

Frédéric SERNA ⁽¹⁾, Jean LAGNEAU ⁽¹⁾, Jean-Marc CARPENTIER ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique,
Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS
info@bcrc.be

La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques

1. Introduction

L'analyse non destructive par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins : elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée (polymorphisme) ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (isomérisme).

Le présent article a pour but :

1. de rappeler tout d'abord les grands principes de la DRX
2. de montrer l'intérêt que cette technique peut aussi avoir dans des domaines aussi appliqués que la catalyse hétérogène. En effet, la structure d'un catalyseur détermine ses performances catalytiques finales ; aussi ce n'est que via la connaissance approfondie de la structure du catalyseur hétérogène, et la maîtrise de chaque étape de la préparation au travers de techniques analytiques poussées telles que la diffraction des rayons X, qu'il sera possible de garantir les performances des systèmes catalytiques synthétisés, aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'industriellement.

Les catalyseurs d'hydrogénation seront donc ici considérés pour montrer l'apport de cette technique à la mise au point des catalyseurs.

1.1. Analyse DRX

Pour la présente étude, les catalyseurs sous forme d'extrudés ont été préalablement broyés avant d'être positionnés dans le porte échantillon du diffractomètre. L'acquisition des diagrammes de diffraction a été réalisée sur un Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anode en Cu comme source de RX (longueur d'onde caractéristique (λ) de 1.5418 Å) et un détecteur linéaire de type X'Celerator couplé à un monochromateur arrière à cristal de graphite. L'appareil a été utilisé en configuration Bragg-Brentano avec des fentes de Soller avant de 0,04 radians et des fentes de divergence variables couplées à un masque afin de garantir une longueur d'échantillon irradiée constante de 10 mm. Les données ont été enregistrées sur une gamme angulaire allant de 5 à 72° (2θ) avec un pas angulaire de 0,03° et un temps/pas de 4 secondes. L'utilisation des fentes variables impacte les intensités relatives des pics de diffraction puisque le volume irradié augmente avec l'angle d'incidence. Pour revenir aux intensités « vraies » nécessaires aux analyses semi-quantitatives, les diagrammes de diffraction ont été corrigés (correction de type $I_{n\text{ vraie}} = I_n * \sin(\theta_n)$) pour revenir aux intensités « vraies » à l'aide de l'application EVA du logiciel DIFFRAC^{plus} (Bruker).

2. Principes de la DRX

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines.

La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

- L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
- La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
- La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
- La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

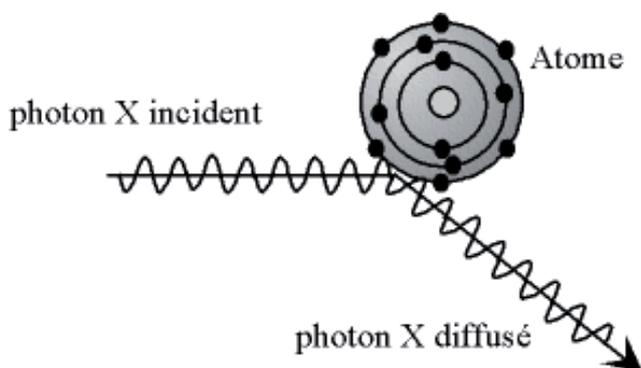


Figure 1 : Diffusion élastique : les photons X rebondissent en gardant la même énergie

L'interaction rayons X – matière peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome. L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques.

Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires).

Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

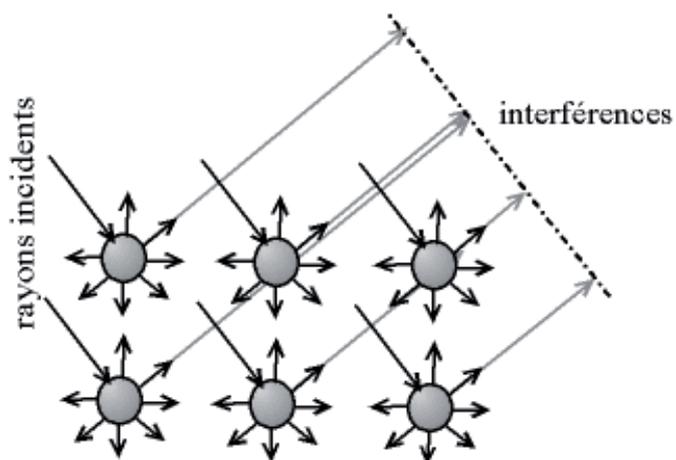


Figure 2 : Interférences des ondes diffusées - phénomène de diffraction

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où d est la distance interréticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X.

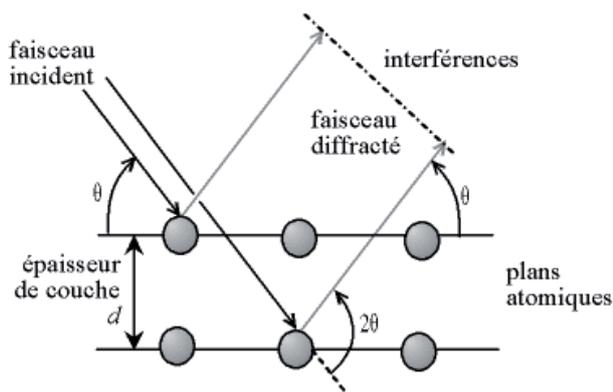


Figure 3 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives

Dans un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels n est entier dans l'équation de Bragg. L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

L'intensité relative des pics de diffraction est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles varient avec les paramètres instrumentaux et expérimentaux. L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic et à la densité du nuage électronique de l'atome.

Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique. La position des pics ainsi que

leurs intensités relatives sert à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes.

La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison.

La méthode de diffraction X sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer.

Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire. En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires (hkl) respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure F_{hkl} . Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à 2θ et l'axe est le faisceau incident. Il existe un cône pour chaque valeur de distance interréticulaire (d_{hkl}) et il est alors possible d'établir la liste des différents d_{hkl} présents dans l'échantillon étudié. L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement.

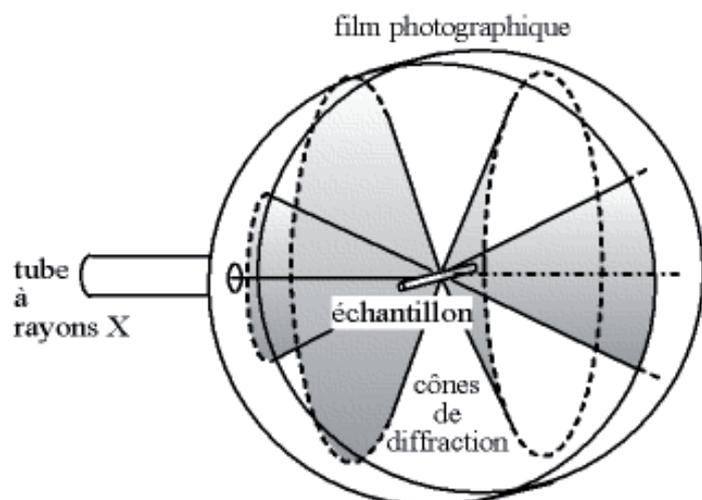


Figure 4 : Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer

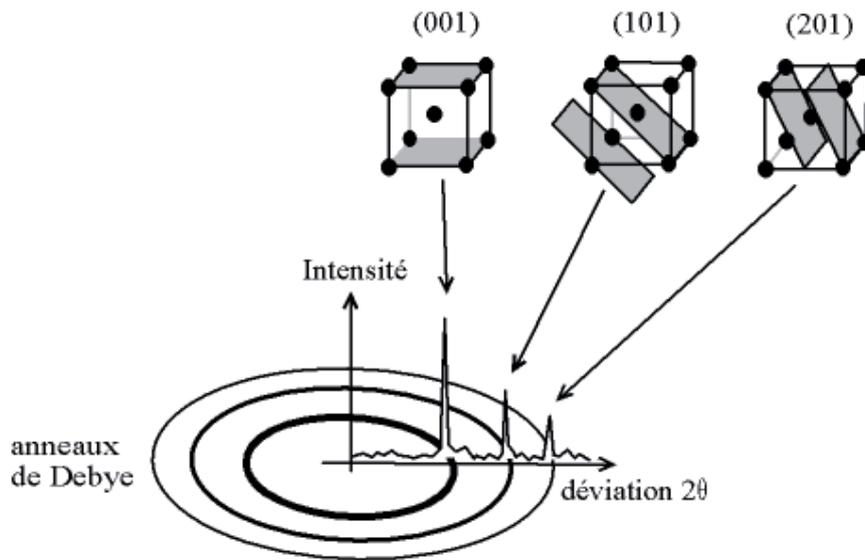


Figure 5 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

Au fil du temps, différentes méthodes et différentes chambres ont été développées pour convenir à la diffraction sur poudre. Aujourd'hui, les diffractomètres automatiques sont généralement utilisés car l'usage en est plus simple. Différents montages sont disponibles, le plus commun étant le montage Bragg-Brentano :

- Type θ - θ , où le tube et le détecteur se déplacent simultanément selon un angle θ , l'échantillon restant fixe.
- Type θ - 2θ , où le tube reste fixe, l'échantillon et le détecteur se déplaçant respectivement d'un angle θ et d'un angle 2θ .

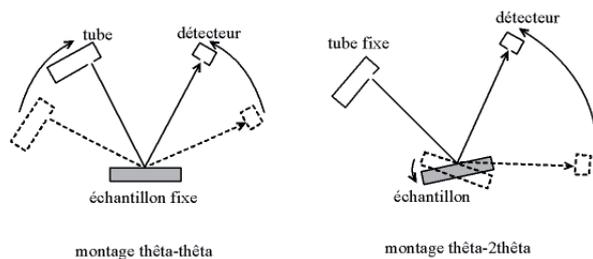


Figure 6 : Modèles de fonctionnement des diffractomètres

La configuration standard d'un montage Bragg Brentano est la suivante :

- Un tube à rayons X (Cu, Co, Mo Mn suivant l'utilisation)
- Des fentes de Soller, des fentes de divergence et d'antidiffusion permettant de délimiter la divergence axiale ou verticale du faisceau de rayons X. Les fentes de divergence permettent de garder une surface

irradiée constante à la surface de l'échantillon, alors que les fentes d'antidiffusion permettent de recevoir des intensités diffractées et de minimiser les radiations de diffusion.

- Un filtre ou un monochromateur qui permet d'éliminer le fond de fluorescence, le Bremsstrahlung, les raies $K\beta$ et de ne laisser passer que les raies $K\alpha$.
- Un détecteur

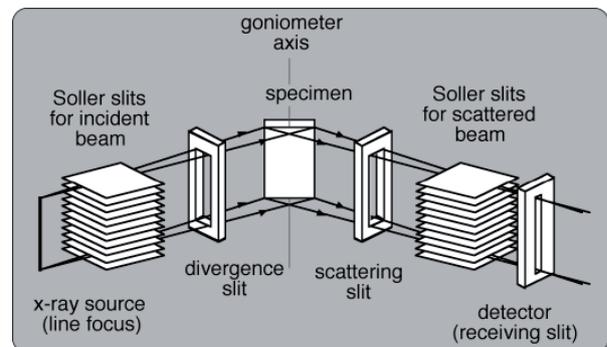


Figure 7 : Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano

L'analyse de poudres polycristallines par diffraction des rayons X permet l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon et leurs quantifications respectives. D'autres informations peuvent aussi être déterminées par cette méthode, telles que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites et la détermination de structure.

Il est également possible de suivre la transformation de phases minéralogiques en fonction de la tempéra-

ture, en installant un four et en employant un miroir de Göbel et des longues fentes de Soller (configuration faisceau parallèle).

2.1. Analyse d'un échantillon inconnu

Si l'on a un produit inconnu, il suffit de mesurer son diffractogramme, puis de le comparer au catalogue de fiches dont on dispose. S'il s'agit d'un mélange de produits, on aura une superposition des différentes fiches.

Dans la pratique, le plus grand catalogue dispose de plus de 350 000 fiches, il faut donc des algorithmes informatiques puissants pour sélectionner les fiches les plus proches du diffractogramme.

Il se peut que plusieurs fiches, plusieurs signatures différentes, soient semblables et donc permettent d'expliquer le diffractogramme. Dans ce cas, seule une connaissance de l'échantillon - son histoire, sa composition élémentaire ... - peut permettre de choisir le ou les bons candidats.

Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur.

Dans tous les cas, l'algorithme informatique ne peut que proposer des fiches *probables*, le choix final des fiches à retenir appartient entièrement à l'utilisateur. Il y a donc deux étapes, recherche (informatique) et sélection (manuelle) des phases probables (*search/match*).

Le diffractogramme est considéré comme expliqué si chaque pic visible correspond à un pic d'une des fiches sélectionnée.

2.2. Analyse quantitative

La surface des pics de diffraction dans le diagramme ($2\theta, I$) va nous donner une information sur la quantité de la phase présente. Pour ce faire, quelques principes doivent être respectés. La méthode théorique est ensuite explicitée.

Lorsque l'on a un mélange de phases, plus une phase est présente en proportion importante, plus la surface de ses pics est grande - lorsque l'on parle de surface, on parle de surface nette, c.-à-d. la surface se trouvant entre la courbe et la ligne de fond continu. On parle aussi d'«intensité intégrale» pour désigner cette surface nette. On peut donc, moyennant un étalonnage de l'appareil, faire une analyse quantitative, c.-à-d. calculer la composition de l'échantillon en % massiques (1 % massique correspond à 10 mg de phase pour 1 g d'échantillon).

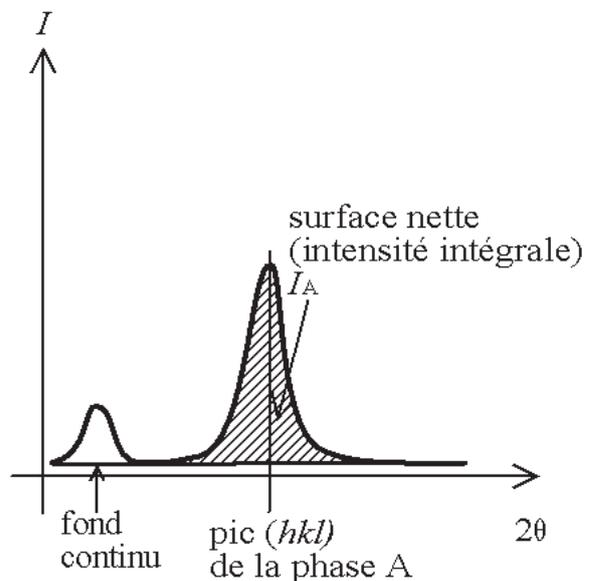


Figure 8 : Surface nette (intensité intégrale) d'un pic

Si tous les échantillons absorbaient les rayons X de la même manière, on aurait une loi purement linéaire :

$$C_A = m_A \cdot I_A$$

où C_A est la concentration massique de la phase A dans l'échantillon, m_A est le coefficient d'étalonnage (c'est l'inverse de la surface du pic d'un échantillon fait entièrement de A) et I_A est la surface du pic de la phase A considéré (chaque pic généré par A a un coefficient m différent).

Cependant, on sait que les phases n'ont pas toutes la même absorption, certains produits sont plus transparents que d'autres (c'est le principe de la radiographie médicale). Donc, si 10 % massique de la phase A sont présents dans deux échantillons, le pic

mesuré sera plus grand pour l'échantillon le plus transparent. Pour corriger cet effet d'absorption, on utilise deux techniques :

- l'étalon interne : on a une phase de référence R parfaitement cristallisée, que l'on introduit en proportion connue C_R , et qui donne un pic ayant une surface I_R , alors on a

$$C_A/C_R = m_{A/R} \cdot I_A/I_R$$

c'est la méthode la plus précise, mais elle impose d'avoir un échantillon pulvérulent, et une poudre de référence dont les pics ne se superposent à aucun pic d'une phase présente dans l'échantillon ;

- on mesure au moins un pic pour chaque phase présente et l'on utilise le fait que la somme des concentrations est égale à 100 % pour déterminer l'absorption ; cette méthode peut servir pour les échantillons massifs, mais elle ne marche que si chaque phase a au moins un pic isolé (donc il ne doit pas y avoir de phase amorphe).

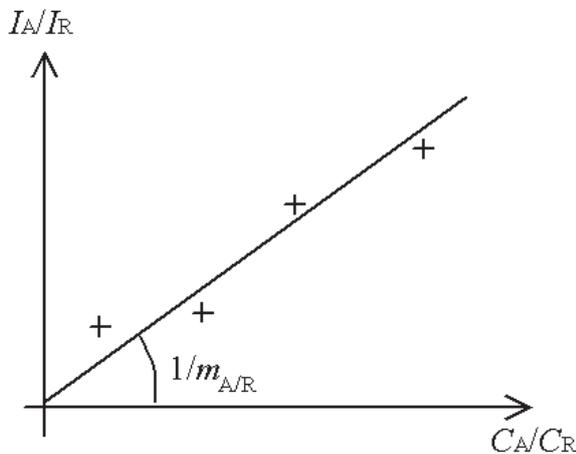


Figure 9 : Étalonnage de la phase A avec étalon interne (phase R)

Les échantillons servant à déterminer le coefficient m sont parfois appelés «étalons externes». Cette méthode est sensible aux superpositions de pics, ainsi qu'aux variations de hauteur relative (orientation préférentielle). Pour ce dernier point, on peut mesurer plusieurs pics d'une phase (si ils sont disponibles...) et faire la moyenne.

Certaines personnes travaillent avec les hauteurs de pics, mais ceci revient à faire une hypothèse : les largeurs des pics sont les mêmes d'un échantillon à l'autre, ce qui n'est vrai que sous certaines conditions (absence de microcontraintes, taille de cristallites identique d'un échantillon à l'autre). Il faut aussi se méfier des décalages des pics. Par contre, lorsqu'elle est possible, cette méthode permet des mesures très rapides (on ne mesure que deux ou trois points par pic au lieu de faire un balayage intégral).

2.3. Méthode semi-quantitative

Supposons que l'on utilise le corindon (alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) comme étalon interne, avec systématiquement $C_{\text{cor}} = 50\%$. Supposons un mélange de n produits en proportions C_1, C_2, \dots, C_n et pour lesquels on mesure des surfaces de pic I_1, I_2, \dots, I_n . Si l'on fait les rapports des équations d'étalonnage deux à deux, on voit que la concentration et l'intensité du corindon s'éliminent :

$$C_i/C_j = (m_{i/\text{cor}}/m_{j/\text{cor}}) \cdot (I_i/I_j)$$

On peut donc au bout du compte s'affranchir de la présence de corindon dans l'échantillon inconnu, le corindon n'est utilisé que pour déterminer les coefficients $m_{i/\text{cor}}$. Les coefficients sont déterminés à partir d'un échantillon de phase i pure, donc un mélange 50 % i + 50 % corindon, on a alors :

$$C_i/C_{\text{cor}} = 1 = m_{i/\text{cor}} \cdot (I_i/I_{\text{cor}})$$

Ce coefficient est donc en théorie indépendant du diffractomètre et des conditions de mesure, mais il dépend du pic de la phase. La littérature, plutôt que m , donne en fait le coefficient I_i/I_{cor} déterminé sur le pic le plus haut de la phase, on parle de coefficient « I/I_{cor} » («i-sur-i-cor»). On pourrait très bien utiliser une autre phase que le corindon, la méthode porte donc le nom générique de «RIR» pour «Rapport d'Intensité de Référence» («Reference Intensity Ratio»).

La correction d'absorption se base sur le fait que l'on travaille en faisant le rapport des intensités des phases mesurées, on ne peut donc extraire que $n-1$ équation indépendantes pour n inconnues. Il faut donc avoir une hypothèse supplémentaire, soit on connaît la concentration en une des phases, soit la somme des concentrations est égale à 100 %.

2.4. Méthode de Rietveld

La méthode Rietveld consiste, à partir de la structure cristallographique des phases (on connaît les « coefficients de réflexion » des atomes pour les rayons X ainsi que l'emplacement de chaque atome dans la maille), à simuler le diffractogramme que l'on aurait pour des concentrations données. On ajuste alors les concentrations pour se rapprocher du diffractogramme mesuré. La méthode Rietveld permet de simuler les superpositions de pics, et dans une moindre mesure les variations de hauteur relative (orientation préférentielle).

Avec cette méthode, on peut simuler un mélange de plusieurs phases. La proportion de chaque phase étant un des paramètres à affiner, la méthode de Rietveld permet donc de faire de la quantification.

Cette méthode est dite « sans étalon » car, contrairement aux méthodes quantitatives classiques, il est inutile d'étalonner l'appareil en passant des échantillons de composition connue.

Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque les phases ont des pics proches avec de nombreuses superpositions. Par contre, contrairement à une méthode quantitative classique (basée sur la surface ou la hauteur de quelques pics par phase), la méthode de Rietveld impose une mesure sur une grande plage angulaire (typiquement de 20 à 90°) et avec un bon rapport signal sur bruit, donc un temps d'acquisition relativement long (plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures selon le rapport signal sur bruit).

2.5. Exemple d'application aux catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs d'hydrogénation :

Les catalyseurs utilisés dans cet exemple pour démontrer l'apport de la diffraction des rayons X à la catalyse hétérogène sont des catalyseurs d'hydrogénation.

Les catalyseurs d'hydrogénation sont généralement composés d'une phase active sous forme d'oxydes

métalliques comprenant du cobalt et du molybdène (CoMo) ou du nickel et du molybdène (NiMo) ou encore du nickel-tungstène (NiW). Le support le plus communément employé pour ce genre de catalyseurs est la γ -alumine, sur laquelle les métaux sont présents sous forme d'oxydes amorphes dispersés à la surface. La dispersion optimale des phases métalliques est un point clef pour obtenir de bonnes performances catalytiques ; aussi, la présence de phases cristallines détectables par DRX telles que MoO_3 ou CoMoO_4 , preuve d'une dispersion insuffisante de la phase active sur le support, conduira inévitablement à de mauvaises performances catalytiques.

Lors d'un cycle industriel, le catalyseur subit un vieillissement dû principalement au dépôt de coke et d'impuretés (poisons) mais aussi au frittage de la phase active, conduisant à sa désactivation progressive. Le catalyseur en fin de vie est alors déchargé de l'unité et retraité en commençant par une étape de régénération. La régénération des catalyseurs usagés consiste à brûler le coke déposé sur la surface du catalyseur lors du cycle industriel. Néanmoins, en raison des conditions opératoires particulièrement sévères adoptées pendant la régénération (températures comprises entre 450°C et 550°C en atmosphère oxydante), plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu comme :

- le frittage des phases métalliques conduisant à la formation de phases massiques telles que CoMoO_4 ;
- la migration de certains atomes métalliques dans le support, tel que le Co^{2+} , conduisant à la formation d'une phase de type CoAl_2O_4 .

L'emploi de la DRX permet de suivre la formation de ces phases oxydes massiques type CoMoO_4 / NiMoO_4 ou MoO_3 engendrées lors de la régénération.

Dans les années 2000, une nouvelle technique est apparue pour récupérer, à partir d'un catalyseur régénéré, les performances d'un catalyseur frais : il s'agit de l'imprégnation des catalyseurs régénérés avec une ou plusieurs molécules organiques. Ce protocole permet de redisperser les phases massiques type CoMoO_4 formées lors de la régénération sur le support et confère ainsi au catalyseur des performances proches de celles d'un catalyseur frais. La mise au

point des conditions opératoires pour l'imprégnation de ces molécules organiques peut nécessiter de nombreux ajustements. Aussi, faire appel à des techniques de caractérisation robustes, fiables et rapides de mise en œuvre permet d'éviter les tests catalytiques longs et coûteux. Dans une telle étude, la diffraction des rayons X s'est révélée être une technique de choix pour la définition des conditions opératoires requises.

Catalyseurs utilisés

Le catalyseur frais qui a fait l'objet de cette étude est un catalyseur de type CoMo supporté sur γ -alumine, auquel un additif organique a été ajouté. Le catalyseur frais a été utilisé dans une unité pilote dans les conditions standard d'hydrotraitement, soit à une pression de 30 bars, une VVH de 1 h^{-1} , et avec un débit d'hydrogène par rapport à la charge (HC) tel que $\text{H}_2/\text{HC}=250 \text{ NL/L}$. Les consignes de températures ont été adaptées tout au long du test de sorte que la teneur en soufre de l'effluent reste de 10 ppm (norme des gazoles produits en Europe). La charge initiale (un mélange de Gazole Straight-Run et de Gazole LCO) est restée identique durant tout le test et contenait 8 000 ppm de soufre. Après 12 mois de test, la température du réacteur était de 390°C et le test a été interrompu. Le catalyseur alors déchargé a été régénéré à 480°C sous débit d'air. Après remise à l'air ambiant, le catalyseur régénéré présentait une perte au feu (teneur en composés volatils) de 4,5 % en poids. Deux catalyseurs ont été préparés à partir de la même souche de catalyseur régénéré, avec pour

objectif d'être réutilisés à un niveau de performances le plus proche possible de celui du catalyseur frais. Le catalyseur A a été obtenu par imprégnation à sec du catalyseur régénéré avec une solution aqueuse à 16 % en poids (par rapport au poids du catalyseur régénéré anhydre) d'acide citrique ; après un mûrissement de 3 h, le catalyseur imprégné a été séché à 220°C pendant 4h sous flux d'air de 2 L/h.g de catalyseurs. Le catalyseur B a été obtenu par imprégnation à sec du catalyseur régénéré avec une solution aqueuse à 16% en poids (par rapport au poids du catalyseur régénéré) d'acide formique ; après un mûrissement de 3 h, le catalyseur imprégné a été séché à 220°C pendant 4h sous flux d'air.

Identification de la structure des catalyseurs : nature des phases cristallines présentes

Le catalyseur régénéré décrit ici a été comparé avec le catalyseur frais en réalisant pour commencer l'identification de phase décrite ci-avant. Comme le montre la Figure 10, le diagramme DRX du catalyseur régénéré de type CoMo/ Al_2O_3 présente :

- en plus des raies caractéristiques de la phase gamma de l'alumine ($19,45; 31,9; 37,6; 39,5; 45,8$ et $67^\circ(2\theta)$)
- la présence de pics de diffraction supplémentaires par rapport au catalyseur frais, dont notamment un massif centré autour de $26,5^\circ(2\theta)$ attribuable à l'espèce CoMoO_4 massique.

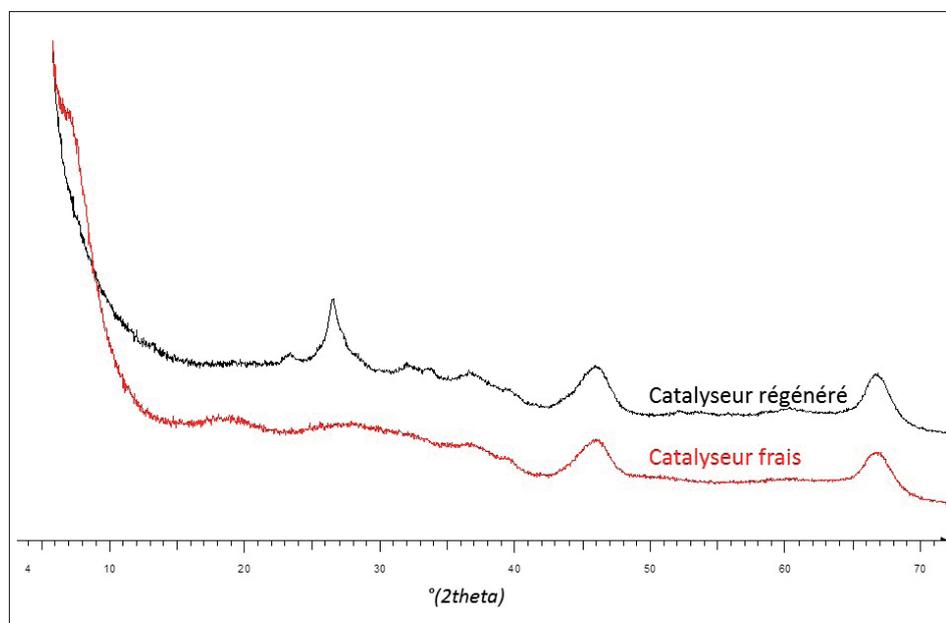


Figure 10 : Diagrammes DRX d'un catalyseur frais et du même catalyseur régénéré

Comme pour le catalyseur régénéré, l'identification de phase décrite ci-avant a été réalisée pour les catalyseurs A et B, traités selon deux protocoles différents.

La Figure 11 présente le diagramme DRX d'un catalyseur régénéré et modifié par imprégnation avec l'acide citrique selon un protocole optimisé (Catalyseur A) : le pic caractéristique de la présence de phase massique CoMoO_4 visible à l'échelle DRX autour de $26,5^\circ(2\theta)$ n'est pas observé, confirmant l'action redispersante de l'acide citrique vis-à-vis des phases massiques. Seuls les pics de la γ -alumine sont donc détectés.

Pour comparaison, le même catalyseur régénéré a été modifié par addition d'une autre molécule organique, l'acide formique, à l'aide d'un protocole similaire (Catalyseur B). Le diagramme DRX de la Figure 11 montre que le massif attribué à la phase massique CoMoO_4 est toujours présent, bien que son intensité soit faible. Il s'agit ici, comme sur le

catalyseur régénéré, du seul autre massif attribuable à des phases cristallines caractéristiques d'une perte d'activité catalytique.

Quantification des phases cristallines présentes

Nous nous sommes attachés à quantifier la teneur en CoMoO_4 présente sur les catalyseurs décrits ci-avant. Pour ce faire, nous avons d'abord cherché à appliquer la méthode semi quantitative décrite au paragraphe 2.3, mais il n'a pas été possible de réaliser de calibration avec le CoMoO_4 car ce dernier évolue lors du broyage de sa forme cristalline métastable β vers une forme stable α comme illustré sur la Figure 12. Il n'est donc pas possible de réaliser un mélange mécanique à partir de cette phase cristalline $\beta\text{-CoMoO}_4$.

Nous avons donc choisi de procéder par dosage avec un étalon interne qui est l'alumine gamma. Il est dès lors nécessaire ici de formuler les hypothèses suivantes :

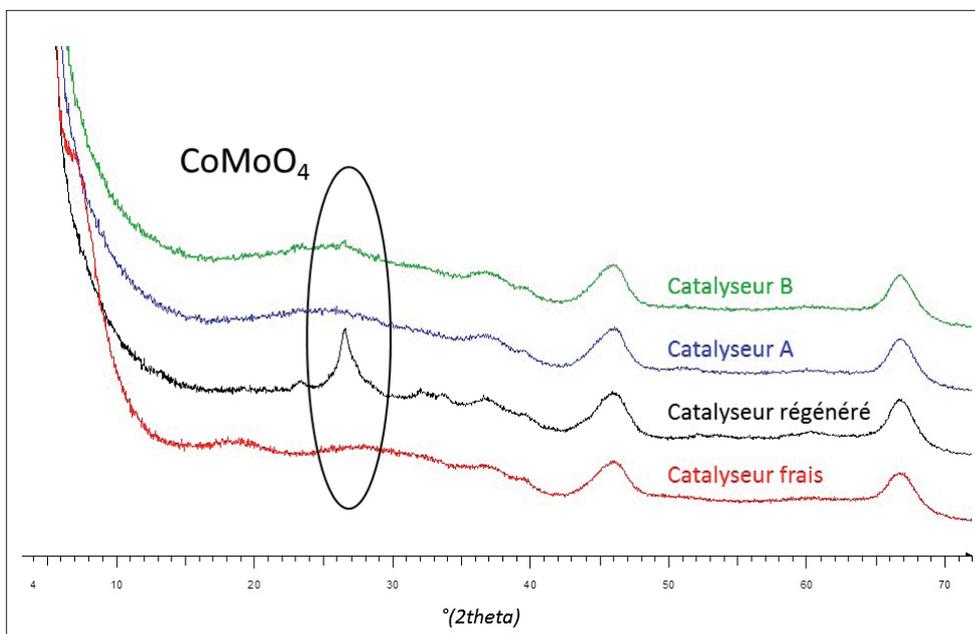
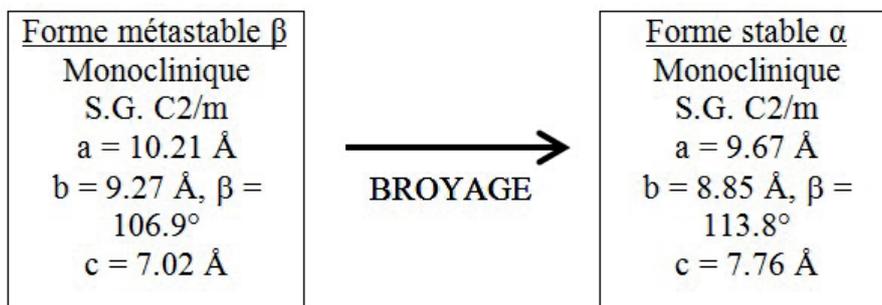


Figure 11 : Diagrammes DRX des catalyseurs frais, régénéré et modifiés A et B

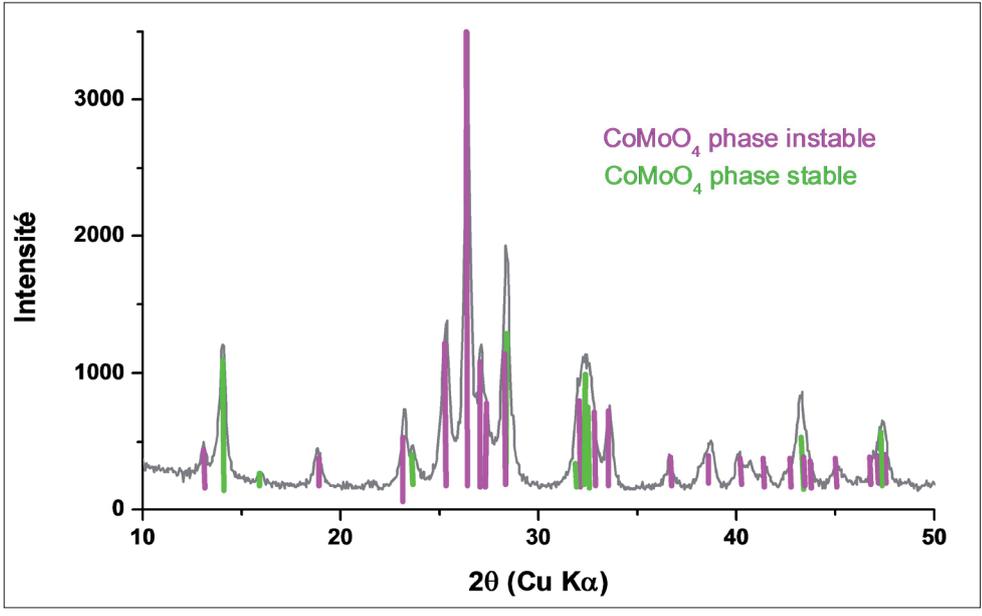


Figure 12 : Caractéristiques des deux formes CoMoO₄ et diffractogramme du mélange des deux phases

- d'abord, tous les échantillons contiennent la même teneur en métaux et en alumine (ce qui a été vérifié aux incertitudes près des analyses).
- ensuite, la présence de molécules organiques qui génèrent un fond de diffusion n'impacte pas les coefficients de réponse d'un catalyseur à un autre. Cette dernière hypothèse n'est pas vérifiable, mais permet une comparaison semi-quantitative suffisante pour le cas de cette application.

performances catalytiques respectives des catalyseurs, ainsi que le décrit le paragraphe suivant.

Evaluation des performances catalytiques et corrélation avec les caractéristiques structurales

Moyennant les hypothèses précédemment formulées, on montre que le catalyseur A ne présente effectivement pas de phase cristalline CoMoO₄. Au contraire, si l'on considère que le catalyseur régénéré présente 100% de CoMoO₄, alors le catalyseur B en contient encore 20 %. L'absence ou la présence de phases massiques peut être mise en lien avec les

La régénération du catalyseur ne permet pas de récupérer intégralement les performances catalytiques du catalyseur frais comme le montre la Figure 13, puisqu'une perte d'activité de +11,5°C à 40 ppm en poids de soufre effluent est observée (*Un écart en degrés positif indique une perte d'activité: il faut chauffer plus pour obtenir la même teneur en soufre dans l'effluent*).

Les deux catalyseurs A et B modifiés par l'ajout de molécules organiques ont été ensuite testés en activité catalytique. Les résultats sont montrés Figure

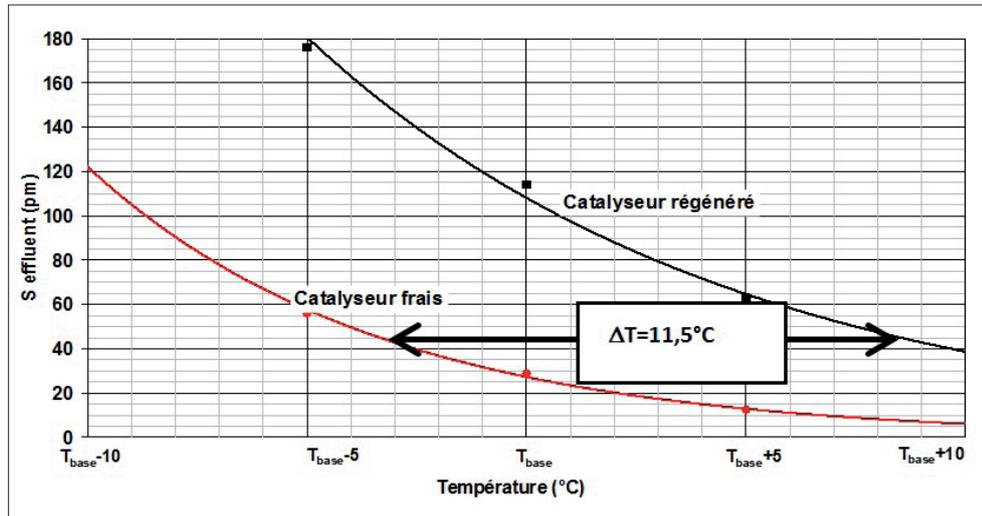


Figure 13 : Performances catalytiques des catalyseurs frais et régénéré (charge SRGO/LCO, p=30 bar, LHSV=1h⁻¹)

14 avec ceux des catalyseurs frais et régénéré pour comparaison. On observe que, grâce au protocole de modification comprenant l'acide citrique et les conditions opératoires optimisées, le catalyseur A récupère des performances proches de celles du catalyseur frais (l'écart de +2°C à 40 ppmwt de soufre effluent entre le catalyseur frais et le catalyseur A pouvant être considéré comme étant dans la marge d'erreur du test). Ce résultat est en bon accord avec l'absence de signaux DRX de la phase massique CoMoO_4 détectés sur le catalyseur A.

Par contre, le catalyseur B ne récupère que partiellement les performances du catalyseur frais, puisqu'un écart de +8,5°C à 40 ppmwt de soufre effluent par rapport au catalyseur frais est observé, ce qui est également en ligne avec la présence de phase massique CoMoO_4 résiduelle sur le diagramme de diffraction.

Ces résultats mettent donc bien en évidence une corrélation directe entre les performances catalytiques et la présence de phase massique résiduelle

CoMoO_4 détectée par diffraction des rayons DRX. La technique DRX s'avère donc être une technique élégante et rapide de suivi de la récupération des performances catalytiques des catalyseurs en suivant l'état de dispersion de la phase active métallique, permettant ainsi de limiter le nombre de tests d'évaluation en unité pilote, longs et onéreux à cette étape de présélection.

3. Conclusion

Le présent article a permis de présenter les avantages de l'analyse DRX en s'appuyant sur un descriptif détaillé de la méthodologie dans lequel les théories de la comparaison qualitative et quantitative sont exposées. Il montre aussi qu'en pratique, la théorie doit parfois être complétée de quelques vérifications additionnelles avant de pouvoir être appliquée. Néanmoins, bien que le cas idéal ne soit pas toujours celui attendu, il est toujours possible de réaliser des comparaisons semi-quantitatives, comme cela a été le cas ici.

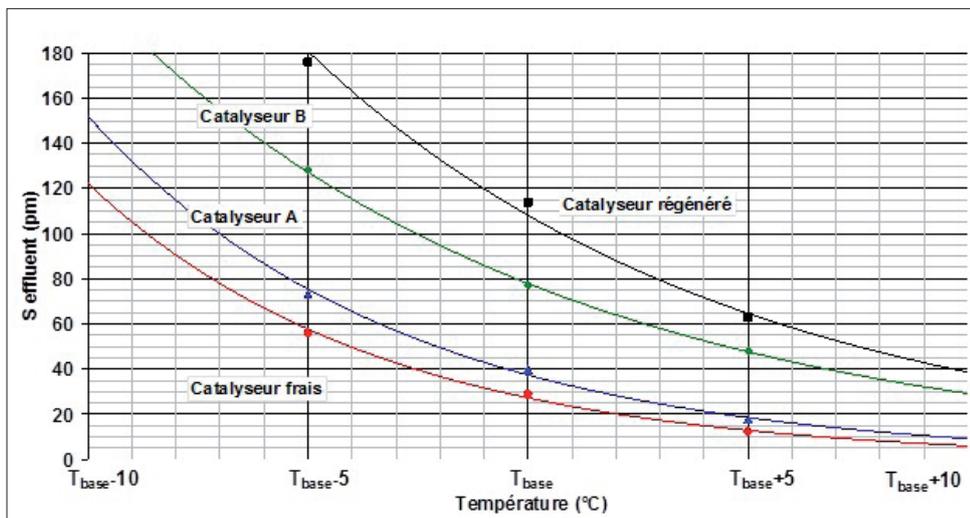


Figure 14 : Performances catalytiques des catalyseurs frais, régénéré et modifiés A et B (charge SRGO, $p=30$ bar, LHSV=1h⁻¹)

Catalyseur	% CoMoO_4 (relatif)	Performance HDS (relative, °C*)
Catalyseur Régénéré	100 (base)	11.5
Catalyseur Frais	0	0 (base)
Catalyseur A	0	2
Catalyseur B	20	8,5

Tableau 1 : Proportions relatives de CoMoO_4 entre les différents échantillons analysés / évalués

* Un écart en degrés positif indique une perte d'activité (il faut chauffer plus pour obtenir la même teneur en soufre dans l'effluent)

En l'occurrence la DRX permet à des laboratoires d'éviter de longs tests catalytiques souvent onéreux en réalisant une analyse DRX qui pourrait révéler de manière précise la présence de la phase cristalline CoMoO_4 sur des catalyseurs et donc prédire leur performance avec une précision suffisante.

Ce cas d'application n'est bien sûr pas le seul imaginable et fait cependant de la DRX une technique de choix dans l'industrie de manière générale.

Annexe - Description du test catalytique

Pour la présente étude, les 4 catalyseurs (frais, régénéré, et A et B) ont été évalués en HDS sur une charge réelle dans une unité pilote dans les conditions standard d'hydrotraitement, soit à une pression de 30 bar, une VVH de 1 h^{-1} , et avec un débit d'hydrogène par rapport à la charge (HC) tel que $\text{H}_2/\text{HC}=250 \text{ NL/L}$. Avant de lancer le test, le catalyseur frais est sulfuré in situ dans le réacteur en utilisant un Gazole Straight-Run auquel est ajouté 2% poids de diméthyle-disulfure dans des conditions similaires à celles du test. Les consignes de températures ont été adaptées de sorte que la teneur en soufre de l'effluent soit comprise entre 10 et 200 ppm pour tous les catalyseurs. Le soufre est mesuré par Fluorescence X (FX).

La charge (un mélange de Gazole Straight-Run et de Gazole LCO) est restée la même pour tous les tests et contenait 8 000 ppm de soufre. L'activité est déduite de l'écart de température à appliquer pour obtenir 40 ppm dans les effluents car à cette teneur l'erreur sur la mesure de soufre dans l'effluent reste acceptable. Ces valeurs sont déduites par lecture graphique après avoir tracé l'évolution du soufre en fonction de la température, à partir de trois points expérimentaux à températures variables. Les positions sont données à $\pm 2^\circ\text{C}$.

- [1] J-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Éd Dunod (Paris), 1997.
- [2] J.-L. Martin et A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux – II, Vol. 3 de Traité des matériaux, Éd Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (Lausanne), 1998.
- [3] B.D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Éd. Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1956.
- [4] H.P. Klug et L.E Alexander, X-ray diffraction procedures 2nd ed., éd. J. Wiley & Sons Inc. (New-York), 1974.
- [5] M. Deletter, A. Leriche and F. Cambier, A Linear Model for Both Qualitative and Quantitative X-Ray Analysis. Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique Silicates Industriels, 1992, vol 57, n°1-2, pp.1-8.
- [6] U.U. Jadhav, H.Hocheng, A review of recovery of metals from industrial waste, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol 54, 2, 2012.
- [7] Lei Pang, Chi Fan, Lina Shao, Kunpeng Song, Junxia Yi, Xing Cai, Jian Wang, Ming Kang, Tao Li, The Ce doping Cu/ZSM-5 as a new superior catalyst to remove NO from diesel engine exhaust, *Chemical Engineering Journal*, 253, (2014), 394–401.
- [8] Xiao Tiancun, Moreau Pierre, and Zhao Yanjun, Preparation of super active cobalt based hydrogenation catalysts, *Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, vol 53, 1, (2008), 166-167.
- [9] Gongshin Qi and Ralph T. Yang, Characterization and FTIR Studies of MnOx-CeO2 Catalyst for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO with NH3, *J. Phys. Chem. B*, 108, (2004) , 15738-15747.
- [10] Seunghee Youn, Soyeon Jeong, Do Heui Kim, Effect of oxidation states of vanadium precursor solution in V2O5/TiO2 catalysts for low temperature NH3 selective catalytic reduction, *Catalysis Today*, 232 (2014) 185–191.