

$$d_A = 2,76 \sqrt[3]{N} \quad \text{avec } N = \frac{\mu'}{\mu}$$

où μ est le moment magnétique d'un atome de nickel qui a pour valeur $0,558 \cdot 10^{-20}$ u.c.m.

Le taux de réduction est déterminé à partir de l'aimantation à saturation M_S , nécessaire pour tout calcul et dont la valeur est estimée par extrapolation à champ infini, et la masse totale des ions Ni^{2+} avant la réduction.

• Résonance ferromagnétique (RFM)

Les spectres RFM ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre VARIAN équipé d'une unité de température variable entre -185°C et $+300^\circ\text{C}$.

• Microscopie électronique

Les échantillons ont été étudiés par un microscope à transmission électronique à haute résolution de pouvoir de résolution 2 \AA .

Tableau I : composition chimique des échantillons

Echantillons	Composition	% Na	% Ni	% Eu	% Cr	%eau
A ₁	Ni ₁₆ Cr ₅ Na ₂₅ H ₁₄ X	3,20	5,24		1,38	29
A ₂	Ni _{12,5} Cr _{6,5} Na _{27,5} H ₁₄ X	3,72	4,35		2,03	26
A ₃	Ni _{5,5} Cr _{5,5} Na ₅₅ H ₃ X	7,18	2,12		1,50	25
B ₁	Ni ₁₀ Eu ₁₀ Na ₂₀ H ₁₆ X	2,02	2,65	7,21		31
B ₂	Ni ₁₂ Eu ₁₀ Na ₃₃ X	3,40	3,50	7,45		28
B ₃	Ni ₁₁ Eu _{5,5} Na ₂₉ H ₁₈ X	3,50	3,46	4,44		27

- Etude des propriétés oxydo-réductrices par formation des complexes de transfert de charge

L'adsorption de pérylène (Pe) ou de tétracyanoéthylène (TCNE), en vue d'analyser respectivement les propriétés oxydantes et réductrices des échantillons a été effectuée dans les conditions expérimentales adoptées par S. DJEMEL et al. (5). Les nombres d'ions Pe^+ et $TCNE^-$ formés ont été estimés par résonance paramagnétique électronique (RPE). Les surfaces et les courbes dérivées expérimentales obtenues, sont étalonnées en nombre de spins en les comparant à un standard (strong pitch).

- Tests catalytiques

La réactivité des particules de nickel obtenues a été testée dans deux types de réactions : hydrogénolyse du butane et du méthylcyclopentane (MCP) et hydrogénation du monoxyde de carbone.

• Hydrogénolyse du butane

Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$m = 40 \cdot 10^{-3} \text{ g}, T = 250^\circ\text{C} \quad D_t = 5 \text{ l/h} ; P_{\text{H}_2} = 380 \text{ Torr} ; P_{\text{He}} = 350 \text{ Torr}, \\ P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 30 \text{ Torr}$$

Les vitesses de réaction sont mesurées à partir des quantités du butane consommé à savoir :

$$\Delta P_{\text{C}_4} = \frac{1}{4} (P_{\text{C}_1} + 2 P_{\text{C}_2} + 3 P_{\text{C}_3} + 4 P_{\text{iC}_4})$$

où P_{C_1} , P_{C_2} , P_{C_3} , P_{iC_4} sont respectivement les pressions partielles du méthane, de l'éthane, du propane et de l'isobutane à la sortie du réacteur.

• Hydrogénolyse du méthylcyclopentane (M.C.P.)

La température de réaction varie entre 230°C et 300°C . La masse utilisée est de $40 \cdot 10^{-3}$ g. Le débit des gaz réactionnels est de 3,6 l/h et les pressions partielles sont respectivement $P_{\text{H}_2} = 360 \text{ Torr}$, $P_{\text{He}} = 350 \text{ Torr}$ et $P_{\text{MCP}} = 50 \text{ Torr}$.

• Hydrogénation du monoxyde de carbone

Les conditions opératoires sont les suivantes :

$$m = 40 \cdot 10^{-3} \text{ g}, T = 300^\circ\text{C} \quad D_t = 3 \text{ l/h} ; P_{\text{H}_2} = 508 \text{ Torr} ; P_{\text{He}} = 125 \text{ Torr}, \\ P_{\text{CO}} = 127 \text{ Torr}$$

La consommation en oxyde de carbone ΔP_{CO} a été calculée à partir des quantités d'hydrocarbures obtenues, à savoir :

$$\Delta P_{\text{CO}} = P_{\text{C}_1} + 2 P_{\text{C}_2} + 3 P_{\text{C}_3} + 4 P_{\text{C}_4}$$

- Etude de l'état de surface de quelques échantillons

L'interprétation des résultats des tests catalytiques nous a amené à utiliser des mesures de volumétrie pour étudier les propriétés chimisorptives du nickel et la thermodésorption programmée pour analyser l'état de surface des particules métalliques du nickel.

• Chimisorption d'hydrogène et du monoxyde de carbone

L'étude a été réalisée en utilisant la technique de chromatographie pulsée décrite par C. HOANG et al. (6). Les mesures de chimisorption d'hydrogène ou de monoxyde de carbone sont effectuées en soumettant l'échantillon à un mélange azote-hydrogène ou hélium-monoxyde de carbone dans le rapport $\frac{N_2}{H_2} = \frac{He}{CO} = 5$

• Thermodésorption programmée (T.D.P.)

Les échantillons réduits à 350°C sont refroidis sous pression d'une atmosphère d'hydrogène jusqu'à la température ambiante. Les gaz désorbés sous vide (H₂ et H₂O) sont analysés par spectroscopie de masse. Les mesures ont été réalisées entre 20°C et 700°C.

C - RÉSULTATS

- Caractérisation de la phase métallique

Dans le tableau II sont regroupées les valeurs des diamètres moyens des particules du nickel et les taux de réduction des échantillons.

D'une manière générale, il apparaît que les taux de réduction les plus importants sont obtenus pour les échantillons prétraités à 350°C sous vide avant réduction. En effet un traitement préalable à 350°C permet, d'une part, l'élimination d'une grande partie de molécules d'eau liées aux cations Ni²⁺ connues comme inhibiteurs de la réduction et, d'autre part, une faible déshydroxylation de la surface du support qui limite ses propriétés oxydantes. Les échantillons qui contiennent une concentration en protons importante présentent un taux de réduction relativement faible. En effet, la présence de sites acides de Bronsted influe sur la réductibilité des ions Ni²⁺ compte tenu de l'équilibre :

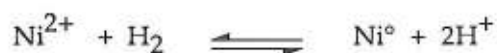


Tableau II : Caractérisation de la phase métallique

Echantillons	Réduit 350°C		D 350 R 350°C		D 500 R 350°C	
	α	d(Å)	α	d(Å)	α	d(Å)
A ₁	0,52	27 2 % >150	0,74	25 6 % >150	0,45	29 13 % >150
A ₂	0,35	22 5 % >150	0,42	20 7 % >150	0,38	21 7 % >150
A ₃	0,50	30	0,60	30 2 % >150	0,40	40 5 % >150
B ₁	0,28*	11	0,40*	10	0,36*	11
B ₂	0,30*	12	0,43*	10	0,43*	12
B ₃	0,27*	12	0,37*	10	0,33*	12
E ₁	-	-	-	-	0,10	>150
E ₂	0,17	80% >100 20 % >20	-	-	-	-

α = taux de réduction ; d = diamètre des particules

* taux de réduction de systèmes Ni^o-Eu-X déterminé par micromanomètre

E₁ = Ni₈Na₆₄H₈X (7) ; E₂ = Ni₃₁Na₂₄ X (8)

L'adjonction au voisinage du nickel d'ions promoteurs chrome et europium améliore le taux de réduction des ions Ni²⁺ et la dispersion métallique du nickel (Tab. II). La stabilisation de la phase métallique hautement dispersée est principalement attribuée au pouvoir électrodonneur de ces ions promoteurs suite à leur réduction partielle par l'hydrogène, qui pourrait renforcer le caractère électrodonneur des très petites particules vers les sites de Lewis, augmentant ainsi leurs interactions avec le support.

En ce qui concerne les ions europium, une étude par RPE des propriétés rédox des échantillons nickel europium zéolithe X à l'état désorbé (D 350°C) puis réduit (R 350°C) (Tab. III) a montré une exaltation assez importante des propriétés réductrices des produits réduits. Ceci milite en faveur d'une réduction des ions Eu³⁺ en Eu²⁺ à fort pouvoir électrodonneur. En effet, il a été montré (9) que l'ion Eu³⁺ échangé dans les faujasites traitées à 450°C sous hydrogène moléculaire pouvait être réduit à l'état Eu²⁺.

Dans le cas du chrome, l'étude par RPE de la formation de complexes de transfert de charge sur les produits réduits n'a pu aboutir en raison de la présence d'un fort signal ferromagnétique dû aux grosses particules de Ni^o (% > 150 Å) qui masque les signaux paramagnétiques des radicaux TCNE[•]. En revanche une étude

par XPS (9) a permis de déceler la présence, en plus du chrome trivalent, du chrome à l'état $2+$ (Cr^{2+}) de caractère électrodonneur.

Tableau III : Propriétés oxydo réductrices des échantillons désorbés (D 350°C) et réduits (R 350°C).

Echantillons	Composition	$[\text{Pe}]^+ / \text{g } 10^{-17} *$		$[\text{TCNE}]^- / \text{g } 10^{-17} **$	
		D350	R 350	D350	R 350
A ₁	$\text{Ni}_{16}\text{Cr}_5\text{Na}_{25}\text{H}_{14}\text{X}$	0,30	non mesurable	0,02	non mesurable
A ₂	$\text{Ni}_{12,5}\text{Cr}_{6,5}\text{Na}_{27,5}\text{H}_{14}\text{X}$	0,25	non mesurable	0,20	non mesurable
A ₃	$\text{Ni}_{5,5}\text{Cr}_{55}\text{Na}_{55}\text{H}_3\text{X}$	0,17	non mesurable	1,15	non mesurable
B ₁	$\text{Ni}_{10}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{20}\text{H}_{16}\text{X}$	0,47	non mesurable	0,38	13,20
B ₂	$\text{Ni}_{12}\text{Eu}_{10}\text{Na}_{33}\text{X}$	0,05	non mesurable	0,18	5,75
B ₃	$\text{Ni}_{11}\text{Eu}_{5,5}\text{Na}_{29}\text{H}_{18}\text{X}$	1,90	non mesurable	0,74	11

* Pouvoir oxydant : mesuré par le nombre de radicaux Pe^+ formés par g de catalyseur.

** Pouvoir réducteur : mesuré par le nombre de radicaux $[\text{TCNE}]^-$ formés par g de catalyseur.

La bonne dispersion métallique obtenue dans les systèmes étudiés a été vérifiée par résonance ferromagnétique (RFM). En effet des raies de forme lorentzienne ont été obtenues en étudiant quelques échantillons (A₁, B₁ et B₂). Ce résultat met en évidence la présence d'une dispersion homogène de nickel métallique de diamètre inférieur à 100 Å (10). Les largeurs des raies déterminées à partir des spectres des échantillons B₃ et B₂ sont respectivement de 680 et 710 gauss, tandis que celle de l'échantillon A₃ est de 580 gauss. Ces valeurs obtenues, comparées avec les données bibliographiques (11), montrent que la phase métallique, dans les échantillons, est formée de petites particules de taille proche de 10 Å pour les échantillons B₃ et B₂ et entre 25 et 60 Å pour l'échantillon A₃.

Par ailleurs l'étude de la variation avec la température de l'intensité réduite $\frac{I_T}{I_{93}}$ de la raie d'absorption RFM des échantillons étudiés (Fig. 1) conduit à des courbes thermomagnétiques caractéristiques de particules de tailles inférieures à 15 Å pour les échantillons échangés à l'euporium (B₂ et B₃) et inférieurs à 40 Å pour l'échantillon A₃ échangé au chrome (11). Cette distribution de taille du nickel a été de même mise en évidence par microscopie électronique. L'ensemble des résultats obtenu en présence des systèmes analysés est consigné dans le tableau IV qui fournit la distribution de la taille des particules.

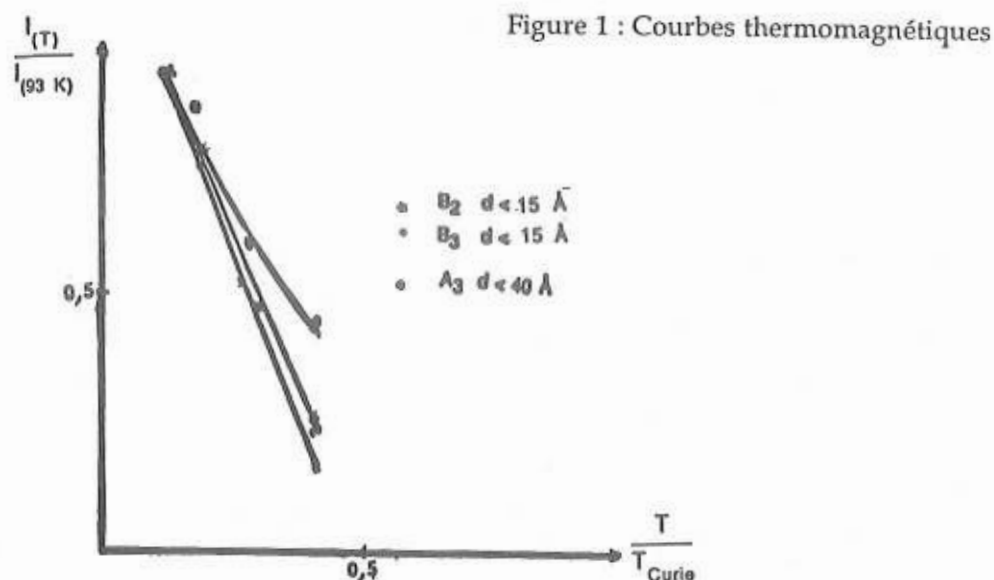


Tableau IV: Microscopie électronique

ECHANTILLONS	A ₂		A ₃		B ₁		B ₂	
	D350	R350	D350	R350	D350	R350	D350	R350
% de taille après réduction	85 % 15 %	22 Å 35 Å	62 % 38 %	30 Å 38 Å	Rien obs.		Rien obs	

L'examen des clichés relatifs aux échantillons A₂ et A₃ fait apparaître généralement une phase métallique homogène avec une distribution présentant deux maxima. Par contre les clichés relatifs aux échantillons B₁ et B₂ ne semblent pas correspondre à une phase métallique définie et n'ont pu de ce fait être exploités bien que ces échantillons se caractérisent par un état métallique bien dispersé avec de tailles de particules inférieures à 15 Å. La difficulté d'identification de la phase métallique dans ces échantillons est probablement due soit à un manque de contraste entre cette phase métallique et le support zéolithique (12), soit à une oxydation éventuelle des très petites particules métalliques de fort pouvoir réducteur. Cette oxydation aurait pour origine la remise à l'air de ces particules au cours de la préparation de l'échantillon avant l'analyse au microscope.

- Activité catalytique

Nous ne présentons pas une étude cinétique des réactions étudiées mais une comparaison de la réactivité de nos échantillons.

La lecture des tableaux V, VI et VII, qui rassemblent les résultats obtenus, fait apparaître deux groupes d'échantillons : ceux qui présentent une certaine activité et d'autres qui sont inactifs en hydrogénolyse et en méthanation.

Tableau V : Hydrogénolyse du butane

Echantillon	Composition	d(Å)	Vitesse mol.s ⁻¹ m ⁻² 10 ⁹	P
A ₁	Ni ₁₆ Cr ₅ Na ₂₅ H ₁₄ X	27	21	0,50
A ₂	Ni _{12,5} Cr _{6,5} Na ₂₇ H ₁₄ X	22	6	0,45
B ₁	Ni ₁₀ Eu ₁₀ Na ₂₀ H ₁₆ X	~12	0	0
B ₂	Ni ₁₂ Eu ₁₀ Na ₂₃ X	~12	0	0
B ₃	Ni ₁₁ Eu _{5,5} Na ₂₉ H ₁₈ X	~12	0	0
D *	Ni-SiO ₂	25	38	0,58

p = profondeur d'hydrogénolyse = C₁/C₁+2C₂+3C₃

* Echantillon étudié par G. MARTIN (13).

d(Å) : diamètre des particules des échantillons réduits à 350°C sans désorption préalable sous vide

D'après les résultats des tests catalytiques, nous constatons qu'au-dessous d'une certaine taille (d < 12 Å) les particules de nickel perdent leur propriété catalytique. Il est à souligner qu'une certaine activité a été observée pour les échantillons ayant des tailles de particules supérieures à 20 Å. A taille comparable, la différence d'activité observée, en hydrogénolyse du butane, entre l'échantillon Ni⁰-silice et les échantillons échangés au chrome moins actifs semble être liée à une limitation d'accessibilité du réactif butane à certains sites de la phase métallique se trouvant à l'intérieur de la zéolithe. En revanche, les échantillons échangés au chrome sont plus actifs en méthanation. L'activité méthanante est améliorée par la présence d'ions promoteurs au voisinage des particules métalliques (échantillons A et D). Cette amélioration peut être due à un enrichissement électronique du nickel par ces ions ce qui favorise la dissociation de la molécule de CO à son contact par effet de rétrodonation.

- Nature de la surface métallique de quelques échantillons inactifs

La nature de la surface métallique de Ni⁰ pourrait être mise en cause pour expliquer l'inactivité de particules métalliques de taille inférieure ou égale à 12 Å. Nous pourrions alors impliquer les propriétés intrinsèques des particules métalliques en dessous d'une certaine taille ou une passivation de ces dernières par une phase adsorbée. Considérant cette dernière hypothèse, nous avons effectué, d'une part, des mesures de chimisorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone afin d'étudier l'accessibilité de la surface métallique aux réactifs et d'estimer le nombre de sites actifs et, d'autre part, des mesures de thermodesorption programmées afin d'analyser la présence éventuelle d'espèces susceptibles d'être fixées à la surface des catalyseurs.

Tableau VI : Hydrogénolyse du méthylcyclopentane

T	A ₂ (R 350°C)			B ₁ , B ₂ et B ₃ (R 350°C)		
	230°C	250°C	300°C	230°C	250°C	300°C
V						
V _{CH₄}	1,83	6,91	12,51	0	0	0
V _{C₂H₆}	0,10	0,60	5,23	0	0	0
V _{C₃H₈}	1,03	0,78	2,92	0	0	0
V _{isob}	7,89	1,24	3,42	0	0	0
V _{C₄H₁₀}	0,58	3,17	5,82	0	0	0
V _{isop}	0,19	0,80	0,80	0	0	0
V _{C₅H₁₂}	0,22	0,63	0,85	0	0	0
V _{cyclop}	0,07	0,19	0,22	0	0	0
V _{M2P}	0,10	0,24	0,30	0	0	0
V _{M3P}	0,08	0,17	0,14	0	0	0
V _{n-hexane}	0,29	0,33	0,38	0	0	0

V : est exprimée en m.moles h⁻¹g⁻¹ cat. ; M2P : méthyl-2-pentane ; M3P : méthyl-3-pentane

Tableau VII : Hydrogénation de CO

	Traitement	d	Vitesse mol.s ⁻¹ m ⁻² 10 ⁹	S %	S _{CI} %
A ₁	R-350	27	420	4,1	90
A ₂	R-350	22	380	3,9	91
B ₁	R-350	12	0	0	0
B ₂	R-350	12	0	0	0
B ₃	R-350	12	0	0	0
D	R-350	25	166	1	-

S : sélectivité définie par éthane/méthane + éthane

S_{CI} : Sélectivité en méthane

R350 : Echantillon réduit à 350°C sans prétraitement

D = Ni/SiO₂

d(Å) : diamètre des particules des échantillons réduits à 350°C sans désorption préalable sous vide

• Etude de chimisorption de H₂ et de CO

Les résultats concernant les échantillons inactifs et, à titre de comparaison, certains échantillons actifs sont consignés dans le tableau VIII. Les quantités mesurées ont été rapportées au nombre total d'atomes de nickel métallique (H/Ni⁰ et CO/Ni⁰).

Les rapports obtenus dans le cas des échantillons actifs conduisent, en faisant l'hypothèse qu'un atome d'hydrogène (ou qu'une molécule de CO) se fixe sur un atome de nickel de la surface (14), à des dispersions métalliques très inférieures à celles déterminées par la méthode magnétique. Cette faible chimisorption des échantillons échangés au chrome pourrait s'expliquer par une difficulté d'accès de l'adsorbé à la phase métallique ou à une diminution de la surface libre de cette phase métallique (14). Concernant les échantillons inactifs ($d < 12 \text{ \AA}$), l'hypothèse qui pourrait rendre compte des résultats obtenus consiste à admettre la passivation de la surface des particules du nickel par une phase fortement adsorbée qui bloquerait les sites actifs métalliques. Pour le véfivier, nous avons été amené à analyser l'état de surface des échantillons par thermodésorption programmée (TDP).

Tableau VIII : Chimisorption d'hydrogène et de monoxyde de carbone

Echantillons	α	d(A)	D (a)	H/Ni ⁰ _T	CO/Ni ⁰ _T
A ₁	0,52	27	0,37	0,20	0,16
A ₂	0,35	22	0,53	0,25	0,18
B ₁	0,28	12	0,82	0	~0
B ₂	0,30	12	0,82	0	~0
B ₃	0,27	12	0,82	0	~0
D=Ni/SiO ₂	1,00	25	0,49	-	-

(a): dispersion métallique obtenue à partir des valeurs du diamètre moyen des particules métalliques.

• Analyse de l'état de surface des échantillons (B₁ et B₂) par TDP

Deux espèces de molécules ont été mises en évidence: l'eau et l'hydrogène, identifiées par spectrométrie de masse (Fig. 2). L'eau se désorbe à une température relativement basse inférieure à 200°C, alors que l'hydrogène se désorbe à des températures plus élevées avec un maximum égal respectivement à environ 470°C pour B₂ et 550°C pour B₁. Les quantités importantes désorbées supposent l'existence "d'espèces hydrogènes" présentes à la fois au contact des particules métalliques et à la surface du support. Ces espèces hydrogènes, qui se forment lors de la réduction des ions Ni²⁺ et qui ne se désorbent qu'à haute température,

inhiberaient toute chimisorption ultérieure d'autres molécules (H_2 ; CO ; C_4M_{10} , MCP).

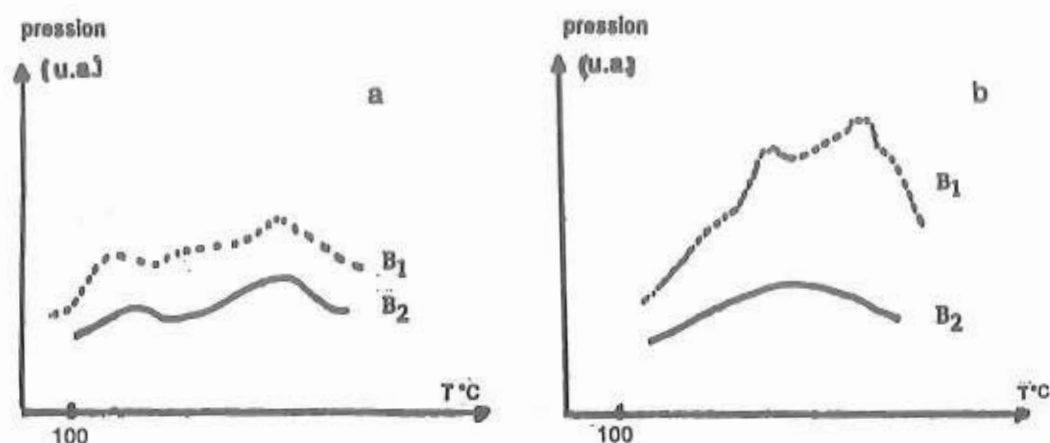


Figure 2 : Courbes de thermodésorption

a = désorption de H_2O ; b = désorption de H_2

D - CONCLUSION

L'ajout d'ions promoteurs au voisinage des ions Ni^{2+} échangés dans les zéolithes X permet l'obtention d'un état métallique de nickel bien dispersé. Avec le chrome la distribution de taille est moins importante que celle obtenue avec les ions de terre rare Eu^{3+} . L'existence simultanément des deux degrés d'oxydation des cations ajoutés $Eu^{3+}-Eu^{2+}$ et $Cr^{3+}-Cr^{2+}$ est d'un grand intérêt, en raison du rôle complémentaire des couples rédox formés, sur la réductibilité du nickel et sur la dispersion métallique obtenue. La charge 3+ des ions promoteurs crée un fort champ électrostatique qui provoque des perturbations locales conduisant à des sites privilégiés de croissance de petites particules de Ni^0 à l'intérieur de la matrice zéolithique suite à la création de puits de potentiel. La charge 2+ des ions europium et chrome de fort pouvoir électrodonneur renforce, d'une part, l'interaction électronique entre les particules métalliques en formation et les centres acide du support et, d'autre part, évite l'oxydation de ces particules formées par les centres oxydants présents dans le support. Les particules de nickel obtenues, dont la taille est inférieure ou égale à 12 \AA , arrivent, malgré la présence d'ions de pouvoir électrodonneur, à chimisorber l'hydrogène lors du processus de réduction. Les "espèces hydrogènes" chimisorbées bloquent les sites métalliques et rend le nickel inactif.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - G.A. MARTIN, *J. Catal.*, **60**, 452, (1979).
- 2 - P. GALLETZOT, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **20**, 121, (1979).
- 3 - M.F. GUILLEUX, J.A. DALMON et G.A. MARTIN, *J. Catal.*, **62**, 235, (1982).
- 4 - S. DJEMEL G.N. SAUVION, J.F. TEMPERE, M.F. GUILLEUX et D. DELAFOSSE, *Catalysis by zeolites*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1980).
- 5 - S. DJEMEL J. JEANGEAN, J.F. TEMPERE, M.F. GUILLEUX et D. DELAFOSSE, *J. Chem. Soc., Faraday, Trans 1*, **78**, 835, (1982).
- 6 - C. HOANG VAN, A. GHORBEL, B. POMMIER et S.J. TEICHNEIR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2311 (1974).
- 7 - N. BRIAND-FAURE, J. JEANJEAN, M.F. GUILLEUX, D. DELAFOSSE, G. DJEGA MARIADASSOU et M. BUREAU TARDY, *Acta Universitatis szegediensis, Hungaria*, (1978).
- 8 - D. DELAFOSSE, *Catalysis by zeolites*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1980).
- 9 - W.N. DELGASS, T.R. HUGHES et C.S. FADLEY, *Cat., Rev.*, **4**, 199, (1971).
- 10 - P.A. JACOBS, H. NYS, J. VERDONCK, E.G. DEROUANE, J. P. GILSON, A. J. SIMSENS, *J. Chem. Soc. Farad. Trans I*, **75**, (1979).
- 11 - M. CHE, M. RICHARD, D. OLIVIER, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans I*, **1526**, 76, (1980).
- 12 - I. AKALAY, thèse 3ème cycle Paris (1985).
- 13 - G.A. MARTIN et J. A. DALMON, *C.R. Acad. Sci.*, **286**, 127, (1978).
- 14 - G. LECLERCQ, L. LECLERCQ et R. MAUREL, *B.S.C. France*, p. 2323, (1974).