

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (UMR CNRS 7315)

Année : 2014

Thèse N° 21-2014

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Stéphane POMMIER

le 30-06-2014

*Désarséniation et oxydation
des arséniures de nickel dans l'air et le dioxygène
- Application aux catalyseurs pétroliers -*

Thèse dirigée par Pierre LEFORT, Professeur, Université de Limoges
Co-encadrée par Stéphane VALETTE, Maître de conférences, Université de Limoges

JURY :

Président du jury : Jacques POIRIER, Professeur, Université d'Orléans

Rapporteurs : Francis REBILLAT, Professeur, Université de Bordeaux

Stéphane MATHIEU, Maître de conférences (HDR), Université de Lorraine

Invités : Jean-Pierre DUFOUR, Docteur, VALDI

Sophie COMTE, Docteur, VALDI



UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (UMR CNRS 7315)

Année : 2014

Thèse N° 21-2014

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Stéphane POMMIER

le 30-06-2014

*Désarséniation et oxydation
des arséniures de nickel dans l'air et le dioxygène
- Application aux catalyseurs pétroliers -*

Thèse dirigée par Pierre LEFORT, Professeur, Université de Limoges
Co-encadrée par Stéphane VALETTE, Maître de conférences, Université de Limoges

JURY :

Président du jury : Jacques POIRIER, Professeur, Université d'Orléans

Rapporteurs : Francis REBILLAT, Professeur, Université de Bordeaux

Stéphane MATHIEU, Maître de conférences (HDR), Université de Lorraine

Invités : Jean-Pierre DUFOUR, Docteur, VALDI

Sophie COMTE, Docteur, VALDI



“Տղայի շօ ակզ և հոռ ուրիշուցանի քօօց և հնչո ուր, խնայի օԴ”

Thomas A. Edison

A Juan-Bautista RONDA-IVARS,

Pierrette RONDA IVARS,

Gilbert POMMIER

Jeanine POMMIER

A mes parents

Ce travail de thèse a été réalisé au laboratoire de la Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (UMR/CNRS 7315) de l'université de Limoges. Sous la direction de Monsieur le Professeur LEFORT, à qui je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance pour les connaissances transmises, son souci constant de rigueur et les degrés de liberté qu'il m'a accordés.

Je tiens aussi à remercier le professeur Jacques POIRIER du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation d'Orléans pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury.

Mes remerciements vont aussi au Professeur Francis REBILLAT du Laboratoire des Composites Thermostructuraux de Pessac ainsi qu'au docteur Stéphane MATHIEU du laboratoire Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux de Nancy pour avoir accepté de participer à ce jury.

Le docteur Stéphane VALETTE a co-encadré cette thèse, il a toute ma gratitude pour son avis aiguisé sur le design des images du manuscrit.

Jean-Pierre DUFOUR, directeur industriel de VALDI, qui est à l'origine industriel de ce sujet de thèse à toute ma reconnaissance pour avoir proposé et suivi ce projet. Un grand merci à Sophie COMTE qui m'a suivi au quotidien lorsque j'étais en entreprise. J'en profite pour remercier les autres personnes du laboratoire de VALDI : Michèle DEBORD, David DELAGE puis Philippe RIBLEUR. Une entraide et une sympathie précieuse. Je remercie aussi particulièrement Jérémie GAERTNER pour son aide dans et en dehors de VALDI ainsi que David RAYNAUD. Tous ceux qui ont aussi partagé mon quotidien dans cette branche du groupe ERAMET : Lyonel, Priscilla, Marine, Clément, Samuel, Gaël, Franck, Rémi, Nathalie, Morgane, Vincent, Loïc,...

L'aide inestimable de Solange DEGOT, Marina SOUSTRE, Ariane MEGUEKAM-SADO, Etienne LABORDE, Nicolas LORY, Pierre CARLES et Richard MAYET lors des analyses, sans qui, les résultats ne seraient pas d'aussi bonne qualité.

Tous ceux qui ont partagé mes études (Julien et Florian entre autre qui sont des amis), partagé mon bureau (Aure, Geoffrey, Antoine, Alice, Anne, Yohan, Raphaëlle,... en espérant

qu'ils ne m'en veulent pas trop), partagé plus que des cafés (Simon, Sandrine, Diane, Pierre, Mathias,...) et tous ceux que j'ai côtoyé au laboratoire (Nicolas, Marion, Jean-René, David, Julie, Olivier, Chantal, Isabelle, Aenor, Johana,...)

Je remercie la famille du LEC rugby qui m'a permis de relâché la pression (et en boire pas mal), une vraie page d'histoire s'est écrite (Grand, Burette, Pim's, Perat, Dav, Jean-Gast, Tony, Sylvain, Chabalou, Claude, Jerem-T-reize, Morback, Rapiette, Tocard, Pat et les 30 autres avec qui on s'est donné corps et âme durant 5 ans).

Je remercie ma famille de sang, qui m'a supporté pendant des années a qui m'a certainement permis d'être où j'en suis actuellement et ma belle-famille pour leur générosité.

Enfin, à celle avec qui j'ai été sous le même toit durant cette thèse, qui a été un soutien indéfectible dans les moments les plus durs, merci Thao.

Sommaire

Introduction.....	6
Chapitre 1 Etude bibliographique	9
A. Les catalyseurs dans l'industrie pétrochimique	10
I. Pourquoi éliminer le soufre et l'arsenic contenus dans les pétroles bruts	10
II. Les coupes pétrolières	11
III. Les procédés industriels de hydrodésulfuration	13
IV. Les catalyseurs utilisés en hydrodésulfuration.....	16
B. L'arsenic, le nickel et leurs oxydes	22
I. L'arsenic	22
II. Le nickel	23
III. Les oxydes de nickel	23
IV. Les oxydes d'arsenic	25
C. Les arséniures de nickel.....	26
Chapitre 2 Matériaux et techniques expérimentales	30
A. Techniques expérimentales.....	31
I. La thermobalance.....	31
II. Diffraction des rayons X.....	33
III. Microscope électronique à balayage	34
IV. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique.....	34
B. Matières premières	35

Chapitre 3 Etude thermodynamique des réactions possibles dans les systèmes Ni-As-O40	
A. Diagramme Pression-Température pour la synthèse des arséniures de nickel	41
A. Diagrammes d'Ellingham	45
B. Les diagrammes de volatilité.....	48
I. Principe de la construction d'un diagramme de volatilité	48
II. Utilisation pratique du diagramme de volatilité.....	61
III. Diagrammes de volatilité des phases As_xO_y à différentes températures.....	63
IV. Diagrammes de volatilité des phases Ni_xO_y à différentes températures.....	65
V. Diagrammes de volatilité des phases Ni_xAs_y à différentes températures.....	66
Chapitre 4 Comportement des arséniures de nickel dans l'oxygène et dans l'air	70
A. Etude cinétique.....	73
I. Isothermes d'oxydation dans l'air et dans l'oxygène	73
II. Isobares d'oxydation dans l'oxygène	75
B. Microscopie et DRX.....	76
C. Discussion	83
I. Traitement des cinétiques par la méthode des affinités	83
II. Les réactions	88
III. La transformation de $Ni_{11}As_8$ en Ni_5As_2	88
IV. L'oxydation de Ni_5As_2	90
V. Mécanisme global de la réaction.....	95
Conclusion	99
Références bibliographiques.....	103
Annexes.....	110

Introduction

Les arséniures de nickel n'ont suscité que peu d'intérêt en tant que matériaux durant ces dernières décennies. Cependant, depuis longtemps, les structures cristallines de type NiAs (hexagonale compact) ont, elles, été étudiées [1], principalement à cause de la variété des propriétés magnétiques et électriques des composés qui cristallisent ainsi, et parce qu'il est possible de relier ces propriétés au comportement des électrons de type-d caractéristiques des métaux qui forment des composés binaires ayant cette structure [2,3]. Sinon, ces composés n'ont aucune utilité en tant que matériaux. Même comme source de nickel, les minerais d'arséniure naturel (par exemple la nickéline) ne sont pas utilisés à cause de la présence très polluante d'arsenic dans les sous-produits, mais aussi parce qu'on retrouve de l'arsenic dans le métal ou les alliages obtenus à partir de ces minerais.

Cependant, les arséniures de nickel sont bien connus dans le domaine des catalyseurs pour l'industrie du pétrole [4]. En effet, le nickel et des intermétalliques à base de nickel sont utilisés lors de l'hydrocraquage du pétrole, et l'arsenic est un poison pour ces catalyseurs, à cause de la fixation de l'arsenic sur leurs sites actifs [5]. Comme les coupes pétrolières de mauvaise qualité, qui contiennent un taux significatif d'arsenic, sont maintenant extraites, le problème de l'empoisonnement des catalyseurs devient de plus en plus préoccupant. La présente étude trouve ainsi son origine dans une demande industrielle en relation avec le secteur pétrolier. En effet, l'hydrotraitement dont le but est l'élimination du soufre et de l'arsenic et le craquage dans des tours de raffinage sous pression et en température, nécessitent de très grandes quantités de catalyseurs à base nickel, plus de 500 000 t/an [6], si bien que leur régénération est devenue une branche industrielle importante.

Le procédé utilisé pour l'élimination de l'arsenic consiste en des traitements thermiques empiriques dans l'air [7], plus ou moins efficaces, et les réactions impliquées restent totalement inconnues. Dans ces conditions, il est clair qu'un travail fondamental, apportant une meilleure connaissance de ces réactions est nécessaire, notamment afin d'optimiser par la suite les traitements de régénération. Ce travail a été consacré à cet objectif, en étudiant les réactions dans l'air ou dans l'oxygène d'une poudre commerciale d'arséniure de nickel afin d'approcher les mécanismes des réactions.

Chapitre 1

Etude bibliographique

On présente ici, tout d'abord la place des catalyseurs à base nickel dans l'industrie pétrolière afin d'expliquer comment se forment les arséniures de nickel, aussi bien lors des hydrotraitements que durant l'hydrocraquage, ce qui constitue la partie A de ce chapitre. Ensuite, dans une partie B, sont rappelées les données bibliographiques utiles pour la suite de l'étude concernant les éléments et les composés impliqués : l'arsenic, le nickel, les arséniures de nickel, et leur réactivité avec l'oxygène.

A. Les catalyseurs dans l'industrie pétrochimique

I. Pourquoi éliminer le soufre et l'arsenic contenus dans les pétroles bruts

« Les émissions dans l'atmosphère de dioxyde de soufre (SO_2), d'oxydes d'azote (NO_x), de composés organiques volatils (COV) et d'ammoniac (NH_3) contribuent aux phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de formation de l'ozone troposphérique. Afin d'améliorer la protection de l'environnement et de la santé humaine, et compte tenu du caractère transfrontalier de ces polluants, la limitation de ces émissions a fait l'objet de travaux sous l'égide de la Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies (CEENU) et au sein de l'Union Européenne. ».

Ce premier paragraphe du Programme National de Réduction des Emissions (PNRE) de polluants atmosphériques illustre la volonté affirmée, à l'échelle nationale, européenne et mondiale, de lutter contre la pollution de l'air et de s'engager pour la protection de l'environnement.

La pollution atmosphérique citadine est due en grande partie aux gaz d'échappement des véhicules en circulation qui produisent des composés azotés de type NO_x , ainsi que des composés soufrés SO_x . L'azote provient de l'air, et la production de NO_x est indissociable des combustions qui se produisent dans les moteurs à explosion, mais le soufre, lui, est contenu dans l'essence ou le gazole, et peut être supprimé. Bien sûr, les gaz d'échappement sont traités par les pots catalytiques, mais les SO_x sont particulièrement redoutables, car, en plus de leur pouvoir polluant intrinsèque, ce sont des poisons des catalyseurs contenant des métaux nobles utilisés dans les pots catalytiques. Les composés soufrés s'oxydent en sulfates (SO_4^{2-}) qui se fixent sur

les métaux nobles (sites actifs) de manière irréversible, empêchant ensuite le traitement normal des effluents contenant des NO_x.

Concernant l'arsenic, il est également clair que la teneur de cet élément dans les carburants doit être infime ou nulle, compte tenu de son extrême toxicité immédiate sur les populations.

C'est pourquoi les pétroliers et la communauté scientifique ont dû s'interroger sur les traitements des carburants automobiles, bien en amont de leur consommation finale, afin de trouver des innovations technologiques permettant d'approcher, entre autres, le niveau « soufre zéro », et évidemment le niveau « arsenic zéro », tout en continuant à fournir une essence de qualité, c'est-à-dire à fort indice d'octane.

II. Les coupes pétrolières

Le pétrole brut ne peut être utilisé en l'état, il doit au préalable subir une transformation en différents produits finis : carburants, combustibles, matières premières pour la pétrochimie et autres produits spécifiques (bitume, huiles lubrifiantes). C'est l'objectif du raffinage de transformer des pétroles bruts, d'origines et de compositions diverses, en produits pétroliers utilisables. Une des étapes du raffinage est l'obtention de produits intermédiaires appelés « coupes » par distillation. Trois types de « coupes » pétrolières sont obtenues dans une tour de distillation : les légers (du propane aux essences), les moyens (du kérosène au fuel domestique) et les lourds (bitumes, fuels lourds, huiles de bases, cires et paraffines) [8], comme le montre la Figure 1.

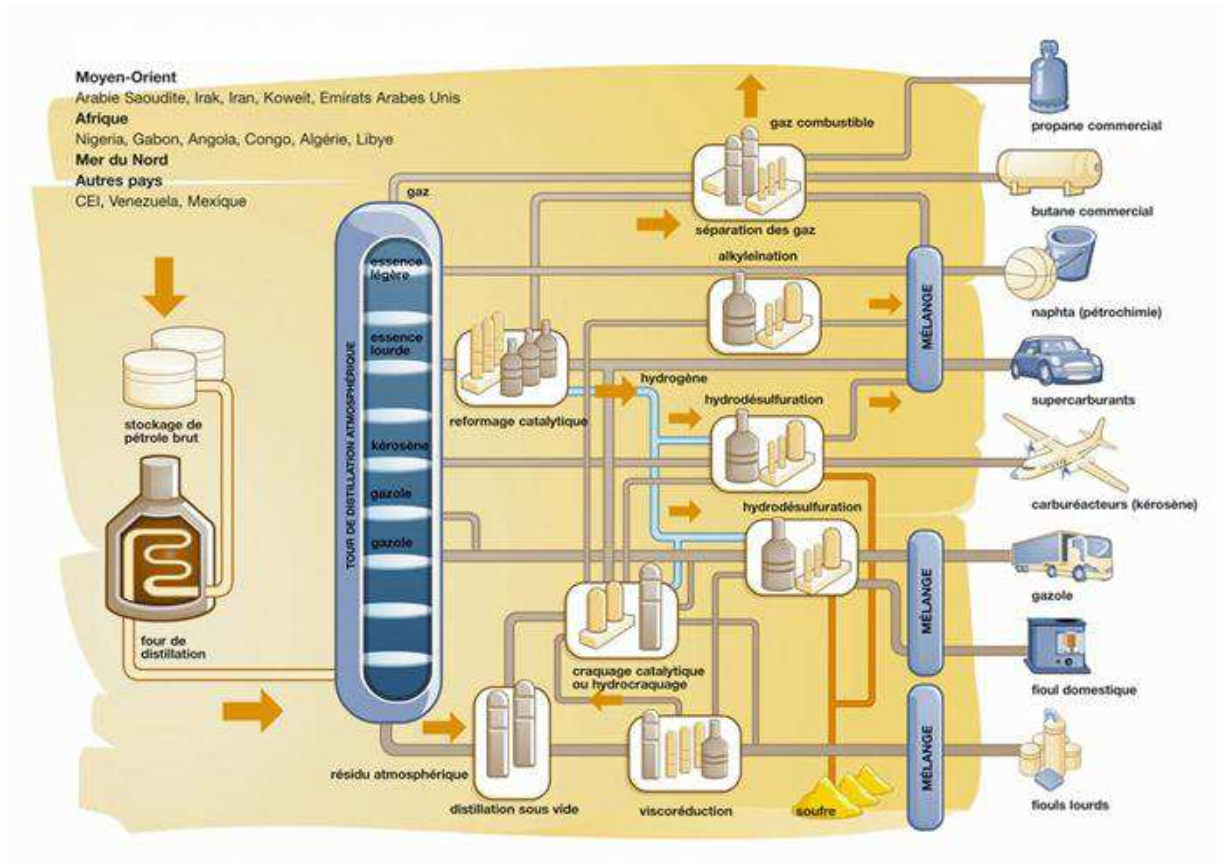


Figure 1 : Schéma général simplifié d'une raffinerie [9]

Depuis les chocs pétroliers des années 70, la demande pétrolière mondiale s'oriente de plus en plus vers des produits légers et intermédiaires, très demandés pour la fabrication de carburants. Pour suivre l'évolution du marché se sont développés divers procédés de conversion des hydrocarbures lourds tels l'hydrocraquage, le craquage catalytique, la viscoréduction ou la cokéfaction. Ces procédés se sont accompagnés du développement de nouveaux catalyseurs de raffinage.

La majorité du soufre est retiré des coupes pétrolières lors d'une étape appelée craquage catalytique (Fluid Catalytic Cracking ou FCC). Des travaux antérieurs ont montré que le système réactionnel du craquage catalytique était complexe et la nature des sites actifs aussi bien que les différentes réactions restent encore des domaines sujets à controverses. Cependant, il convient de présenter en quelques pages comment sont supposés se former sur les catalyseurs les composés soufrés et arséniés dont l'élimination des seconds fait l'objet de ce travail.

III. Les procédés industriels de hydrodésulfuration

Les raffineries mettent en œuvre différents procédés de conversion du pétrole brut. Celui-ci est en premier lieu distillé en plusieurs fractions caractérisées par leur température d'ébullition, et ensuite ont lieu les traitements d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation par hydrotraitement [10].

Les procédés d'hydrotraitement permettent de purifier les différentes coupes pétrolières. Les impuretés à éliminer sont le soufre (hydrodésulfuration HDS), l'azote (hydrodésazotation), l'oxygène (hydrodésoxygénation) et les métaux (hydrodémétallation).

L'hydrotraitement est un procédé de raffinage qui permet la rupture des liaisons carbone-hétéroatome en présence d'hydrogène et d'un catalyseur, à plus ou moins haute température et pression selon les caractéristiques des charges à traiter et la qualité du produit désiré [11,12].

L'hydrodésulfuration est le traitement qui nous intéresse particulièrement. Le procédé d'hydrodésulfuration consiste à éliminer le soufre des composés sulfurés par réaction avec l'hydrogène, le soufre étant transformé en sulfure d'hydrogène [13] selon des réactions du type :

$$\text{Hydrocarbures sulfurés} + \text{H}_2 = \text{hydrocarbures} + \text{H}_2\text{S}$$

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont pour la plupart des sulfures de métaux de transition du groupe VI « promus » par des éléments du groupe VII (CoMo, NiMo, NiW), et supportés sur de l'alumine (la signification du terme « promu » est explicitée au § IV-2-a ci-après). L'alumine utilisée comme support est généralement de haute pureté, ce choix étant justifié par un bon rapport surface spécifique/prix et une grande résistance mécanique. De plus, l'alumine est régénérable [14]. La composition classique de ces catalyseurs neufs correspond à une teneur massique en oxyde de cobalt ou de nickel comprise entre 1 et 4%, en oxyde de molybdène entre 8 et 16% et en oxyde de tungstène entre 12 et 25%. La phase active de ce type de catalyseurs est la phase sulfure, c'est pourquoi tous ces catalyseurs subissent une étape de sulfuration in ou ex-situ pour les rendre actifs [7]. Le choix des métaux de la phase active dépend de l'application du catalyseur. Les catalyseurs à base de CoMo sont d'excellents catalyseurs d'hydrodésulfuration alors que les catalyseurs à base de NiMo sont très actifs en hydrogénation et hydrodésazotation [15], ceci n'empêche pas l'utilisation des NiMo en HDS. Les conditions

opératoires (pression, température, temps de contact, débit relatif d'hydrogène) sont très variables et dépendent de la coupe pétrolière traitée et des produits attendus.

Un réacteur d'hydrodésulfuration de raffinerie tel que représenté en Figure 2 a un diamètre de l'ordre de 5,2 m, une hauteur d'environ 84 m et contient de 50 à 150 tonnes de catalyseurs [16] installés en sandwich entre des lits de billes céramiques inertes (alumine-silice) appelées « répartiteurs ». La température est comprise entre 340 et 370 °C et la pression qui y règne est d'autant plus élevée que la teneur en soufre des catalyseurs est élevée (généralement $6 \cdot 10^6$ Pa).

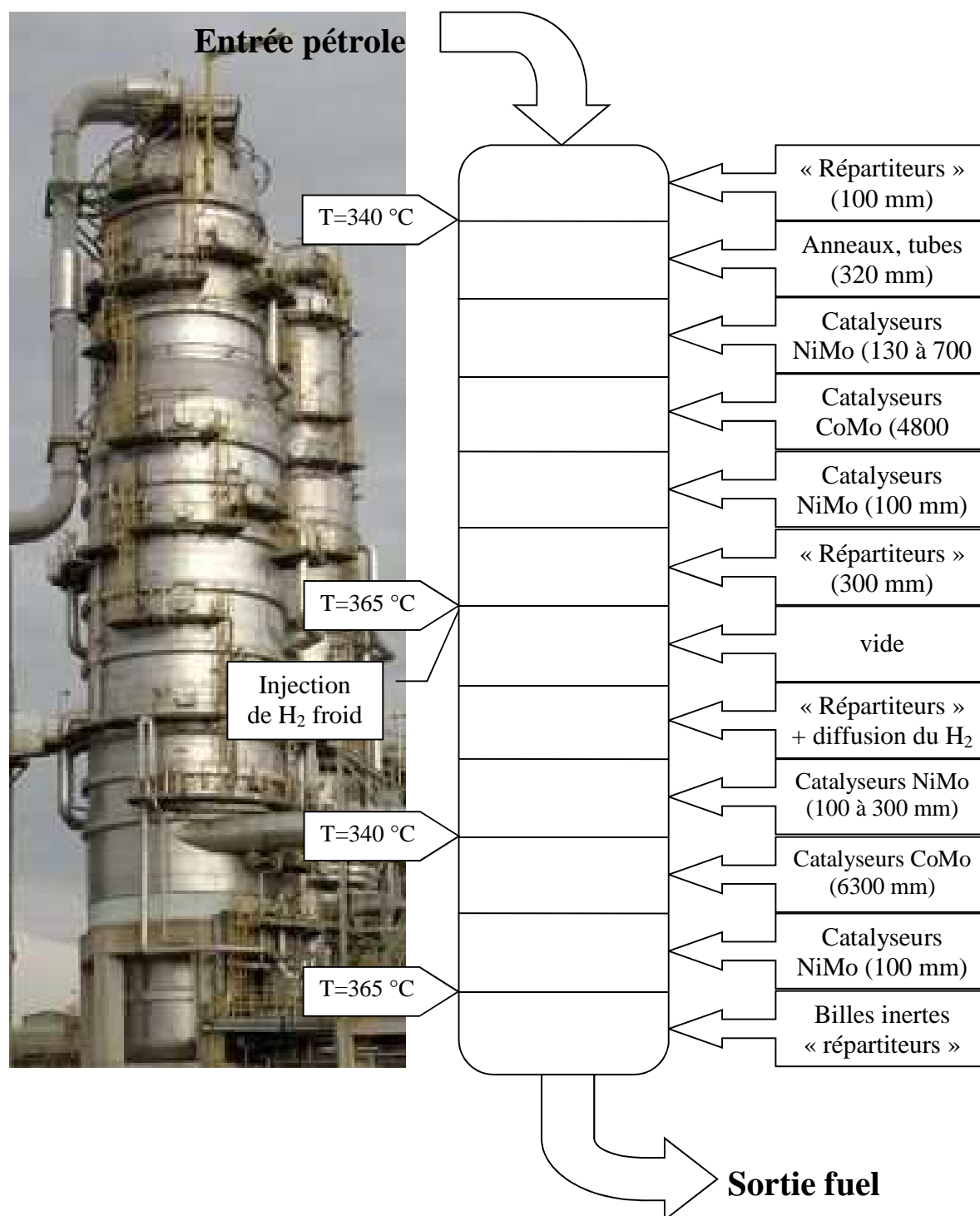


Figure 2 : Plan de la charge d'un réacteur d'hydrodésulfuration, les longueurs données correspondant à la hauteur approximative du lit des catalyseurs dans chaque compartiment

IV. Les catalyseurs utilisés en hydrodésulfuration

1. Mise en forme des catalyseurs : exemple des NiMo

La nature exacte des supports des catalyseurs demeure très confidentielle, mais il semblerait qu'il s'agisse de nanocristaux d'alumine- γ légèrement frittés pour les solidariser [17,18]. Ces supports dit « extrudés » ont une porosité très fine de l'ordre du nanomètre et ils sont inertes c'est-à-dire qu'ils ne participent pas à la catalyse. De manière classique, les précurseurs NiMo/ Al_2O_3 - γ sont préparés par imprégnation du support alumineux avec des solutions des sels des éléments à déposer, à savoir l'heptamolybdate d'ammonium (HMA) et le nitrate de nickel, auxquels on ajoute parfois des éléments dits dopants, comme le phosphore ou le fluor. La préparation des catalyseurs a donc lieu en plusieurs étapes [19]. La première est l'imprégnation du support dans un volume de solution contenant les sels des métaux à déposer. Les espèces diffusent dans les pores de l'alumine, et les sels se déposent sur la surface du solide, c'est l'étape de maturation. Les solides obtenus sont ensuite séchés pour éliminer le solvant puis calcinés afin d'éliminer les ions non désirés et de restructurer la phase oxyde c'est l'état des catalyseurs neufs. Enfin, les précurseurs oxydes sont activés pour générer les phases d'oxydes sulfurés. L'activation consiste en la sulfuration des catalyseurs [20]. Pour ce faire, les catalyseurs subissent un traitement sous courant de H_2 - H_2S pour les sulfurer et former un composé de type Ni-Mo-S. Après la sulfuration, les cristaux multicouches de MoO_3 sont fragmentés en petites cristallites de MoS_2 dans lesquels est incorporé le nickel qui a un effet dopant du site MoS_2 [21,22].

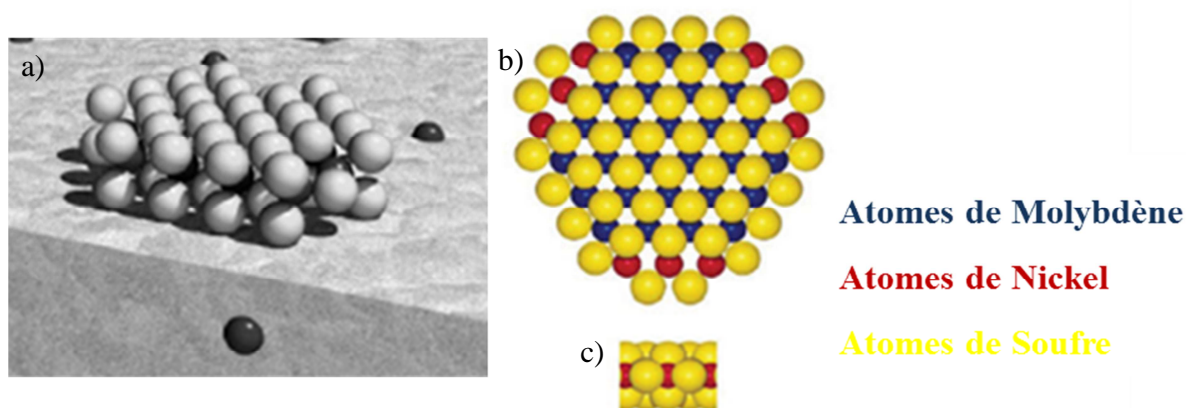


Figure 3 : a) Schéma montrant les sites actifs Ni-Mo-S [23], b) Organisation des sites actifs Ni-Mo-S [24] et c) vue en coupe [24]

Ces petits cristaux sont les sites actifs du catalyseur, ce sont ces sites qui permettent la catalyse. La Figure 3 donne une représentation schématique des sites actifs à la surface du support d'alumine, et explique comment ils sont organisés en « nanoclusters » [23,24].

Sur les trois représentations de la Figure 3, les atomes d'oxygène n'apparaissent pas, et ils ne sont d'ailleurs jamais représentés dans la littérature. La Figure 3a montre comment sont organisés les sites actifs à la surface du support alumineux. Ils sont de taille nanométrique et se présentent sous forme de feuillets. La Figure 3b montre que les atomes de nickel ne se mettent que sur certaines faces du site actif, on dit qu'ils viennent « décorer » la phase Mo-S. La Figure 3c montre que ces sites actifs ont une épaisseur faible, d'environ deux à trois couches atomiques.

2. *Modèles structuraux*

a. **Catalyseur non promu**

Il est admis que la phase active des catalyseurs utilisés en hydrotraitement est composée de sulfure de molybdène MoS_2 [24]. Cette phase présente une structure lamellaire bidimensionnelle, composée d'une couche d'atomes de molybdène (Mo) entre deux couches d'atomes de soufre. Chaque atome de molybdène est entouré de 6 atomes de soufre en coordination prismatique trigonale. La morphologie du feuillet est hexagonale. Les sites actifs sont les atomes de molybdène situés sur les bords et sur les coins des feuillets et possédant donc des insaturations de coordination [10,11].

b. **Catalyseur promu par le nickel ou le cobalt**

Le modèle de la phase mixte Ni-Mo-S, proposé par Topsøe [25,26] est à l'heure actuelle le modèle le mieux étayé. La phase active y possède une structure sensiblement identique à celle d'un catalyseur non promu. En présence de promoteur, les catalyseurs sont considérablement plus actifs que ceux où le molybdène est seul. En conséquence, le taux d'activation par l'hydrogène est augmenté. Le promoteur (Ni ou Co) est localisé sur les bords des feuillets de MoS_2 dans un site pentacoordiné situé dans le plan des atomes de molybdène.

Sur le support se trouvent également des cristallites de MoS_2 et de Ni_9S_8 . Par ailleurs, au cœur de la base alumineuse, à la surface des pores, des atomes de nickel, en forte interaction

avec le support, occupent des sites tétraédriques et des sites octaédriques à la surface avant la sulfuration. L'activité catalytique est gouvernée par cette phase.

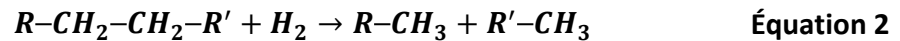
Le rôle des promoteurs nickel et cobalt est qu'ils réduisent l'énergie de liaison métal-soufre, favorisant la création de lacunes sur le molybdène. Ainsi, le soufre contenu dans le pétrole se fixe au molybdène, puis se lie facilement à l'hydrogène pour former H₂S. L'activité catalytique est donc démultipliée.

3. Action des catalyseurs

Les principales réactions de désulfuration se produisant au cours de l'hydrotraitement sont la rupture de la liaison carbone-soufre du pétrole et l'hydrogénation du soufre lié au molybdène par le dihydrogène injecté dans les colonnes de raffinage :



Ensuite, dans les conditions expérimentales rencontrées industriellement, les paraffines à grand nombre de carbone (présentes initialement ou générées par la désulfuration) peuvent subir une réaction d'hydrocraquage :



La difficulté de désulfurer les composés soufrés augmente dans l'ordre :

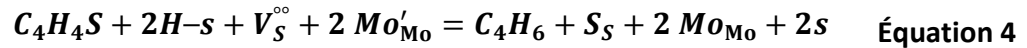
thiols < thiophènes < benzothiophènes < dibenzothiophènes

En utilisant la notation de Kröger-Vinck [27], la littérature peut se résumer comme suit : le site *s* de surface du catalyseur d'hydrogénation et de désulfuration est associé à des lacunes anioniques $V_S^{\circ\circ}$ et à des sites Mo'_{Mo} situés sur une arête du cristal MoS₂, et il permet ainsi la succession de trois étapes élémentaires de réaction au cours des désulfurations, comme celle du thiophène, pris ici comme exemple :

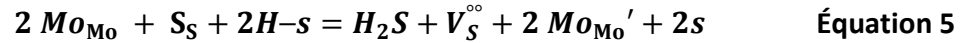
- Activation de H₂ par adsorption dissociative sur un site *s* de surface du catalyseur :



- Rupture de la liaison C-S et insertion de S²⁻ dans la lacune $V_S^{\circ\circ}$:



- Elimination du soufre de surface (après une deuxième activation de H₂ sur un site voisin):



En utilisant les symboles de la notation de Kröger-Vink, dont tous les symboles sont présentés sur le Tableau 1

Type de défaut	Symbole	Remarques
Lacune en site M	V_M''	Des ions divalents ont été choisis comme exemple avec comme formule du composé MX ; M^{2+} et X^{2-} cation et anion
Lacune en site X	$V_M^{\circ\circ}$	
L sur un site M	L_M'	Ion dopant L^+
N sur un site M	N_M°	Ion dopant N^{3+}
Electron libre	e'	
Trou libre	h°	
Ion M interstitiel	$M_i^{\circ\circ}$	$^{\circ}$: charge positive
Ion X interstitiel	X_i''	$'$: charge négative

Tableau 1 : Index des notations de Kröger-Vink

4 Mécanisme de fixation de l'arsenic

Les mécanismes réactionnels de la fixation de l'arsenic sont mal connus, mais il s'agit certainement d'une simple adsorption, puisqu'on peut régénérer les catalyseurs par chauffage dans l'air.

La réaction des complexes organo-arseniés sur la surface des catalyseurs Ni/Al₂O₃ [28] peut être utilisée comme modèle pour le mécanisme d'empoisonnement par l'arsenic (Figure 4). On suppose que l'arsenic inclus dans des composés organique au sein du pétrole réagit avec les sites actifs et forme des composés avec le nickel des catalyseurs [29].

En fait, on peut penser que l'étape de diffusion, qui forme l'arséniure de nickel cristallin après imprégnation totale du catalyseur, n'est peut-être pas cinétiquement quantitative dans les tours d'hydrotraitement, dont la température est sans doute un peu basse, mais il est possible que l'étape de régénération qui implique un chauffage à température plus haute (cf. § 5 ci-après) soit responsable d'une telle diffusion centripète de l'arsenic dans le catalyseur.

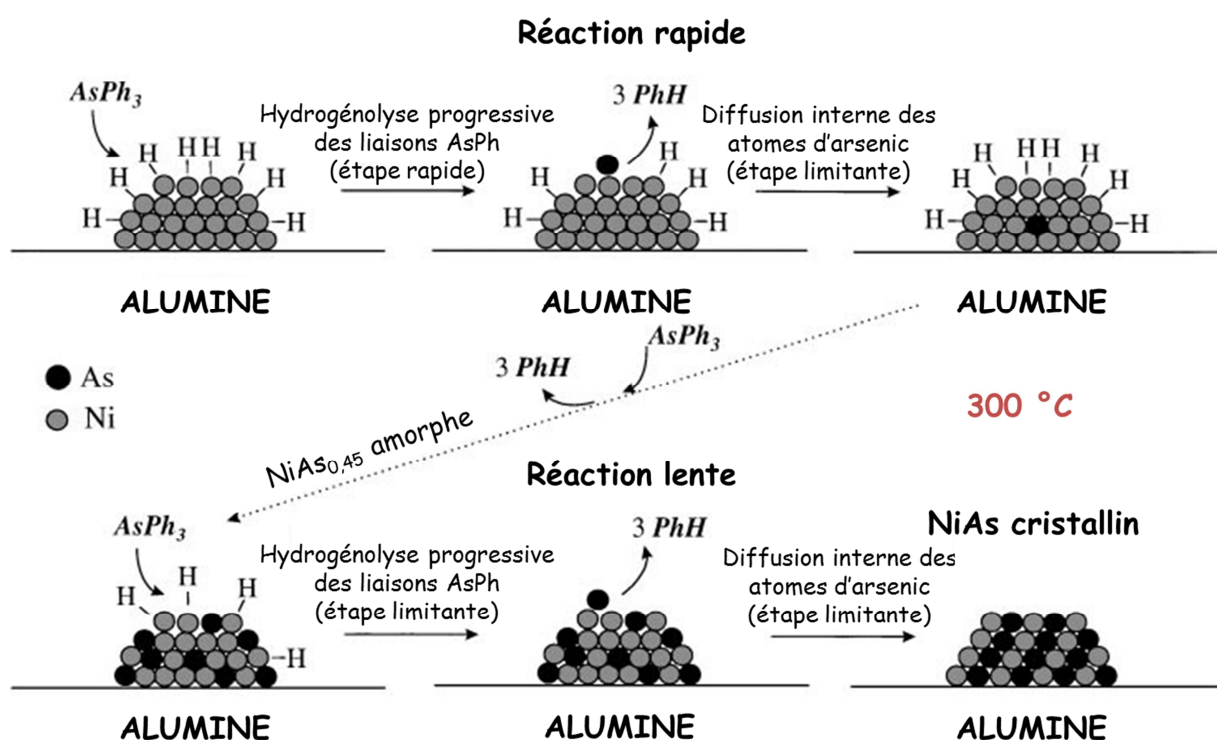


Figure 4 : Schéma d'empoisonnement des sites actifs par l'arsenic [5]

5 Désactivation/régénération

La désactivation des catalyseurs provient de trois phénomènes : leur dégradation thermique (exemple : frittage), leur empoisonnement (exemple : fixation d'un hétéroatome comme l'arsenic sur des sites actifs ou comme le silicium ajouté au pétrole sous forme de polyéthers de silicium [30] pour servir d'agent anti-moussant lors de l'extraction du pétrole), et leur encrassement par dépôt de « coke ». Cette dernière cause de désactivation est souvent la plus

importante. Le « coke » est généralement constitué de molécules très polyaromatiques, et la désactivation des catalyseurs s'explique par l'empoisonnement (ou la couverture) des sites actifs.

Pour ce qui nous intéresse principalement ici, l'empoisonnement des catalyseurs peut provenir d'éléments contenus dès l'origine dans le pétrole, comme l'arsenic [31] ou le sodium [32]. Lors du raffinage, le pétrole arrivant par le haut des colonnes, ces poisons se déposent sur les premières couches de catalyseurs [33] (Figure 5). Les premiers compartiments du haut de la Figure 2 sont ainsi les plus riches en impuretés, les suivants sont moins pollués.

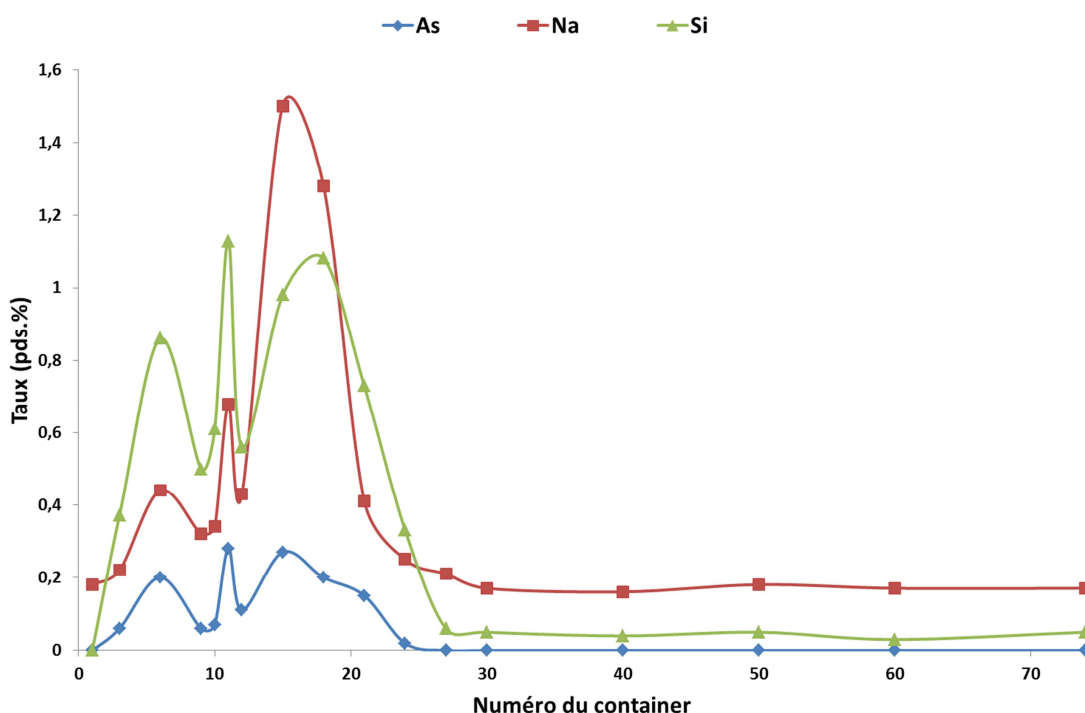


Figure 5 : Profils de contamination en As, Na et Si d'un lot de catalyseurs usés, en fonction du numéro du compartiment [34]

Lorsque le catalyseur n'est plus assez efficace (empoisonné, encrassé, fritté...), certaines entreprises comme EURECAT, en France, se chargent de les réactiver en éliminant les espèces polluantes par chauffage (400 à 600 °C) sous air. Les catalyseurs ainsi régénérés sont donc réutilisables. En fait, la régénération par combustion sous air élimine surtout efficacement le « coke ».

Cependant, une perte d'activité des catalyseurs est observée après chaque cycle de régénération car les catalyseurs ne sont pas débarrassés complètement de l'arsenic, et après plusieurs régénérations l'empoisonnement des sites actifs devient irréversible (cette observation venant en appui de l'hypothèse d'une diffusion centripète de l'arsenic due à la régénération, comme évoqué plus haut). Progressivement, les catalyseurs ne sont plus assez stables et/ou efficaces [35] (dans le vocabulaire des « pétroliers » la stabilité d'un catalyseur est définie simplement par le temps d'utilisation entre deux régénérations [36]). Arrivés ainsi « en fin de vie », les catalyseurs désactivés sont considérés par l'industrie pétrochimique comme des déchets, ils sont alors envoyés à des entreprises comme VALDI, en France, pour qu'ils soient valorisés.

On comprend alors à quel point serait intéressant un procédé d'élimination de l'arsenic des arséniures ainsi formés, à condition cependant de ne pas avoir à mettre en œuvre les méthodes complexes de la métallurgie extractive du nickel.

Malheureusement, la littérature est quasi-inexistante sur la désarséniation de l'arséniure de nickel [37,38], qui fait donc l'objet de cette thèse, dont on peut considérer qu'elle se situe en terrain pratiquement vierge.

On se propose donc, pour achever la partie bibliographique de ce travail de faire rapidement le point des connaissances essentielles sur l'arsenic, sur le nickel, leurs oxydes, et enfin les arséniures de nickel.

B. L'arsenic, le nickel et leurs oxydes

I. L'arsenic

L'arsenic est un élément dont l'abondance dans la croûte terrestre est évaluée à $5 \cdot 10^{-4} \%$, c'est-à-dire du même ordre de grandeur qu'un métal rare [39]. Sa notoriété, il la doit surtout à sa nocivité et donc à son utilisation en tant que poison [40]. Il interfère dans plusieurs réactions enzymatiques, affectant tous les organes du corps humain. Moins d'un gramme d'arsenic suffit à tuer 5 personnes adultes en l'espace de quelques heures. Il se trouve associé à l'or, au cuivre ou encore à l'argent dans les gisements.

L'arsenic a pour numéro atomique 33, avec une couche de valence s^2p^3 partagée par l'azote, le plomb, l'antimoine et le bismuth correspondant aux degrés d'ionisation 3 et 5. Le premier potentiel d'ionisation est de 10,5 eV, ce qui est haut pour un métal, mais plutôt bas pour un non-métal. Son rayon atomique est de 0,125 nm, juste un peu plus grand que celui du soufre, et son rayon covalent est de 0,121 nm. Le seul isotope stable a le nombre de masse 75. Sa masse atomique est de 74,92159 g/mol.

Dans la nature, on trouve l'arsenic combiné avec le soufre [41] dans l'orpiment, As_2S_3 , ou le réalgar, AsS [42]. On le trouve aussi dans l'arsenopyrite, $FeAsS$, le gersdorffite ($NiAsS$). Ou encore le glaucodot ($(Co,Fe)AsS$). Combiné au nickel, il forme les composés naturels nickeline $NiAs$, maucherite $Ni_{11}As_8$ ou orcelite Ni_5As_2 , qui seront présentés plus loin.

II. Le nickel

Le nickel est un métal identifié par le Suédois Cronstedt en 1751 qui cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (comme le fer- γ ou le cobalt- β) avec un paramètre de maille de 0,3517 nm à 20 °C. Il est possible sous certaines conditions de pression et température d'obtenir le nickel sous forme hexagonale [43–45].

Le nickel a pour structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, pour une masse molaire de 58,6934 g/mol. Il apparaît comme peu réactif car il se forme à sa surface une pellicule d'oxyde qui le protège contre des réactions ultérieures ce qui explique bon nombre de ses usages, notamment dans les pièces de monnaie d'usage courant.

III. Les oxydes de nickel

Le nickel peut prendre différents degrés d'oxydation, mais il n'existe aucun sous oxyde défini de nickel, l'oxyde quasi unique étant le monoxyde NiO .

Concernant les oxydes supérieurs, rares et peu étudiés, on peut citer Ni_3O_4 , qui n'est stable que sous certaines conditions et durant un laps de temps limité, le dioxyde de nickel (NiO_2) [46,47], et le sesquioxyde de nickel (Ni_2O_3) qui est utilisé pour l'industrie des batteries, en catalyse [48] ou pour comme matériau dopé pour les varistances. Ils se transforment en NiO avec dégagement d' O_2 à partir de 600 °C.

NiO existe à l'état naturel sous deux formes allotropiques séparées par une transition λ à une température de l'ordre de 250 °C (Point de Currie antiferromagnétique). Au-dessous de ce point, la structure est rhomboédrique, pseudo cubique. Elle passe progressivement à la structure cubique à faces centrées vraies (type NaCl) [49]. Cet oxyde, de couleur verte est en fait le seul qui soit stable comme le montre la Figure 6, avec une température de fusion de 1957 °C à pression atmosphérique.

NiO présente une semi-conduction ionique de type-p, avec des lacunes de nickel comme défaut ponctuel prédominant. La dépendance de la pression d'oxygène sur les processus gouvernant les différents défauts ponctuels ont été rapportés et interprétés et indiquent que les lacunes peuvent être simplement ou doublement chargées [50].

Les cinétiques d'oxydation du nickel sont paraboliques à température au-dessus de 1100 °C, alors qu'elles adoptent un comportement sous-parabolique à des températures plus basses.

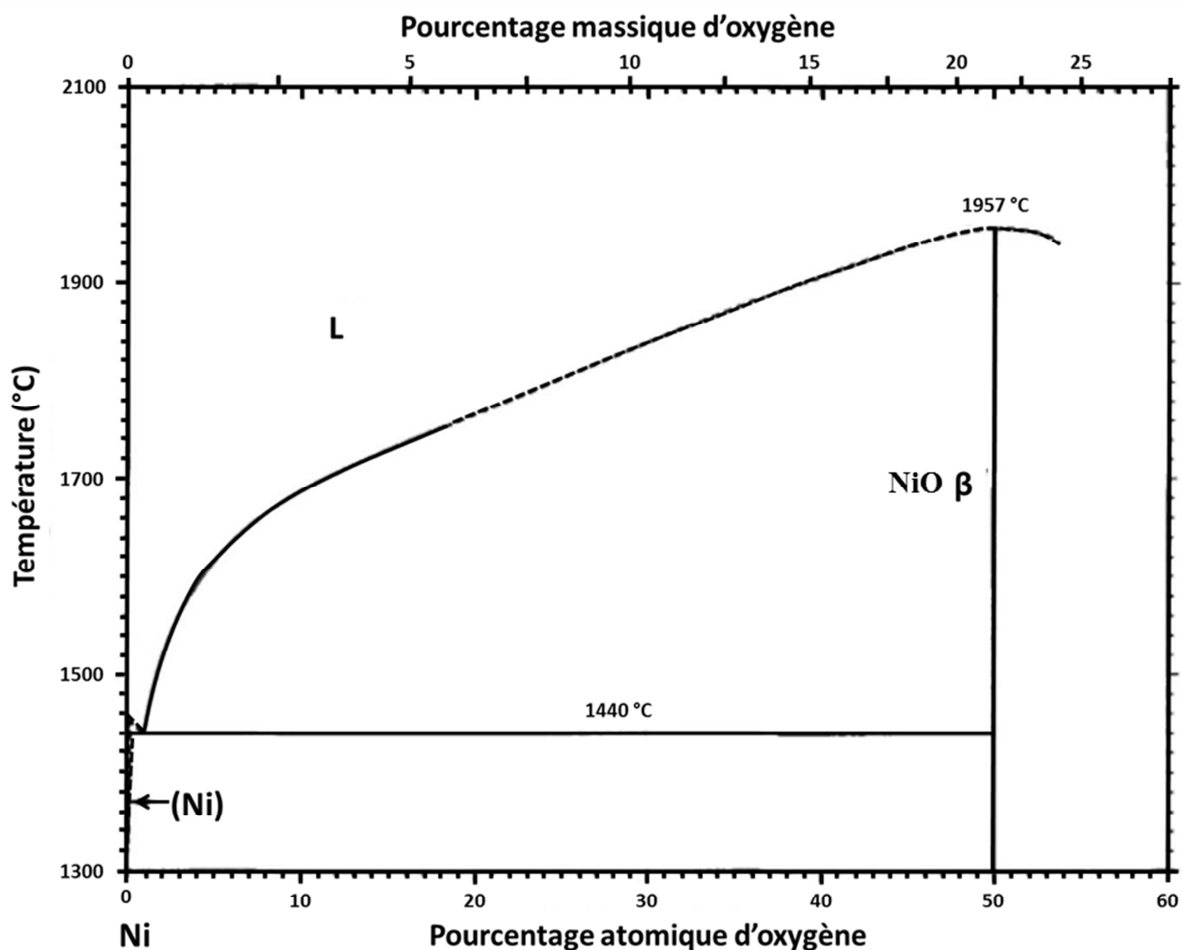


Figure 6 : Diagramme de phases Ni-O à hautes températures [51]

IV. Les oxydes d'arsenic

Sans doute du fait de la toxicité de l'arsenic, ses oxydes ont été peu étudiés. As_4O_6 ou As_2O_3 existent aussi bien en phase solide qu'en phase gazeuse, il ont une utilité en médecine pour le traitement des cancers [52], pour la synthèse de pesticides et de produits pharmaceutiques, comme agent de décoloration ou pour l'affinage du verre et des émaux et dans le traitement du bois. Les réactions de cet oxyde sous forme solide en présence de différentes atmosphères a été étudié par thermogravimétrie [53], quelle que soit l'atmosphère, avant 300 °C, la réaction de volatilisation s'amorce. Cet oxyde n'est donc stable sous air qu'à basse température. L'hémipentoxyde As_2O_5 , a aussi été étudié [54], et s'évapore à partir de 600 °C. Il sert d'intermédiaire chimique pour la fabrication d'arséniates et pour la fabrication d'herbicides.

C. Les arséniures de nickel

Le système binaire As-Ni est caractérisé par l'existence de deux composés définis $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ et NiAs et [55,56] et deux solutions solides qui sont les phases Ni_5As_2 et NiAs_2 comme le montre la Figure 7.

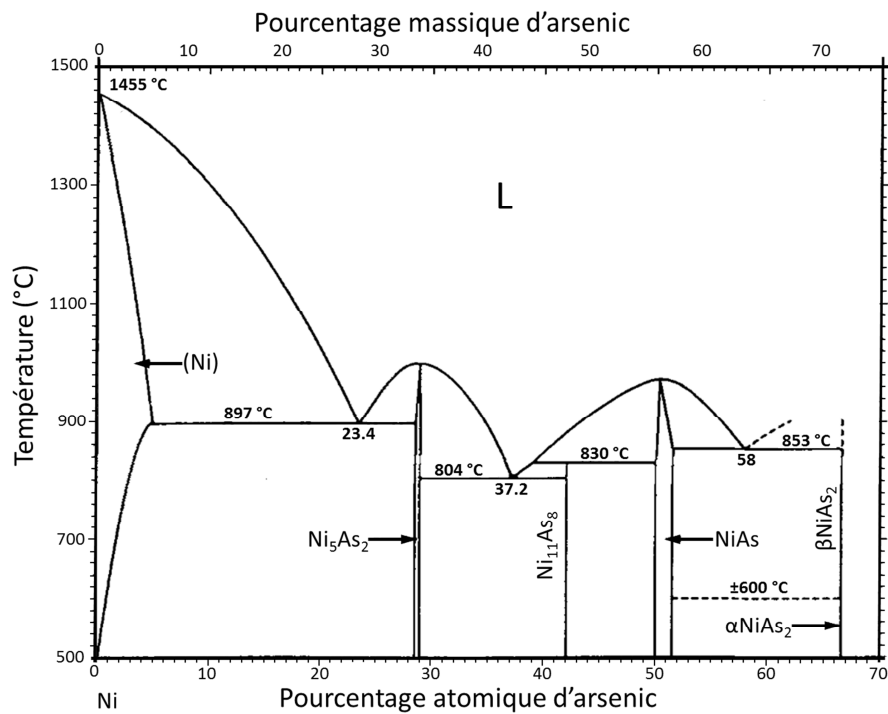


Figure 7 : Diagramme binaire du système As-Ni [57]

Selon [58], la phase Ni_5As_2 a une petite gamme d'homogénéité qui s'étend des deux côtés du ratio stœchiométrique 2 : 7 de $28,09 \pm 0,16$ à $28,74 \pm 0,16$ at.% As.

La structure NiAs est la plus connue, et elle correspond d'ailleurs à une structure type enseignée en cristallographie qu'adoptent bon nombre de composés. La nickeline, arséniure de nickel naturel (ou niccolite), est un composé typiquement covalent (moins de 2 % d'ionicté) en raison d'une très faible différence d'électronégativité χ entre Ni et As ($\Delta\chi = 0,2$ dans l'échelle de Pauling). L'arsenic qui forme un réseau hexagonal compact où le nickel occupe les sites octaédriques [59] (cf. la Figure 8).

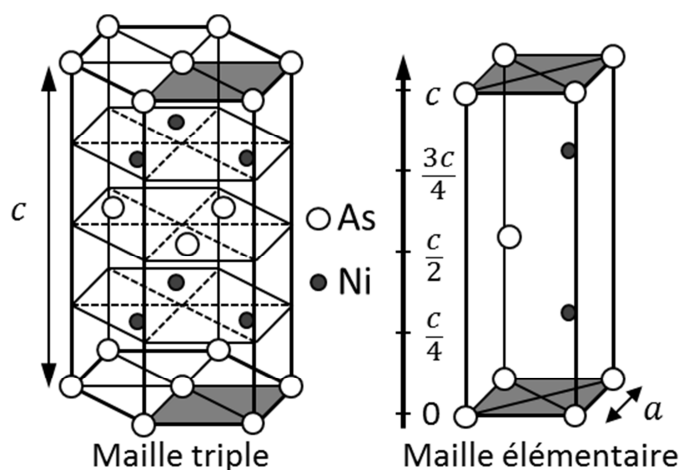


Figure 8 : Maille élémentaire de la nickeline et représentation du 1/3 de maille [60]

Les valeurs de a et c sont respectivement égales à 0,360 et 0,501 nm, pour un rapport $c/a = 1,39$. Dans la maille complète, l'arsenic occupe les nœuds du réseau h.c, il y a donc 6 atomes As par maille. Le nickel occupe tous les sites octaédriques, il y a donc 6 atomes Ni par maille. La masse volumique de l'arséniure NiAs est de $7,570 \text{ g/cm}^3$.

Les deux autres composés définis Ni_5As_2 (orcelite) $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ (maucherite) sont plus rares dans la nature, donc moins connus, mais surtout plus complexes [61]. Les compositions massiques et atomiques de chacun des éléments sont rapportées au Tableau 2 et leurs mailles à la Figure 9.

Composé	Élément	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
Maucherite	Ni	51,86	57,89
	As	48,14	42,11
Orcelite	Ni	65,14	70,46
	As	34,86	29,54

Tableau 2 : Proportion des éléments nickel et arsenic dans la maucherite et l'orcelite

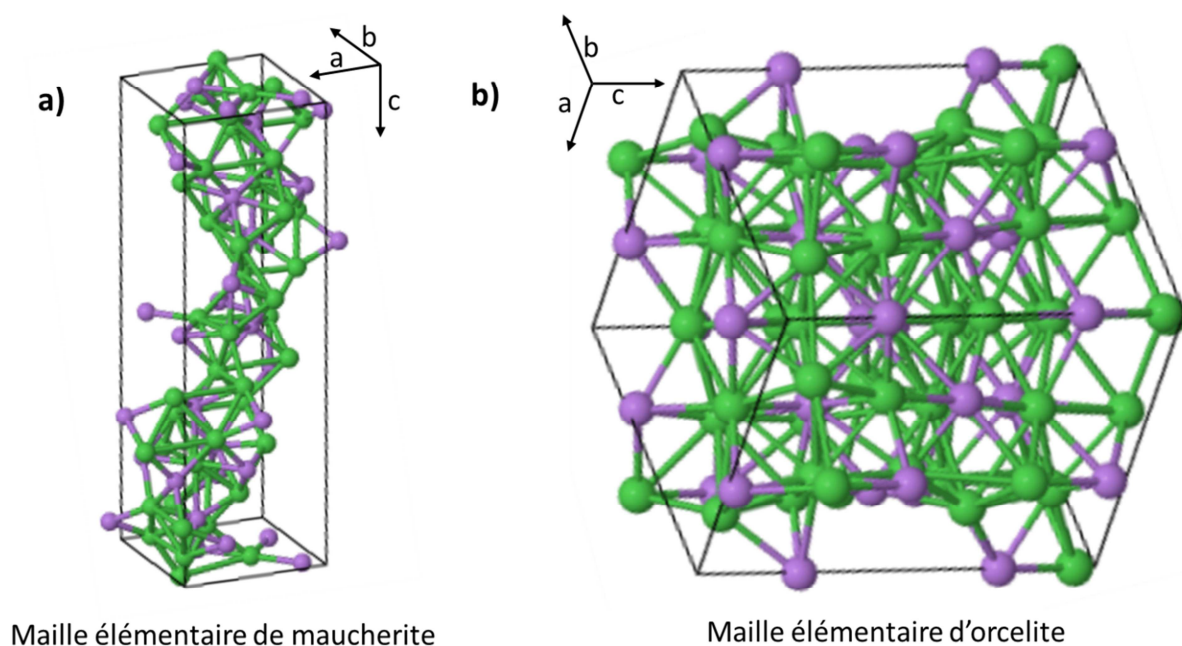


Figure 9 : Mailles élémentaires de la maucherite a) et de l'orcelite b) [62]

La maucherite (Figure 9a) est hexagonale, alors que l'orcelite (Figure 9b) est tétragonale. Dans la première les angles valent tous 90° , avec $a = b = 0,6872 \text{ nm}$ et $c = 2,1821 \text{ nm}$, avec un groupe d'espace $P4_12_12$ et une masse volumique vaut 8103 kg/m^3 . Pour l'orcelite, de formule empirique $\text{Ni}_{4,77}\text{As}_2$, de groupe d'espace $P6_3\text{cm}$, $a = b = 0,6815 \text{ nm}$ et $c = 1,2489 \text{ nm}$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ la masse volumique vaut 8519 kg/m^3 .

Chapitre 2
Matériaux et
techniques
expérimentales

A. Techniques expérimentales

I. La thermobalance

Le schéma de la Figure 10 présente le principe de la thermobalance utilisée pour cette étude. Il s'agit d'un appareil « SETSYS Evolution 2400 » de SETARAM (France), équipé d'un four avec des éléments chauffants en graphite. La température est contrôlée par un thermocouple de type Pt/Rh 6 %/30 %.

La poudre est introduite en prises d'essais de 10 mg dans un creuset cylindrique à culot hémisphérique en alumine. De part et d'autre du creuset, des entailles ont été usinées, grâce à une scie filaire. Le but de ces trous est de pouvoir laisser s'échapper les phases gazeuses (pouvant se produire à ces températures) qui pourraient être plus lourdes que l'air, et donc rester dans le creuset, modifiant ainsi la pression de dioxygène lors des réactions d'oxydation.

Les gaz utilisés sont l'air (du réseau d'air comprimé du laboratoire), le dioxygène et l'argon. Ces deux derniers, fournis par Air Liquide, ont une qualité de 99,999 %, contenant de l'eau comme impureté majeure comme reporté au Tableau 3.

Dioxygène	Argon
$H_2O < 3 \text{ ppm mole}$	$H_2O < 2 \text{ ppm mole}$
$C_nH_m < 0,2 \text{ ppm mole}$	$O_2 < 0,5 \text{ ppm mole}$
	$CO + CO_2 < 0,1 \text{ ppm mole}$
	$C_nH_m < 0,2 \text{ ppm mole}$
	$N_2 < 0,5 \text{ ppm mole}$
	$H_2 < 0,01 \text{ ppm mole}$

Tableau 3 : Teneur en impuretés du dioxygène et de l'argon utilisés

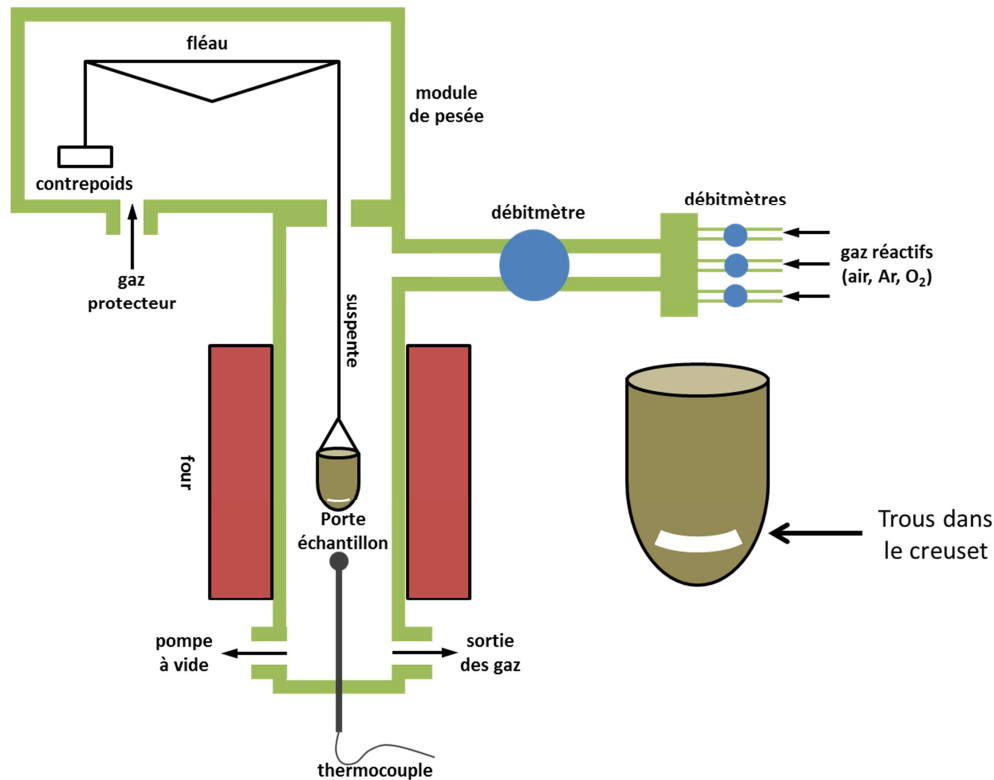


Figure 10 : Schéma du principe de la thermobalance

Un débitmètre est fixé sur chaque arrivée de gaz et un mélangeur, couplé à un débitmètre massique (BROOKS, USA), permet de garantir les teneurs en chacun des gaz dans le cas des mélanges. Les gaz sont introduits dans la thermobalance au-dessus de l'échantillon, et l'évacuation se fait sous l'échantillon. Il est possible de purger l'enceinte grâce à une pompe à vide, avant l'introduction des mélanges gazeux.

Pour tous les essais, un débit constant est réglé à 20 mL/min ($3,33 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), quelles que soient l'atmosphère et la température choisies. Pour les essais sous air, le creuset est introduit dans le four quand la température voulue est atteinte, et l'incertitude sur le départ de la réaction est estimée à une minute, correspondant au temps nécessaire pour que l'ensemble creuset + échantillon atteigne la température de consigne (Figure 11a). Quand du dioxygène pur, ou un mélange un mélange Ar/O₂ est utilisé, la poudre est introduite à température ambiante dans le four, qui est alors placé sous vide puis rempli d'argon. Après une montée en température à 30 °C/min, puis abaissée à 5 °C/min 15 °C avant la température de consigne, le mélange de gaz

est introduit quand la température est de 5 °C inférieure à celle désirée, ce qui limite l'incertitude à quelques secondes (Figure 11b).

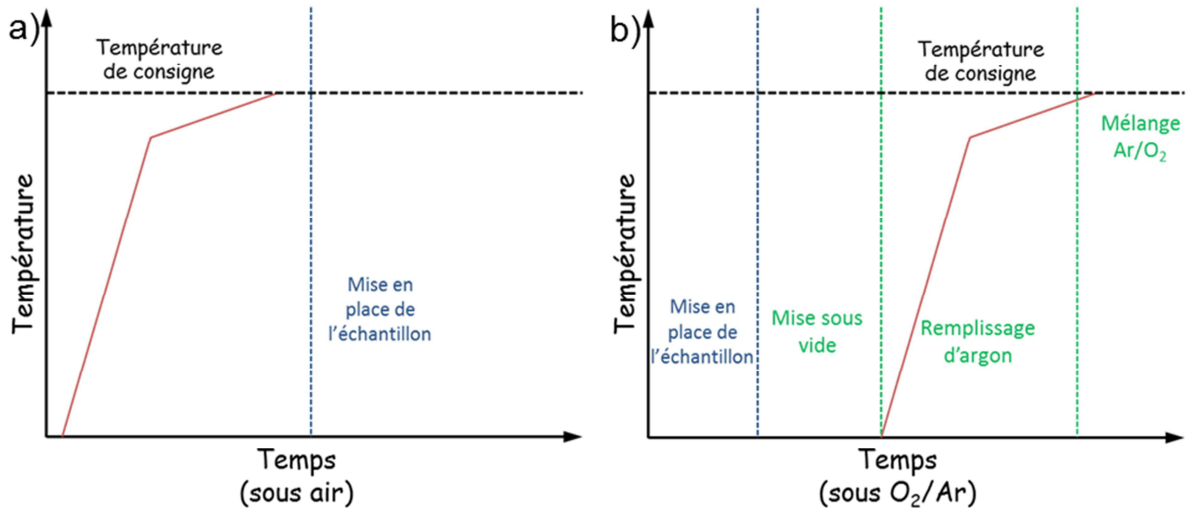


Figure 11 : Schéma des montées en température a) sous air et b) sous O₂

II. Diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé pour la diffraction des rayons X (DRX) est un « D5000 » (Siemens Bruker, Karlsruhe, Allemagne) en géométrie Bragg-Brentano (θ , 2θ) en utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 0,15406$ nm) dans une gamme d'angles (2θ) de 25° à 80° avec un pas de 0,07° et un temps d'exposition de 5 s.

Pour les matériaux contenant certains éléments (Fe, Co, Ni), ce qui est le cas des arséniures de nickel étudiés ici, l'interaction avec un faisceau de rayons X provoque l'émission de rayons X secondaires (fluorescence) qui vient s'ajouter au bruit de fond et compliquer les diffractogrammes. Pour éliminer cette fluorescence le diffractomètre est équipé d'un détecteur Sol-X (Bruker AXS, Karlsruhe, Allemagne) constitué d'un élément Si(Li) refroidi à - 90 °C, ce qui conduit à une meilleure précision angulaire qu'un détecteur classique à scintillation, en réduisant le bruit de fond. Les diagrammes de diffraction sont ensuite indexés à l'aide du logiciel DIFFRACplusEVA (Bruker AXS, Karlsruhe, Allemagne) et des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Dans le cas de l'étude cinétique de NiAs, la masse de poudre à analyser était très faible comparée à la quantité de poudre classiquement utilisé pour ce type d'analyse et une plaque en plastique spéciale a été préparée pour permettre d'analyser seulement quelques milligrammes de poudre. Cette plaque a été analysée seule et le diffractogramme obtenu est retiré de ceux des poudres analysées.

Les fiches JCPDS suivantes ont été utilisées :

- Ni₅As₂ (00-010-0260) ;
- Ni₁₁As₈ (00-008-0085) ;
- NiO (04-006-6160).

reproduites en Annexe 1.

III. Microscope électronique à balayage

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été faites sur un appareil PHILIPS XL30 (tension d'accélération de 20 kV), équipé d'un dispositif EDS avec un détecteur silicium-lithium permettant d'identifier tout élément dont la masse molaire est supérieure à celle du carbone.

IV. Dosage par spectrométrie d'absorption atomique

Les dosages par spectrométrie d'absorption atomique (acronyme anglais AAS pour Atomic Absorption Spectrometry) ont été effectués sur un appareil SOLAAR s Series AA spectrometer, de Thermo Scientific (France). La mesure des teneurs en éléments contenus dans des solides comme les poudres que nous avons eu à analyser, nécessite une mise en solution par « digestion acide » (à l'eau régale).

Pour cela, les prises d'essai sont introduites dans un bécher contenant de l'eau régale préparé 24 h avant la dissolution (temps de repos nécessaire pour que le mélange soit homogène et que l'eau régale soit efficace) avec de l'acide nitrique (1 mL d'acide à 66 %) et de l'acide chlorhydrique (4 mL d'acide à 37 %). Le mélange est disposé sur une plaque chauffante (85 °C) sous agitation magnétique (un verre de montre étant déposé sur le bécher) durant 3 h pour obtenir la dissolution complète de la phase solide.

Pour les mesures, concernant le nickel aussi bien que l'arsenic, la gamme de linéarité de l'absorption (les longueurs d'ondes considérées sont de 193,7 nm pour l'arsenic et de 232,0 nm pour le nickel) s'étend entre 0 et 5 mg/L et une droite d'étalonnage a été tracée (avec des étalons à 1, 2, 3 et 5 mg/L). Les solutions de concentration supérieure à 5 mg/L ont été diluées avant la mesure. Enfin, les résultats obtenus ont été vérifiés systématiquement par la méthode des ajouts dosés pour éliminer l'influence de l'eau régale sur l'absorbance mesurée.

B. Matières premières

L'arséniure de nickel utilisé est un produit industriel fourni par Alfa Aesar (USA). Il se présente sous forme de pépites de moins de 10 mm. La pureté métallique est de 99,5 % m, le reste étant du cobalt.

L'analyse de la poudre broyée par DRX reportée à la Figure 12 montre que ce solide, vendu comme de l'arséniure NiAs, est en fait composé de deux phases, $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, et Ni_5As_2 .

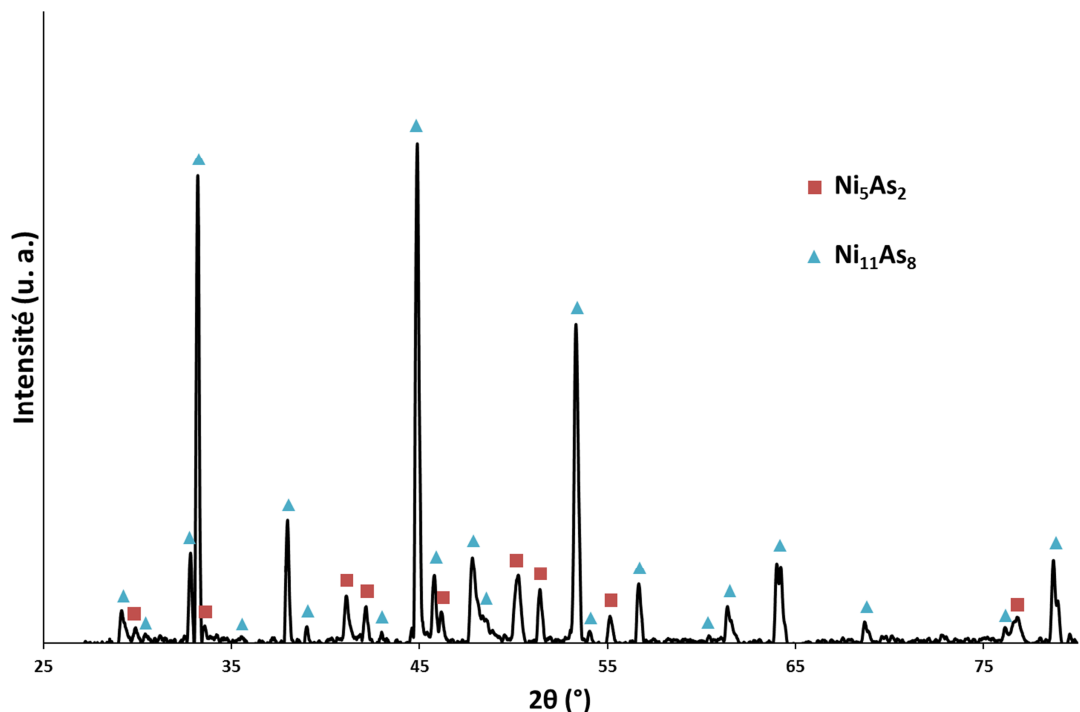


Figure 12 : Diffractogramme de la poudre d'arséniure de nickel de départ

La teneur relative des éléments nickel et arsenic, mesurée par Spectrométrie d'Absorption Atomique, montre que la poudre d'origine contient 58,2 %m de nickel et 41,8 %m d'arsenic. Ces résultats correspondent à 69,0 % mol (soit 44,2 %m) de Ni_5As_2 (orcelite) et 31,0 %mol (soit 55,8 %m) de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ (maucherite), composition reportée par une ligne verticale en pointillés dans le diagramme de phase de la Figure 13, donné pour la pression atmosphérique.

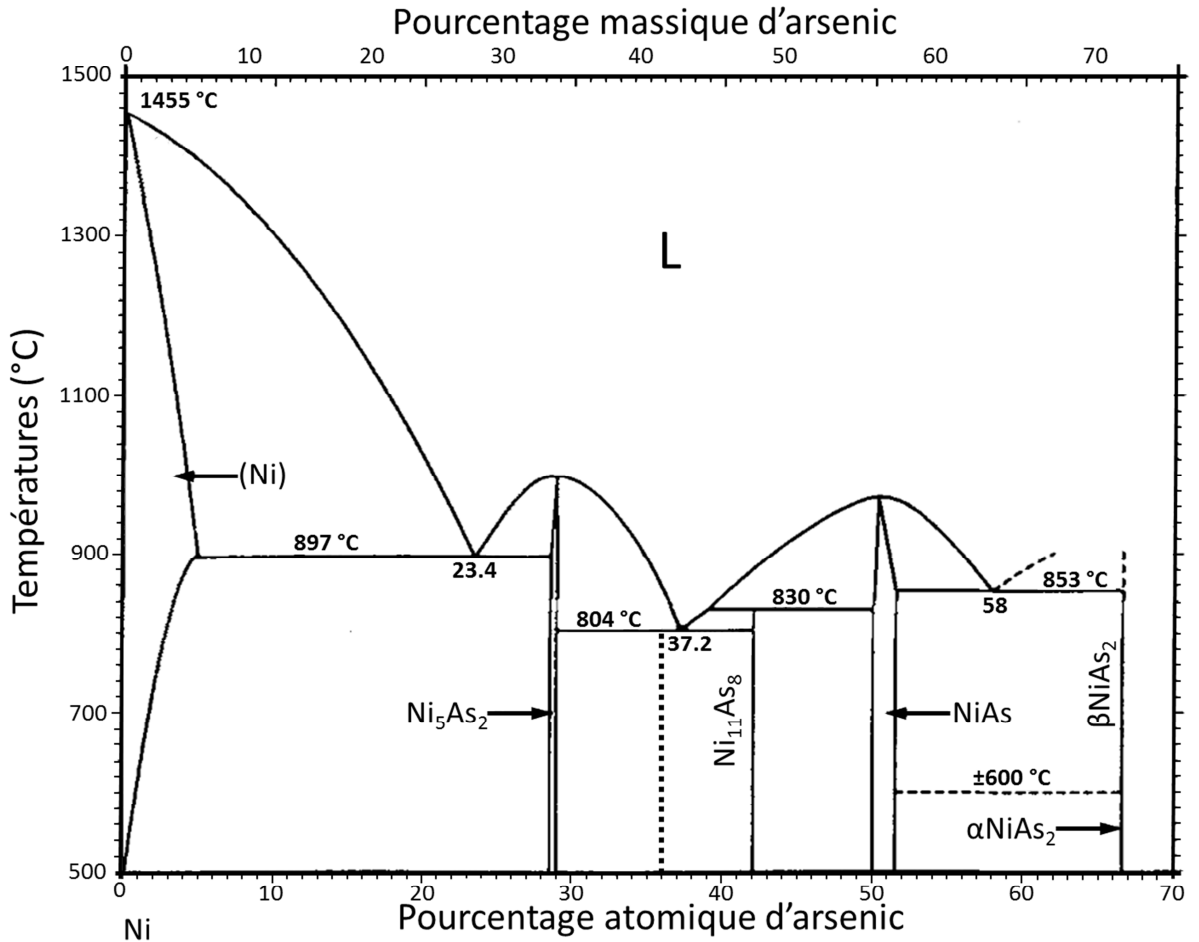


Figure 13 : Diagramme binaire du système As-Ni [63]

Les pépites ont été observées en coupe par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) en mode BSE (Back Scattered Electrons, i.e. électrons rétrodiffusés). La Figure 14a montre que deux phases peuvent être localisées grâce à leur différence de contraste. La zone la plus claire, contenant donc le plus d'éléments de numéro atomique le plus élevé, est par conséquent la phase

la plus riche en arsenic (i.e. $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$), et elle est présente sur tout le pourtour de la pépite. Dans le centre on trouve une phase plus sombre (Ni_5As_2) en bandes de 5 à 10 μm de large, entourées de la phase la plus brillante, et dont le détail est donné à la Figure 14b. Des cartographies du nickel (Figure 14c) et de l'arsenic (Figure 14d) complémentaires l'une de l'autre, confirment la localisation des deux phases, la plus riche en nickel correspondant à Ni_5As_2 et l'autre à $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$.

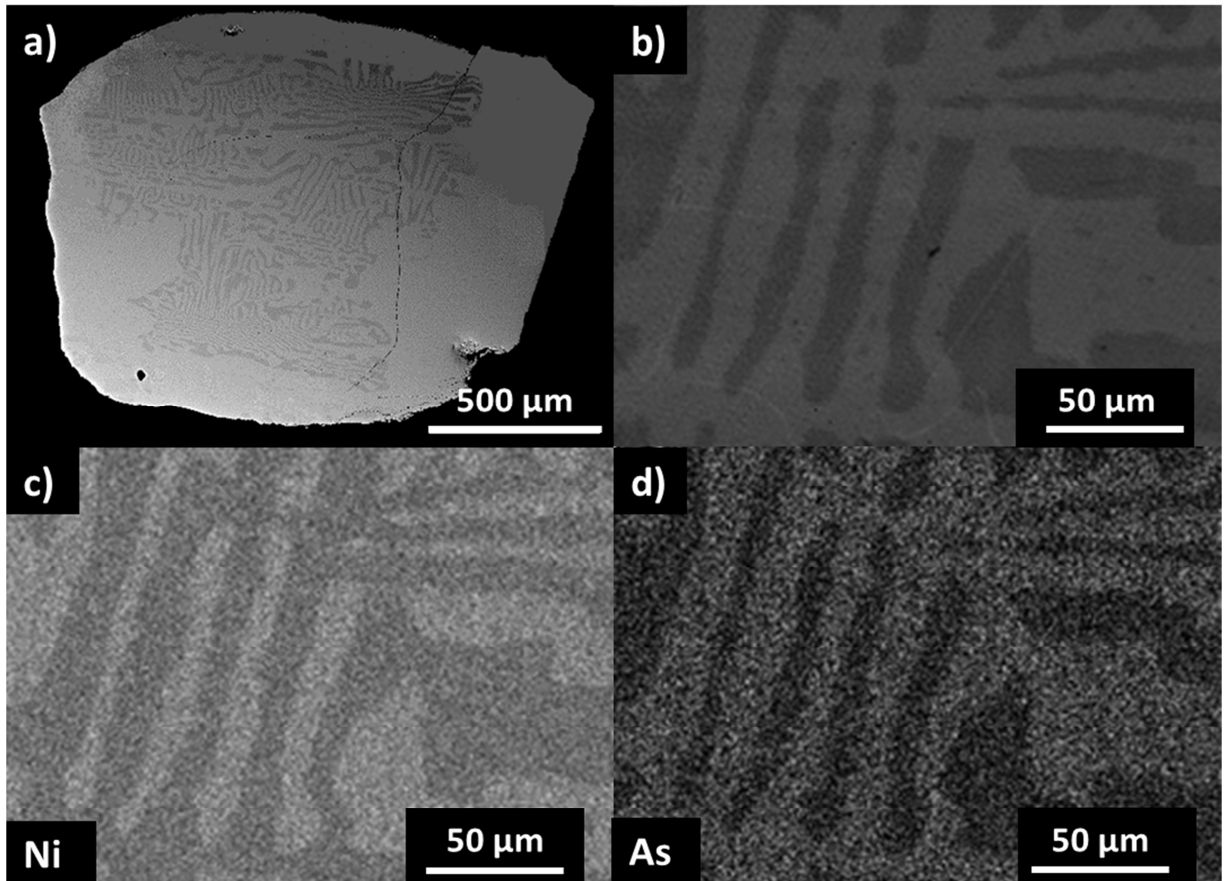


Figure 14 : Image MEB (BSE) d'une pépite d'arséniure de nickel (en coupe) : vue générale a), en détail b), cartographie du nickel c) et cartographie de l'arsenic d)

Une analyse chimique par pointé EDS, de ces deux phases, montre que les concentrations en arsenic et en nickel de ces deux phases correspondent bien à Ni_5As_2 pour la plus foncée, et à $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ pour la plus claire, ainsi que présenté au Tableau 4 en comparaison avec les pourcentages massiques théoriques de ces deux phases.

Phase	Ni ₁₁ As ₈ théorique	Ni ₅ As ₂ théorique	Phase claire	Phase sombre
Ni (m.%)	51,9	66,2	55	68
As (m.%)	48,1	33,8	45	32

Tableau 4 : Pourcentage massique en arsenic et en nickel dans les phases Ni₁₁As₈ et Ni₅As₂, et dans les deux phases dosés par EDS

A noter que les résultats EDS sont semi-quantitatifs, mais les résultats obtenus sont une estimation assez proche des valeurs des compositions théoriques des phases identifiées en DRX.

Il convient de noter qu'après broyage (cf. infra) les deux phases se retrouvent exposées à l'oxydation pendant les essais thermogravimétriques (la phase Ni₅As₂ n'est plus enfermée au centre des pépites).

Pour éviter les comportements cinétiques aléatoires possiblement dus aux grains de poudre en nombre statistiquement insuffisant, les grosses pépites ont été broyées dans un mortier en agate, puis tamisées pour obtenir une distribution en taille comprise entre 50 et 100 µm. La Figure 15a montre les particules angulaires obtenues, avec des surfaces assez planes, et composées de grains polycristallins de 1-2 µm (voir Figure 15b) avec un peu de porosité intergranulaire.

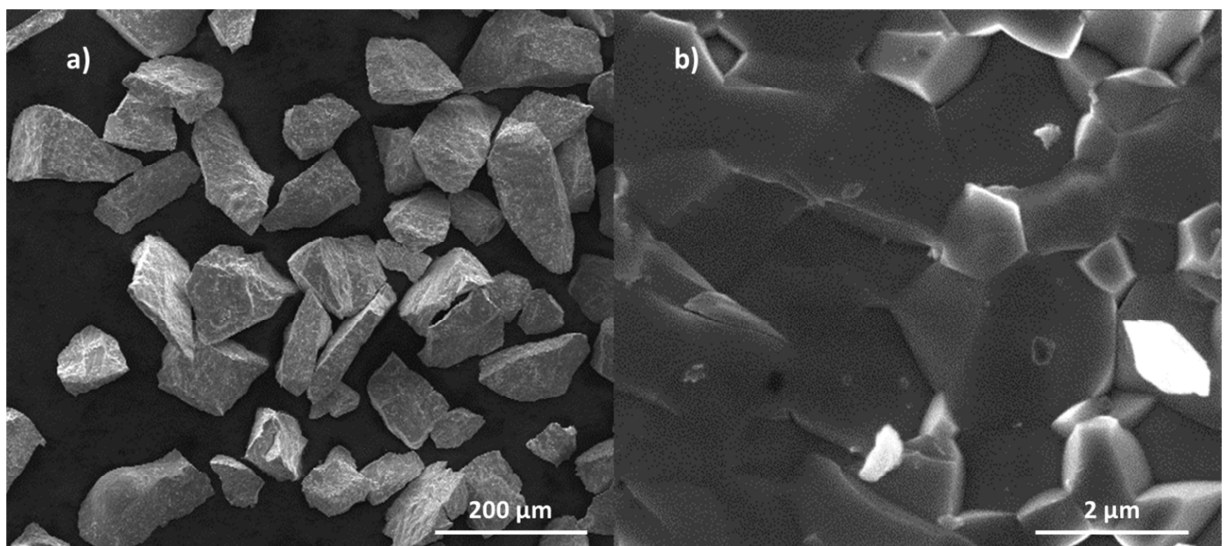


Figure 15 : Les particules de la poudre d'arséniure de nickel de départ a) et leur microstructure b)

Chapitre 3
Etude
thermodynamique des
réactions possibles
dans les systèmes
Ni-As-O

L'objet de ce mémoire, à savoir l'étude des réactions de désarséniation et d'oxydation de l'arséniure de nickel dans l'air et le dioxygène, n'ayant fait l'objet d'aucun travail exploratoire antérieur, il a semblé nécessaire d'examiner, dans un premier temps au plan thermodynamique, quelles étaient les réactions susceptibles de se produire avec l'oxygène dans une large gamme de températures, et concernant les phases suivantes : le nickel (métal), l'arsenic et les arséniures du nickel. Les tables thermodynamiques utilisées sont celles de Barin [64].

A. Diagramme Pression-Température pour la synthèse des arséniures de nickel

Ces diagrammes permettent de suivre en même temps les deux variables intensives que sont la pression d'arsenic d'une part, et la température du système d'autre part. La représentation utile d'un tel système a donc pour coordonnées P_{gaz} et T . On peut ainsi entrer dans le cadre de systèmes soit fermés, soit ouverts à pression atmosphérique en présence d'un autre gaz non réactif.

Dans notre cas, nous étudions le système des arséniures de nickel. C'est l'arsenic gazeux qui est plus stable que le nickel à l'état vapeur, donc c'est lui qui sera variable. Les réactions participant à la construction du diagramme pression-température du système Ni-As et leurs enthalpies libres standard ($\Delta G_T^\circ(i)$) sont rapportées au Tableau 5 d'après les tables références de Barin [64] pour les phases répertoriées suivantes : Ni_5As_2 , $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, NiAs et Ni . Pour chacune des réactions (i) considérées, il est possible d'exprimer la pression partielle d'arsenic (seule phase gazeuse présente) à l'équilibre P_{As_e} en fonction de la température :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{As}_e}}{P^*}\right) = \frac{-\Delta G_T^\circ(i)}{\gamma(i)RT} \quad \text{Équation 6}$$

ou, pour P_{As_e} exprimée en pascals et en logarithmes décimaux :

$$\log(P_{As_e}) = \frac{-\Delta G_T^\circ(i)}{2,3\gamma(i)RT} + 5 \quad \text{Équation 7}$$

où $\gamma(i)$ est le coefficient stœchiométrique de l'arsenic gazeux.

Réactions répertoriées	$\Delta G_T^\circ(i) \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$				
	300 K	500 K	700 K	900 K	1100 K
$NiAs_{(s)} \rightarrow \frac{1}{11}Ni_{11}As_{8(s)} + \frac{3}{11}As_{(g)}$	71,79	62,90	54,15	45,54	37,07
$\frac{1}{11}Ni_{11}As_{8(s)} \rightarrow \frac{1}{5}Ni_5As_{2(s)} + \frac{18}{55}As_{(g)}$	103,15	92,71	82,46	72,38	62,44
$\frac{1}{5}Ni_5As_{2(s)} \rightarrow Ni_{(s)} + \frac{2}{5}As_{(g)}$	152,49	140,7	129,50	118,77	108,47

Tableau 5 : Valeurs des enthalpies libres standard du système Ni-As en fonction de la température

La courbe $\log(P_{As_e}) = f(T)$ est ainsi tracée à la Figure 16, pour chacune des réactions (i) du Tableau à l'aide des valeurs numériques qu'il contient.

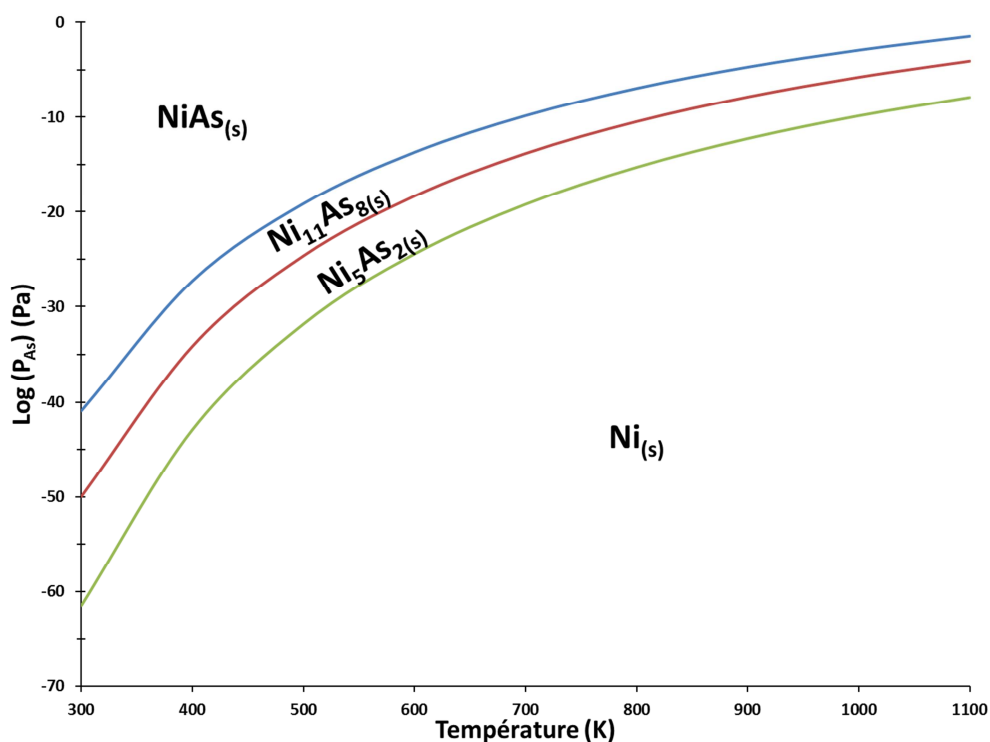


Figure 16 : Diagramme pression-température du système Ni-As entre 300 et 1100 K

On voit clairement sur ce diagramme, que lorsqu'il y a peu d'arsenic gazeux, la phase stable est le nickel pur. Lorsque la pression d'arsenic augmente, on stabilise les arséniures de nickel. A température ambiante, il suffit que la pression d'arsenic soit supérieure à 10^{-40} Pa pour que NiAs soit la phase présente. C'est sur ce principe que les arséniures de nickel sont formés en laboratoire. De la poudre d'arsenic pure et de la poudre de nickel pure sont insérées dans une ampoule en verre. Un vide poussé est appliqué à l'ampoule, puis elle est scellée. Quand la température augmente, dès 300 °C, l'arsenic est entièrement en phase gazeuse. La pression d'arsenic dans l'ampoule est donc très forte. C'est la phase NiAs qui se forme. Mais au fur et à mesure que la réaction se produit, la pression en arsenic diminue. Il se peut alors que la pression en arsenic soit très basse, mais pour qu'un autre arséniure soit formé, il faudrait que la pression en arsenic soit en dessous de $10^{-13,7}$ Pa. Cette faible pression peut être atteinte. Si le nickel est inséré en forte sur stœchiométrie, alors d'autres arséniures peuvent se former.

Par ailleurs, la conversion du nickel en arséniure implique une diffusion soit centripète de l'arsenic à travers NiAs (et les sous-arséniures), soit une diffusion centrifuge du nickel à travers NiAs comme le montre la Figure 17.

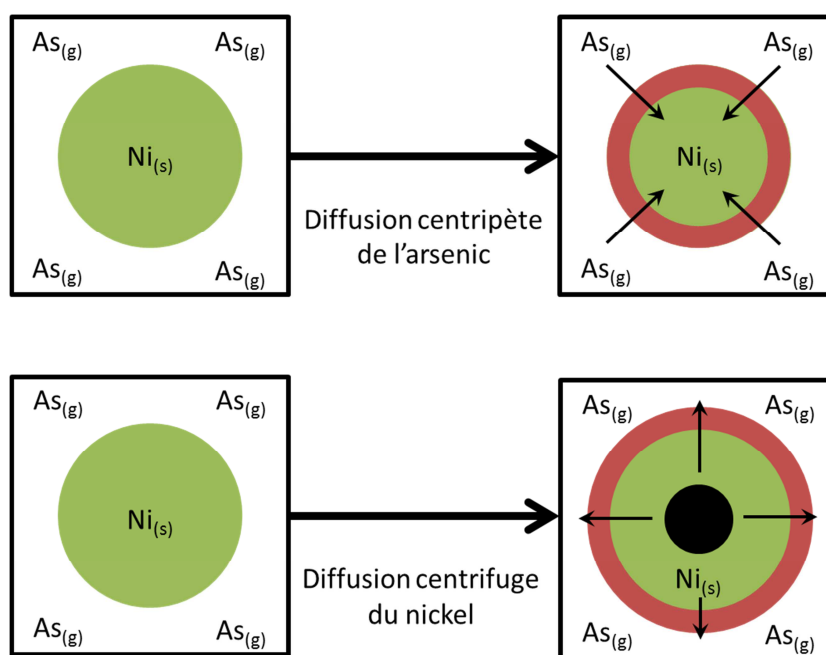


Figure 17 : Schémas des deux modes de diffusion possibles menant à la formation de l'arséniure NiAs

Dans le premier cas, l'arsenic gazeux arriverait en contact avec le nickel, se fixerait en surface des grains puis diffuserait à l'intérieur du grain. Il y aurait donc un gradient de concentration en arsenic décroissant de la surface vers le centre.

Dans le deuxième cas, l'arsenic arrivé en surface créerait une lacune en surface, et donc un atome de nickel quitterait le réseau du nickel pur pour former un arséniure de nickel. La lacune diffuserait vers le cœur du grain. Donc, s'il s'agissait d'une diffusion externe du nickel on trouverait un produit de réaction unique (NiAs) et un trou central, ce qui n'est pas le cas, puisque les grains cassés ne montrent pas de porosité (cf. chapitre II). Au contraire, le fait qu'on trouve des sous-arséniures prouve qu'il s'agit de la diffusion centripète de l'arsenic.

On peut donc penser que lors de la synthèse de cette poudre, il n'y avait pas assez d'arsenic dans l'ampoule en verre. Ceci confirmerait l'hypothèse que, pour avoir du NiAs pur

lors de la synthèse, il faut que l'arsenic soit en surconcentration tant que le cœur de la poudre ne s'est pas transformé en NiAs. Le problème est qu'ensuite, il faudrait réussir à retirer l'excédent, soit en le condensant sur la paroi de l'ampoule en créant un point froid où il viendrait s'agglomérer le temps de la descente en température, soit en retirant la poudre de NiAs créée et en arrêtant la réaction par une trempe à l'air à température ambiante.

A. Diagrammes d'Ellingham

L'oxydation des solides Ni, As, NiAs, Ni₁₁As₈ et Ni₅As₂ a tout d'abord été suivie dans une représentation d'Ellingham. Cette représentation rend compte de l'évolution des variations des enthalpies libres standards ΔG_r^0 des différentes réactions possibles. Ont été considérées toutes les réactions possibles entre les solides précédemment cités et l'oxygène.

Ce diagramme se trace à partir des constantes d'équilibre. La constante d'équilibre s'exprime par un somme des activités des produits et des réactifs d'une réaction chimique de la façon suivante :

$$K = \prod (a_i)^{\nu_i} \quad \text{Équation 8}$$

avec

K : constante d'équilibre

a_i : est l'activité chimique de l'espèce i

De plus, l'activité d'un corps pur condensé est égale à 1 et l'activité s'exprime en fonction de la pression de vapeur du composé par :

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad \text{Équation 9}$$

Enfin, on peut relier la constante K à l'enthalpie libre standard avec la relation :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln(K) \quad \text{Équation 10}$$

Les tables thermodynamiques donnent les valeurs du logarithme décimal de K pour un composé défini à une température donnée. Il suffit donc de transformer le logarithme décimal en logarithme népérien.

La représentation graphique correspondant à ces réactions est présentée sur la Figure 18, dans laquelle n'apparaissent que les réactions possibles au vu du tracé du diagramme (les réactions impossibles ont donc été retirées). Pour simplifier ce diagramme, seules les températures entre 500 et 1000 K sont retenues, l'étude se faisant autour de 600 °C. Les valeurs des $\ln(K)$ prises dans les tables de Barin [64] sont présentées dans le Tableau 6.

$\log(K)$ (kJ.mol ⁻¹)	As _(g)	AsO _(g)	As ₂ O _{3(s)}	As ₂ O _{5(s)}	As ₄ O _{6(g)}	Ni _(g)	NiO _(s)	NiO _(g)	NiAs _(s)	Ni ₁₁ As _{8(s)}	Ni ₅ As _{2(s)}
500 K	-24,315	10,754	54,771	71,630	106,730	-37,000	20,146	-26,696	6,640	79,746	24,863
600 K	-19,081	9,732	43,482	55,582	85,916	-29,534	16,016	-21,337	5,932	66,908	20,626
700 K	-15,350	8,995	35,714		71,061	-24,212	13,072	-17,522	4,508	57,893	17,619
800 K	-12,557	8,436			59,930	-20,226	10,869	-14,669	3,851	51,280	15,392
900 K	-10,391	7,996			51,280	-17,131	9,160	-12,455	3,347	46,262	13,686
1000 K	-8,661	7,640			44,365	-14,659	7,795	-10,690	2,949	42,346	12,341

Tableau 6 : Valeurs des enthalpies libres standards des composés du système Ni-As-O₂

La réaction à plus faible enthalpie libre est celle qui forme NiO_(s) à partir de Ni_(s) en présence de dioxygène. Donc du nickel pur à ces températures forme le monoxyde de nickel assez facilement (sans considération des aspects cinétiques de la réaction).

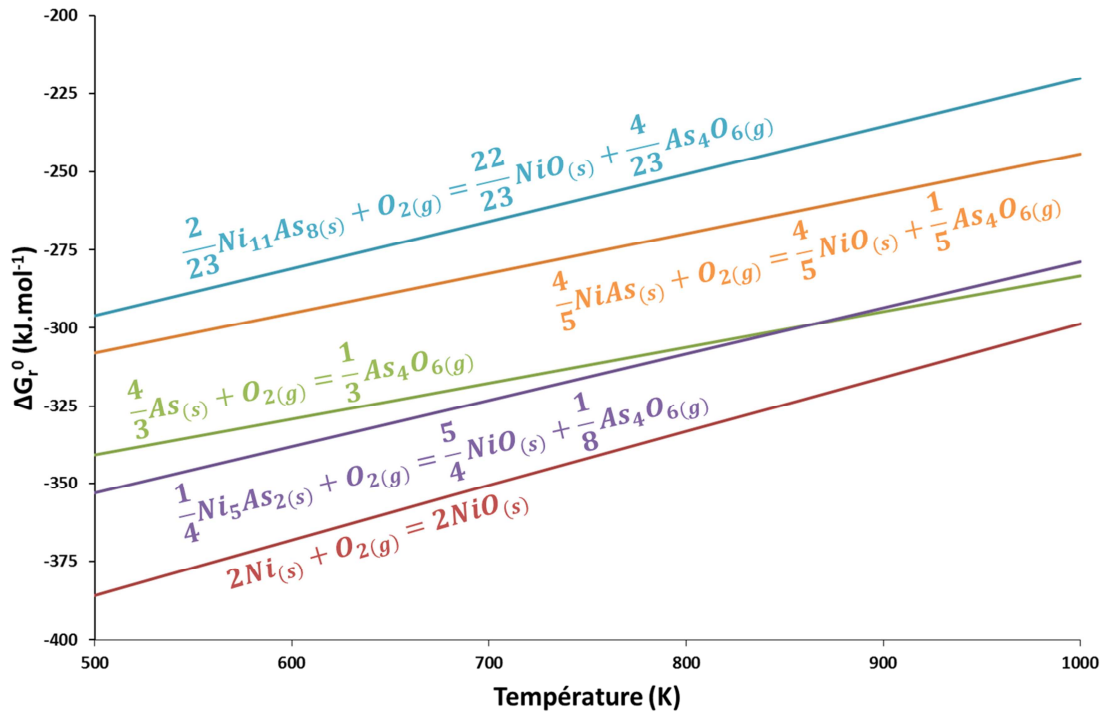


Figure 18 : Représentation du diagramme d'Ellingham du système Ni-As

Pour les phases mixtes $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ et NiAs , cette représentation montre que les phases oxydes sont les seules stables sous pression atmosphérique d'oxygène dans la gamme de températures considérées et sous 10^5 Pa d'oxygène. En effet, les deux courbes sont complètement situées au-dessus des courbes formant $\text{NiO}(\text{s})$ et $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$. Par contre, pour la phase Ni_5As_2 , elle commence en dessous de la courbe formant $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$. Mais, l'intersection se situe à 863 K (590 °C), au-dessus de 600 °C, toutes les phases mixtes Ni-As doivent former les phases oxydes : par conséquent, tous les composés d'arsenic et de nickel tendent à disparaître spontanément. A noter que la courbe liant $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ à Ni_5As_2 en présence de dioxygène et formant As_4O_6 gazeux se situe bien au-dessus des courbes représentées sur cette image.

Ainsi, aussi bien pour la phase nickéline que pour la maucherite ou pour l'orcelite, en présence de dioxygène, au-dessus de 590 °C, l'arséniure se transforme en oxydes de nickel (NiO solide) et d'arsenic (As_4O_6 gazeux).

Il est bon de rappeler que la thermodynamique indique seulement les phases stables dans des conditions fixées, et qu'elle ne donne aucune indication sur la vitesse des transformations de

phases. Bien entendu, cette remarque vaut également pour les diagrammes pression-température présentés précédemment et pour les diagrammes de volatilité qui sont donnés au paragraphe suivant.

B. Les diagrammes de volatilité

Ces diagrammes sont parfois appelés diagrammes de Kellogg [65]. Ils représentent, par exemple, la variation de la pression de vapeur de l'élément M_xO_y où M est un métal et O l'oxygène (y pouvant être nul dans le cas où la phase considérée est le métal M pur), en fonction de la pression partielle en dioxygène à température fixée. On délimite ainsi des zones de prédominance des différentes phases pouvant exister thermodynamiquement.

On obtient un diagramme simplifié exposant les phases présentes sous forme solide et gazeuse en fonction des pressions de vapeur des éléments purs.

La construction de ce type de diagramme étant plus complexe et bien moins connue que celle des diagrammes d'Ellingham, on a choisi de l'explicitier ici pas à pas, de façon aussi pédagogique que possible, en prenant l'exemple du diagramme de volatilité de l'arsenic et de ses oxydes, pour une température donnée de 500 K. Les autres températures sont présentées à la suite, ainsi que ceux des autres solides susceptibles de présenter de l'intérêt dans le cadre de ce travail.

I. Principe de la construction d'un diagramme de volatilité

On cherche ici à représenter, pour chaque réaction possible, parvenue à l'équilibre, l'évolution de la pression partielle d'équilibre des éléments As_xO_y en fonction de la pression partielle en dioxygène.

La première étape est de faire une liste des composés gazeux, liquides ou solides qui existent entre l'arsenic et le dioxygène (en plus de l'arsenic pur solide et l'arsenic pur gazeux). La table de Barin indique qu'il existe à 500 K les phases solides $AsO_{(s)}$, et $As_2O_{3(s)}$ et les phases gazeuses $AsO_{(g)}$ et $As_4O_{6(g)}$. Maintenant, il s'agit de faire une liste exhaustive des i réactions pouvant avoir lieu entre ces 4 phases oxydées en plus de l'arsenic pur gazeux et solide et du

dioxygène (cf. Tableau 7). On en trouve 36, mais toutes ne sont pas utiles, comme on le verra plus loin. Il faut donc trouver une relation entre les pressions partielles à l'équilibre d'arsenic ou de dioxygène et la valeur de la constante d'équilibre.

Numéro	Réaction	Expression de $\log(P_{As_xO_y})$ à l'équilibre
(1)	$As_{(s)} = As_{(g)}$	$\log(P_{As}) = \log(K_1) + \log(P^*)$
(2)	$2As_{(s)} = As_{2(g)}$	$\log(P_{As}) = \log(K_2) + \log(P^*)$
(3)	$2As_{(g)} = 2As_{2(g)}$	$\log(P_{As}) = -\log(K_3) + \log(P^*)$
(4)	$3As_{(s)} = As_{3(g)}$	$\log(P_{As}) = \log(K_4) + \log(P^*)$
(5)	$3As_{(g)} = As_{3(g)}$	$\log(P_{As}) = -\frac{1}{2}\log(K_5) + \log(P^*)$
(6)	$\frac{3}{2}As_{2(g)} = As_{3(g)}$	$\log(P_{As_2}) = -2\log(K_6) + \log(P^*)$
(7)	$4As_{(s)} = As_{4(g)}$	$\log(P_{As}) = \log(K_7) + \log(P^*)$
(8)	$4As_{(g)} = As_{4(g)}$	$\log(P_{As}) = -\frac{1}{3}\log(K_8) + \log(P^*)$
(9)	$2As_{2(g)} = As_{4(g)}$	$\log(P_{As_2}) = -\log(K_9) + \log(P^*)$
(10)	$\frac{4}{3}As_{3(g)} = As_{4(g)}$	$\log(P_{As_3}) = -3\log(K_{10}) + \log(P^*)$
(11)	$As_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(P_{AsO}) = \log(K_{11}) + \frac{1}{2}\log(P^*) + \frac{1}{2}\log(P_{O_2})$
(12)	$As_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(P_{O_2}) = -2\log(K_{12}) + \log(P^*)$
(13)	$\frac{1}{2}As_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(P_{AsO}) = 2\log(K_{13}) + \log(P_{O_2})$
(14)	$\frac{1}{3}As_{3(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(P_{AsO}) = \frac{3}{2}\log(K_{14}) + \frac{1}{4}\log(P^*) + \frac{3}{4}\log(P_{O_2})$
(15)	$\frac{1}{4}As_{4(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(P_{AsO}) = \frac{4}{3}\log(K_{15}) + \frac{1}{3}\log(P^*) + \frac{2}{3}\log(P_{O_2})$
(16)	$2As_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(P_{O_2}) = -\frac{2}{3}\log(K_{16}) + \log(P^*)$
(17)	$2As_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(P_{As}) = -\frac{1}{2}\log(K_{17}) + \frac{7}{4}\log(P^*) - \frac{3}{4}\log(P_{O_2})$
(18)	$As_{2(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(P_{As_2}) = -\log(K_{18}) + \frac{5}{2}\log(P^*) - \frac{3}{2}\log(P_{O_2})$
(19)	$\frac{2}{3}As_{3(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(P_{As_3}) = -\frac{3}{2}\log(K_{19}) + 3\log(P^*) - \log(P_{O_2})$
(20)	$\frac{1}{4}As_{4(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(P_{As_4}) = -4\log(K_{20}) + 7\log(P^*) - 6\log(P_{O_2})$

(21)	$2AsO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(P_{AsO}) = -\frac{1}{2}\log(K_{21}) + \frac{5}{4}\log(P^*) - \frac{1}{4}\log(P_{O_2})$
(22)	$4As_{(s)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(P_{As_4O_6}) = \log(K_{22}) - 2\log(P^*) + 3\log(P_{O_2})$
(23)	$4As_{(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(P_{As}) = -\frac{1}{3}\log(K_{23}) + 2\log(P^*) - \log(P_{O_2})$
(24)	$2As_2_{(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(P_{As_2}) = -\log(K_{24}) + 4\log(P^*) - 3\log(P_{O_2})$
(25)	$\frac{4}{3}As_3_{(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(P_{As_3}) = -3\log(K_{25}) + 10\log(P^*) - 9\log(P_{O_2})$
(26)	$As_4_{(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(P_{O_2}) = -\frac{1}{3}\log(K_{26}) + \log(P^*)$
(27)	$4AsO_{(g)} + O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(P_{AsO}) = -\frac{1}{3}\log(K_{27}) + \frac{4}{3}\log(P^*) - \frac{1}{3}\log(P_{O_2})$
(28)	$2As_2O_{3(s)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(P_{As_4O_6}) = \log(K_{28}) + \log(P^*)$
(29)	$2As_{(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{O_2}) = -\frac{2}{5}\log(K_{29}) + \log(P^*)$
(30)	$2As_{(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{As}) = -\frac{1}{2}\log(K_{30}) + \frac{9}{4}\log(P^*) - \frac{5}{4}\log(P_{O_2})$
(31)	$As_2_{(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{As_2}) = -\log(K_{31}) + \frac{7}{2}\log(P^*) - \frac{5}{2}\log(P_{O_2})$
(32)	$\frac{2}{3}As_3_{(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{As_3}) = -\frac{3}{2}\log(K_{32}) + \frac{19}{4}\log(P^*) - \frac{15}{4}\log(P_{O_2})$
(33)	$\frac{1}{2}As_{4(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{As_4}) = -2\log(K_{33}) + 6\log(P^*) - 5\log(P_{O_2})$
(34)	$2AsO_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{AsO}) = -\frac{1}{2}\log(K_{34}) + \frac{7}{4}\log(P^*) - \frac{3}{4}\log(P_{O_2})$
(35)	$As_2O_{3(s)} + O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{O_2}) = -\log(K_{35}) + \log(P^*)$
(36)	$\frac{1}{2}As_4O_{6(g)} + 2O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(P_{As_4O_6}) = -2\log(K_{36}) + 3\log(P^*) - 2\log(P_{O_2})$

Tableau 7 : Equations utilisées pour tracer le diagramme de volatilité entre les phases As_xO_y et O_2 à 500 K

Dans ce Tableau 7, P^* représente la pression de référence (1 bar, ou 10^5 Pa selon l'unité utilisée pour le tracé du diagramme), les activités des phases solides sont considérées comme égales à l'unité, et on notera que chaque expression de $\log(P_{As_xO_y})$ correspond à l'équilibre des phases arséniées, et ainsi, lorsqu'il s'agit d'équilibres entre gaz, les pressions partielles des deux gaz impliqués sont égales, ce qui simplifie les expressions.

Les valeurs de chacune des constantes d'équilibre K_i des i réactions fournies sont extraites par les tables thermodynamiques (ou trouvées par le calcul) ; elles sont rapportées au Tableau 8.

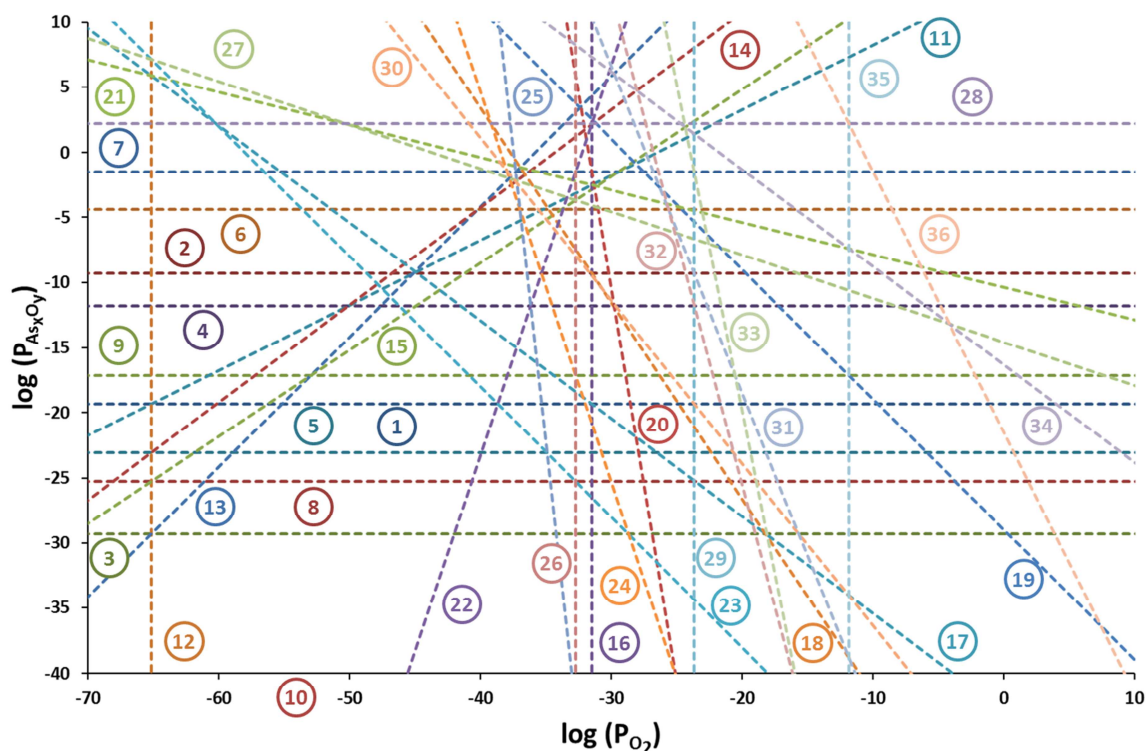
Numéro	Réaction	Valeur de $\log(K_i)$ à 500 K
(1)	$As_{(s)} = As_{(g)}$	$\log(K_1) = -24,315$
(2)	$2As_{(s)} = As_{2(g)}$	$\log(K_2) = -14,322$
(3)	$2As_{(g)} = 2As_{2(g)}$	$\log(K_3) = \log(K_2) - 2\log(K_1)$
(4)	$3As_{(s)} = As_{3(g)}$	$\log(K_4) = -16,792$
(5)	$3As_{(g)} = As_{3(g)}$	$\log(K_5) = \log(K_4) - 3\log(K_1)$
(6)	$\frac{3}{2}As_{2(g)} = As_{3(g)}$	$\log(K_6) = \log(K_4) - \frac{3}{2}\log(K_2)$
(7)	$4As_{(s)} = As_{4(g)}$	$\log(K_7) = -6,500$
(8)	$4As_{(g)} = As_{4(g)}$	$\log(K_8) = \log(K_7) - 4\log(K_1)$
(9)	$2As_{2(g)} = As_{4(g)}$	$\log(K_9) = \log(K_7) - 2\log(K_2)$
(10)	$\frac{4}{3}As_{3(g)} = As_{4(g)}$	$\log(K_{10}) = \log(K_7) - \frac{4}{3}\log(K_4)$
(11)	$As_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(K_{11}) = 10,754$
(12)	$As_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(K_{12}) = \log(K_{11}) - \log(K_1)$
(13)	$\frac{1}{2}As_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(K_{13}) = \log(K_{11}) - \frac{1}{2}\log(K_2)$
(14)	$\frac{1}{3}As_{3(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(K_{14}) = \log(K_{11}) - \frac{1}{3}\log(K_4)$
(15)	$\frac{1}{4}As_{4(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = AsO_{(g)}$	$\log(K_{15}) = \log(K_{11}) - \frac{1}{4}\log(K_7)$
(16)	$2As_{(s)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(K_{16}) = 54,771$
(17)	$2As_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(K_{17}) = \log(K_{16}) - 2\log(K_1)$
(18)	$As_{2(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(K_{18}) = \log(K_{16}) - \log(K_2)$
(19)	$\frac{2}{3}As_{3(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(K_{19}) = \log(K_{16}) - \frac{2}{3}\log(K_4)$
(20)	$\frac{1}{4}As_{4(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(K_{20}) = \log(K_{16}) - \frac{1}{4}\log(K_7)$

(21)	$2AsO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = As_2O_{3(s)}$	$\log(K_{21}) = 3\log(K_{16}) - 2\log(K_{11})$
(22)	$4As_{(s)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(K_{22}) = 106,730$
(23)	$4As_{(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(K_{23}) = \log(K_{22}) - 4\log(K_1)$
(24)	$2As_{2(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(K_{24}) = \log(K_{22}) - 2\log(K_2)$
(25)	$\frac{4}{3}As_{3(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(K_{25}) = \log(K_{22}) - \frac{4}{3}\log(K_4)$
(26)	$As_{4(g)} + 3O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(K_{26}) = \log(K_{22}) - \log(K_7)$
(27)	$4AsO_{(g)} + O_{2(g)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(K_{27}) = \log(K_{22}) - 4\log(K_{11})$
(28)	$2As_2O_{3(s)} = As_4O_{6(g)}$	$\log(K_{28}) = \log(K_{22}) - 2\log(K_{16})$
(29)	$2As_{(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{29}) = 71,630$
(30)	$2As_{(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{30}) = \log(K_{29}) - 2\log(K_1)$
(31)	$As_{2(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{31}) = \log(K_{29}) - \log(K_2)$
(32)	$\frac{2}{3}As_{3(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{32}) = \log(K_{29}) - \frac{2}{3}\log(K_4)$
(33)	$\frac{1}{2}As_{4(s)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{33}) = \log(K_{29}) - \frac{1}{2}\log(K_7)$
(34)	$2AsO_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{34}) = \log(K_{29}) - 2\log(K_{11})$
(35)	$As_2O_{3(s)} + O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{35}) = \log(K_{29}) - \log(K_{16})$
(36)	$\frac{1}{2}As_4O_{6(g)} + 2O_{2(g)} = As_2O_{5(s)}$	$\log(K_{36}) = \log(K_{29}) - \frac{1}{2}\log(K_{22})$

Tableau 8 : Valeurs des constantes d'équilibre utilisées pour tracer le diagramme de volatilité entre les phases As_xO_y et O_2 à 500 K

Nous avons choisi de tracer tous les diagrammes de volatilité en exprimant les pressions en pascals, unité légale du Système International.

Sur ces bases on peut alors tracer les droites correspondantes à chacune des expressions de $\log(P_{As_xO_y})$ à l'équilibre, dans un diagramme où la pression partielle en dioxygène est portée en abscisses et celle des oxydes d'arsenic en ordonnées (Figure 19). Comme la construction est présentée pas à pas, les droites sont tracées dans un premier temps en pointillés.


 Figure 19 : Etape 1 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂

Dans cet exemple, seulement 36 équations sont présentes, mais le protocole est toujours le même pour définir les équations à conserver. Dans le coin inférieur gauche (basses pressions en oxygène et en phases arséniées), c'est toujours la phase la moins oxygénée qui y est présente, et sous sa forme gazeuse la plus simple, ici As_(g). En remontant verticalement en faisant augmenter $P_{As_xO_y}$, on cherche la première équation dont l'un des réactifs ou produit est As_(g), et il s'agit de l'équation (3) qui lie As_(g) et As_{2(g)}. C'est une horizontale, car la pression d'oxygène n'intervient pas dans cet équilibre. On a donc en dessous la phase As_(g) et au-dessus la phase As_{2(s)}. Dans le prolongement horizontal de cette courbe, on tombe sur l'intersection entre les équations (3), (12) et (13). L'équation (12) sépare As_(g) de AsO_(g), et c'est une verticale car les zones de prédominance de chacune de ces deux espèces a pour frontière une valeur précise de P_{O_2} , qui correspond à la pression d'équilibre dont la valeur est calculée grâce au Tableau 7.

Ainsi, on positionne As_(g) dans la partie inférieure, puis à droite de la verticale on trouve la phase AsO_(g) et au-dessus se situe la zone de stabilité du diarsenic gazeux. Cela signifie qu'en

dehors de la zone ainsi délimitée en bas à gauche du diagramme, l'arsenic gaz ne peut plus exister : en conséquence on ne doit plus considérer aucune des équations impliquant l'arsenic en phase gazeuse, et donc on peut supprimer toutes les lignes de séparations qui l'impliquaient, à savoir les numéros (1), (5), (8), (10), (17), (23) et (30). On peut aussi gommer la ligne (13), séparant $\text{As}_{2(g)}$ d' $\text{AsO}_{(g)}$, dans sa partie située à l'intérieur de la zone de prédominance d' $\text{As}_{(s)}$. En effet ni $\text{As}_{2(g)}$ ni $\text{AsO}_{(g)}$ ne peuvent exister à cet endroit, comme on vient de le voir. La Figure 20 rend compte de la simplification ainsi apportée et les lignes définissant la zone de prédominance d' $\text{As}_{(g)}$ peuvent désormais y être tracées en traits pleins. (l'équation (10) est une horizontale à $\log(P_{\text{As}_x\text{O}_y}) = -42,67$, pour ne pas réduire l'échelle du graphique, elle n'apparaît pas).

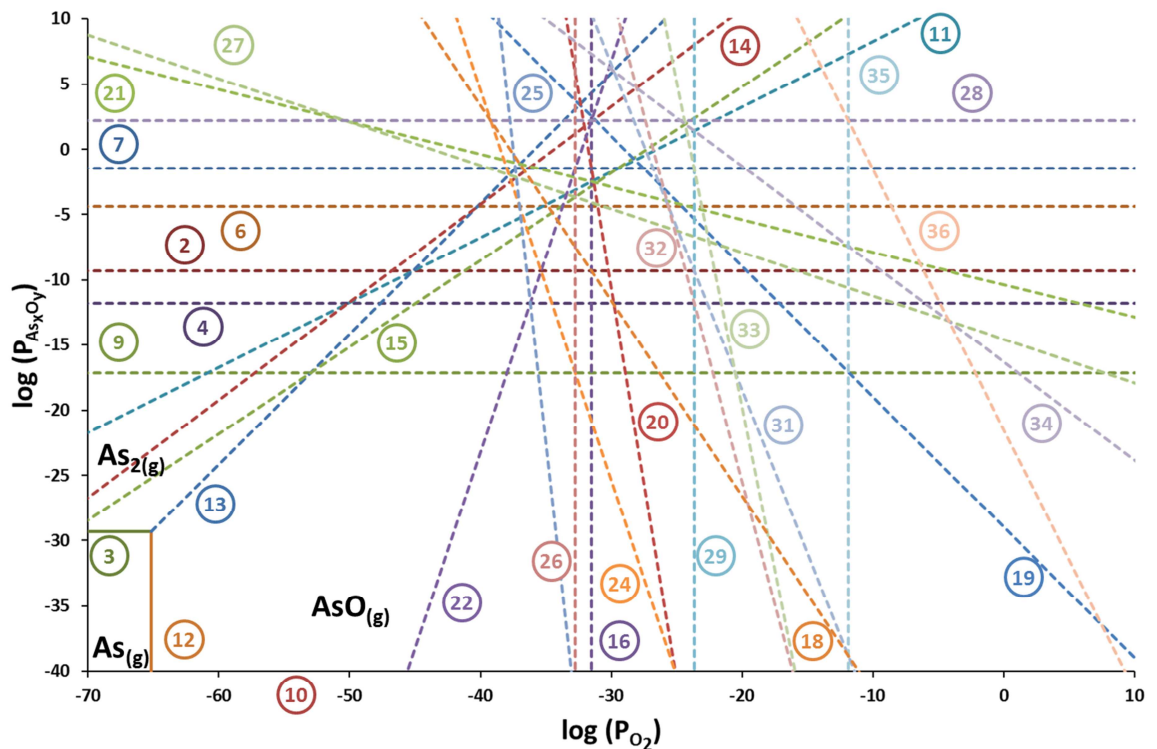


Figure 20 : Etape 2 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K

Ensuite on remarque que la ligne (13) séparant $\text{As}_{2(g)}$ d' $\text{AsO}_{(g)}$ (soit donc les deux phases en cours de délimitation), commence à l'intersection entre les deux lignes définitives déjà

tracées, et on suit cette ligne (13) jusqu'à croiser une équation présentant dans ses réactifs ou ses produits soit $As_{2(g)}$, soit $AsO_{(g)}$. On trouve alors, sur le même point d'intersection, les équations (9) et (15), dont la première lie $As_{2(g)}$ à $As_{4(g)}$ et la deuxième $AsO_{(g)}$ à $As_{4(g)}$. On délimite donc le début d'un nouveau domaine de stabilité, celui de $As_{4(g)}$, comme le montre la Figure 21 dans laquelle on a gommé la partie de la ligne (13) pénétrant à l'intérieur de la zone de $As_4O_6_{(g)}$. De plus, on peut retirer complètement les équations faisant intervenir $As_{2(g)}$ en dehors de son domaine de stabilité, soit les équations (2), (6), (18), (24) et (31). On peut aussi éliminer les équations de la phase $As_{3(g)}$ qui n'est pas stable puisque $As_{2(g)}$ est lié directement à $As_{4(g)}$, soit les lignes (4), (10), (19), (25) et (32).

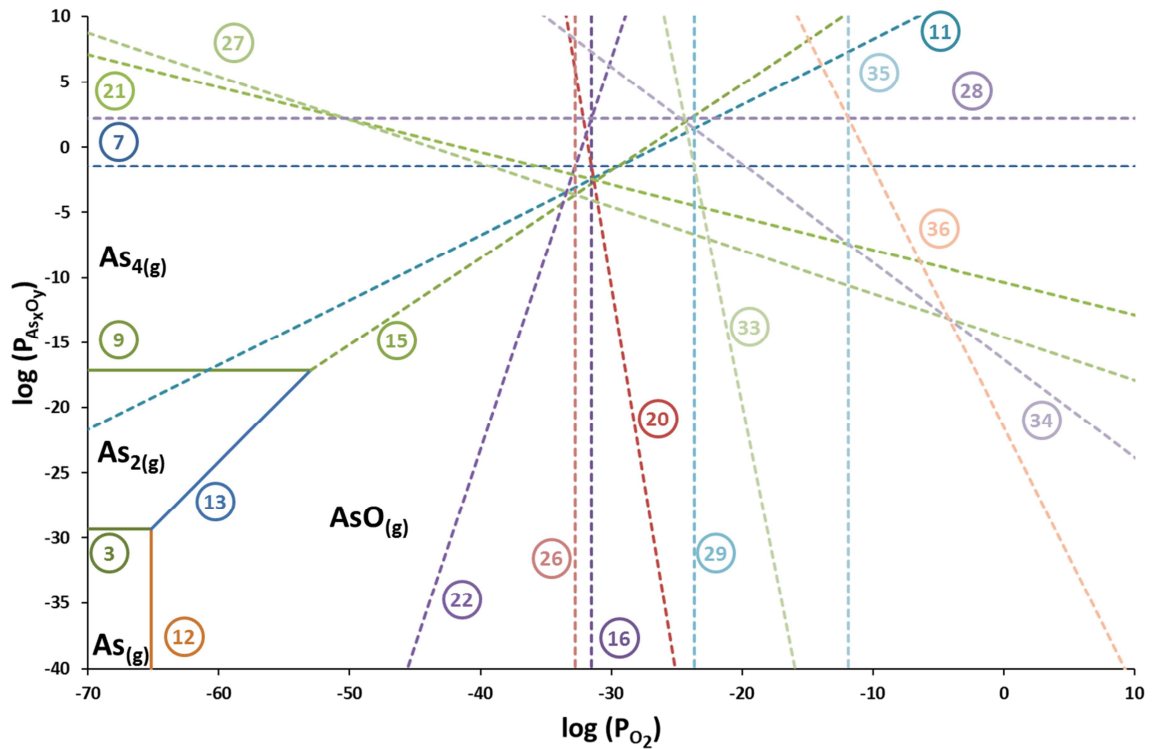


Figure 21 : Etape 3 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K

De la même façon que précédemment, on suit la ligne (15), et on trouve une nouvelle intersection avec deux nouvelles équations, la (26), verticale liant $As_{4(g)}$ à $As_4O_6_{(g)}$ et la (27), liant $AsO_{(g)}$ à $As_4O_6_{(g)}$. On peut ainsi gommer le prolongement de la ligne (15) dans la zone de

stabilité d' $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$, et pour des valeurs basses en pressions, le début des lignes (26) (dans le domaine de stabilité de $\text{AsO}(\text{g})$) et la (27) (dans le domaine de stabilité de $\text{As}_4(\text{g})$) comme le montre la Figure 22.

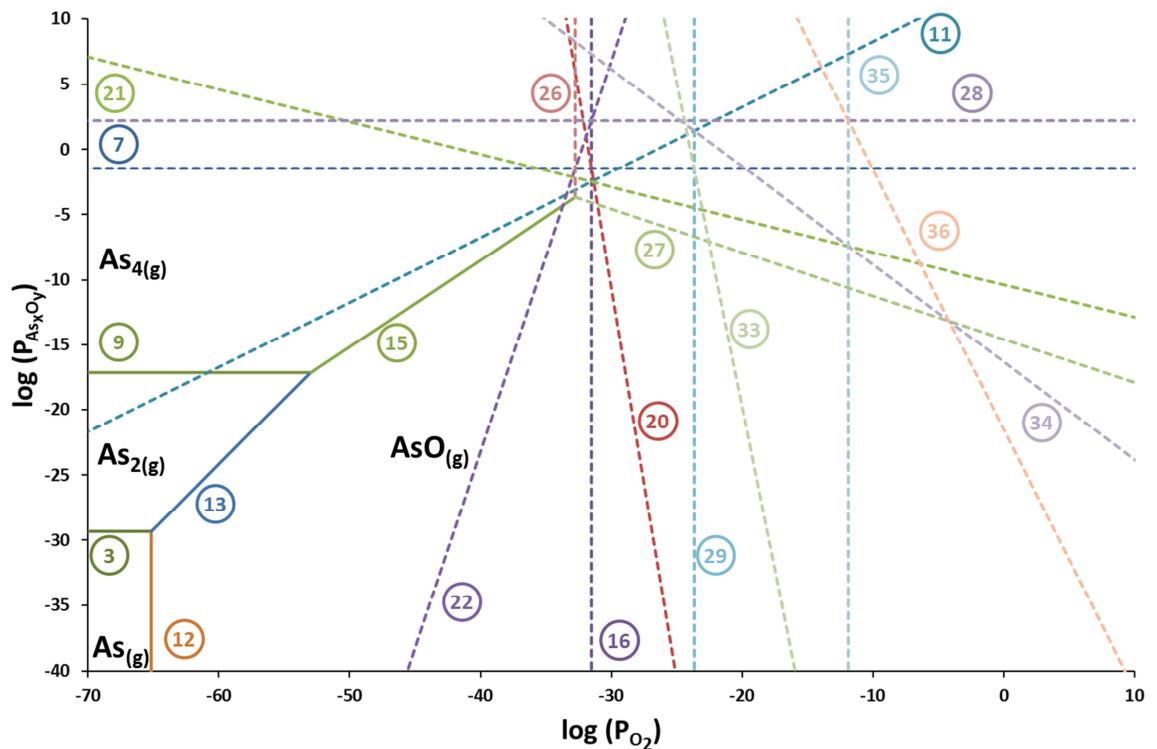


Figure 22 : Etape 4 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K

Dans le prolongement de la ligne (26), on rencontre les équations (7) et (22) qui permettent d'obtenir le domaine de stabilité de la phase $\text{As}_4(\text{g})$ et d'amorcer celui d' $\text{As}(\text{s})$. La ligne (7), et à la valeur numérique de K_7 trouvée dans le Tableau 8. On peut alors supprimer la partie de la ligne (7), située à l'intérieur de la zone de prédominance d' $\text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$, et celle de la ligne (26) à l'intérieur de la zone de prédominance d' $\text{As}(\text{s})$. On peut également éliminer l'équation (20) et la (33) puisque le domaine de prédominance d' $\text{As}_4(\text{g})$ est bien défini. On obtient ainsi la Figure 23 présentant le domaine d'existence d' $\text{As}_4(\text{g})$.

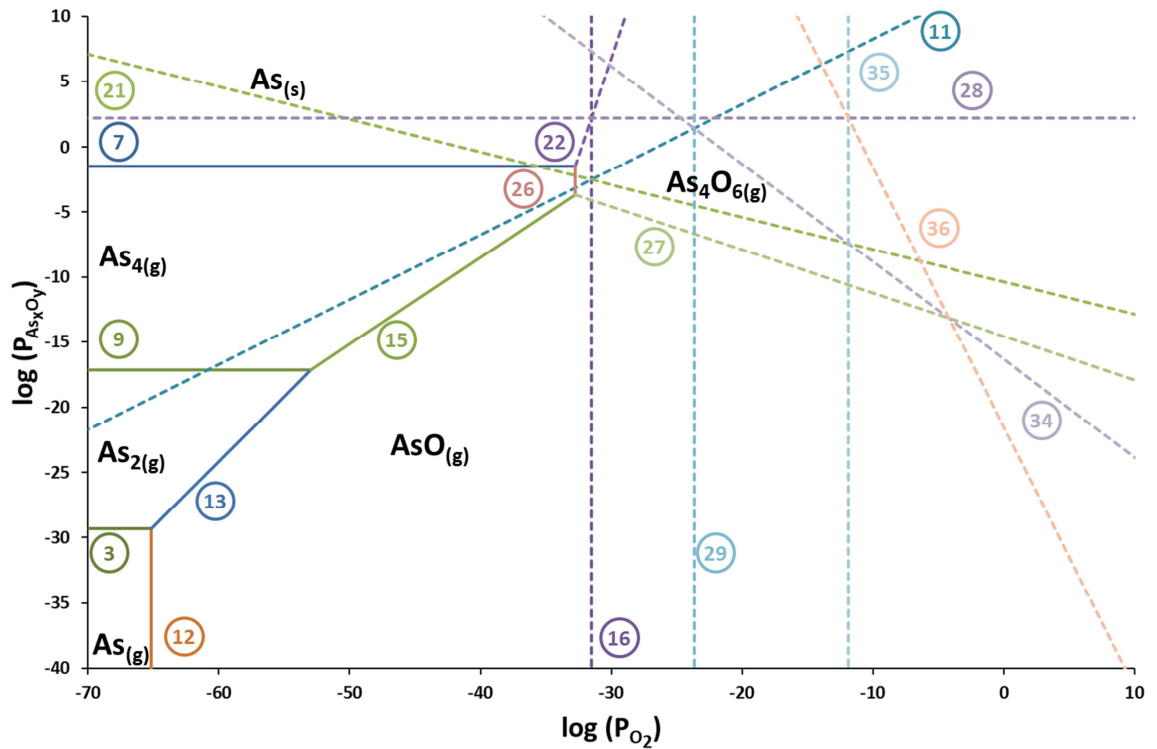
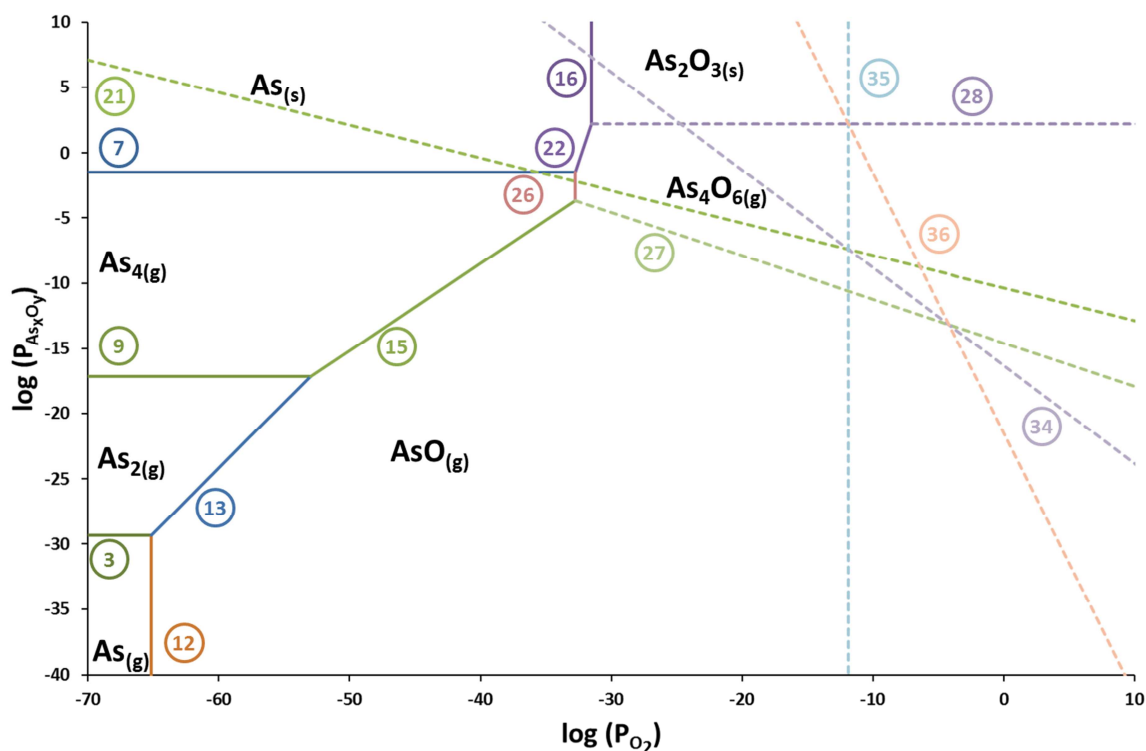


Figure 23 : Etape 5 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K

La ligne (22) se prolonge jusqu'à l'intersection entre les lignes (16) et (22), qui permettent d'amorcer le dessin de la zone de prédominance de As₂O_{3(s)}. La droite verticale (16) est la valeur trouvée dans le Tableau 8 pour K₁₆ et lie As(s) à As₂O_{3(s)}. La ligne (28) permet de délimiter les domaines de stabilité d'As₂O_{3(s)} et d'As₄O_{6(g)}. On peut donc gommer la partie de la ligne (22) dans As₂O_{3(s)}, la partie de la ligne 16 dans As₄O_{6(g)} et la partie de la ligne (28) dans As(s). De plus les courbes (11) et (29) faisant intervenir As(s) peuvent être complètement retirées comme le montre la Figure 24 : Etape 6 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K. Avec l'équation (16) on vient de finir la délimitation de la zone d'As solide, qui occupe la partie supérieure gauche du diagramme.


 Figure 24 : Etape 6 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K

La ligne (28) se prolonge jusqu'à l'intersection des lignes (35) et (36) qui lient $\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$ à $\text{As}_2\text{O}_{5(s)}$ pour la première et $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ à $\text{As}_2\text{O}_{5(s)}$ pour la deuxième. Sur la Figure 25, la ligne (35) est gommé dans la partie de stabilité d' $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ et la ligne (36) est aussi gommé, mais dans la partie de stabilité d' $\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$. Le quadrilatère délimitant la zone de stabilité d' $\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$ est ainsi dessiné, et comme le montre la Figure 25, la ligne (21) peut être enlevée puisqu'il ne peut plus y avoir d' $\text{As}_2\text{O}_{3(s)}$ qui réagit.

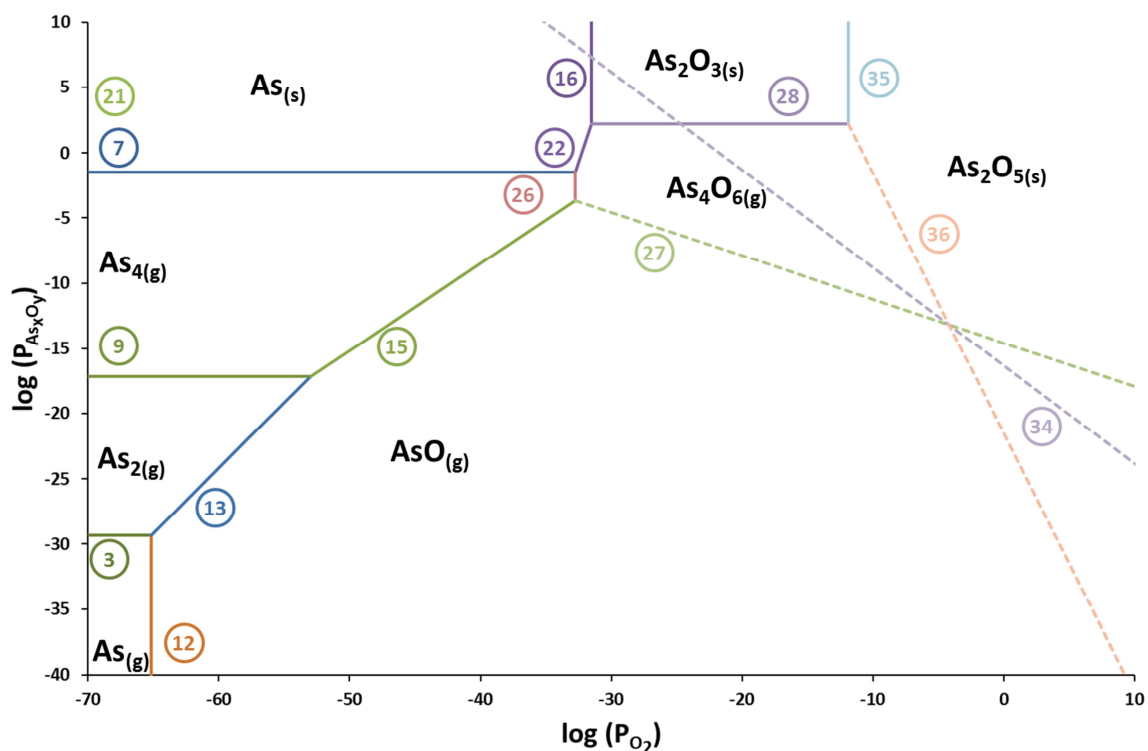


Figure 25 : Etape 7 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K

Enfin, on constate que les lignes (36) et (27) se rejoignent à l'intersection avec la ligne (34) de séparation entre $AsO(g)$ et $As_2O_5(s)$, ce qui permet de gommer les parties des lignes (34), (27) et (36) situées respectivement dans les zones propres à $As_4O_6(g)$, $As_2O_5(s)$ et $AsO(g)$ où elles sont dépourvues de sens. Ainsi, on obtient le diagramme complet de la Figure 26

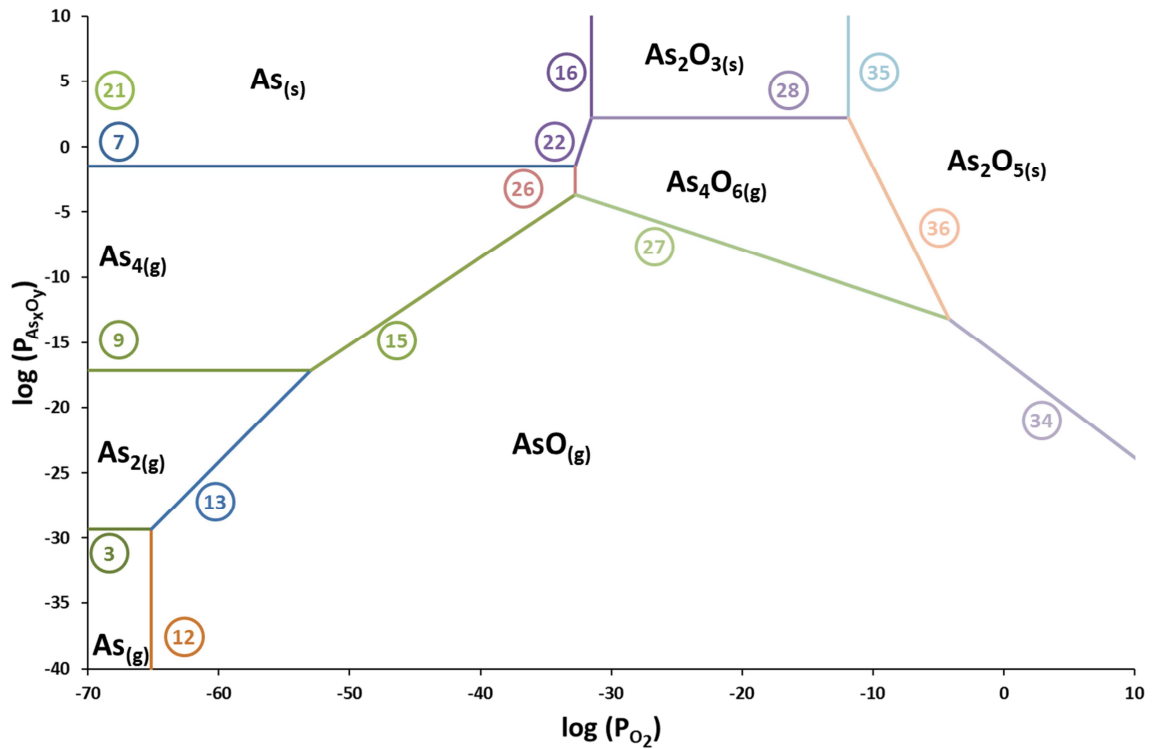


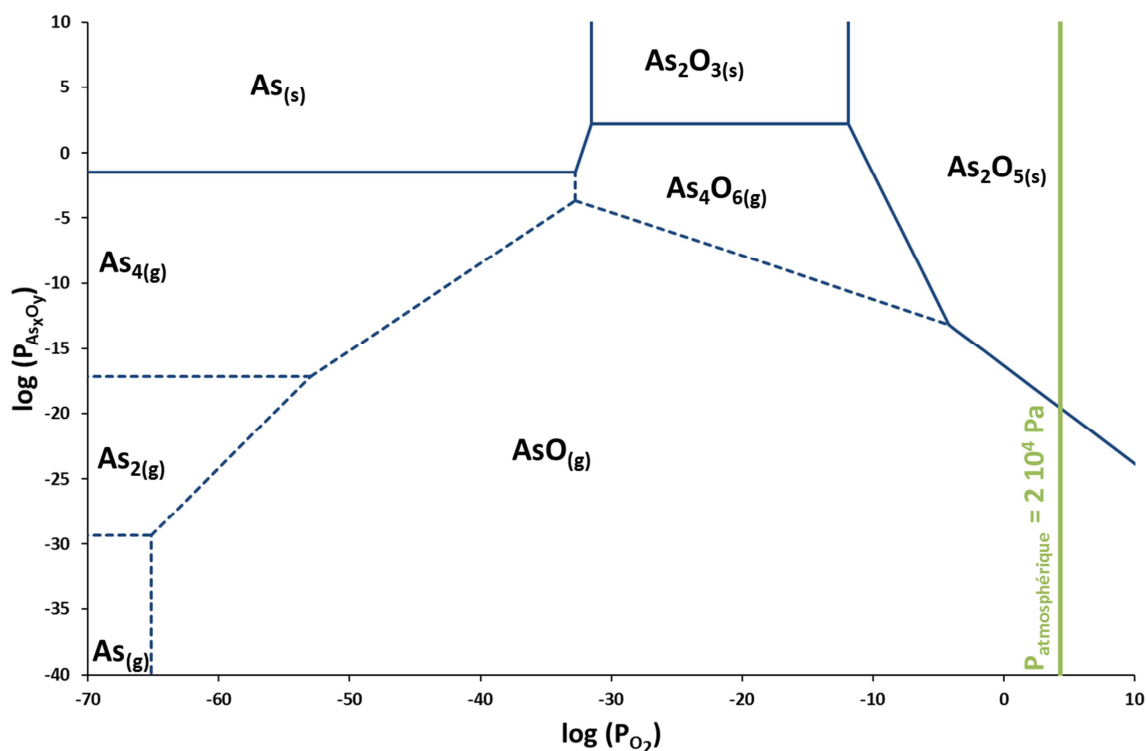
Figure 26 : Etape 8 du tracé d'un diagramme de volatilité As-O₂ à 500 K

Pour finir, il est habituellement considéré que les zones de prédominance sont en traits pleins lorsqu'elles délimitent les domaines de stabilité de solides, et en pointillés pour les séparations entre gaz car il s'agit, dans ce dernier cas d'une zone où les deux phases gazeuses coexistent, de chaque côté de la frontière. Le Tableau 9 illustre cette remarque dans le cas de la limite entre As_(g) et AsO_(g) : on y vérifie que la frontière entre espèces gazeuses est en fait une zone de glissements progressifs d'une espèce majoritaire à une autre.

P_{O_2}	10^{-68}	10^{-67}	10^{-66}	10^{-65}	10^{-64}	10^{-63}
P_{AsO}/P_{As}	0,037	0,117	0,371	1,172	3,707	11,722

Tableau 9 : Evolution des pressions partielles d'arsenic de l'oxyde AsO de part et d'autre de leur ligne de séparation dans le diagramme de volatilité de la Figure 27

La Figure 27 présente le diagramme définitif de stabilité de l'arsenic et de ses oxydes à 500 K.

Figure 27 : Etape 9 du tracé d'un diagramme de volatilité des phases As_xO_y à 500 K

II. Utilisation pratique du diagramme de volatilité

Selon les valeurs de pression, les trois phases solides peuvent être stables. Au-dessus de chaque phase solide, il y a une pression d'équilibre d'une des phases gazeuses, qui correspond à la valeur en abscisse du point considéré sur la droite délimitant les domaines gazeux et solide. Par exemple, pour une pression de $O_{2(g)}$ extrêmement faible, par exemple $\log(P_{O_2}) = -70$, on a une pression d'équilibre de $As_{4(g)}$ qui vaut $1 \cdot 10^{-1,5}$ Pa ($\log(P_{As_4}) = -1,5$) ce qui signifie que la phase solide est stable à 500K sous de très faibles pressions partielles d'oxygène.

Sous vide, avec une pression très réduite d'oxygène de 10^{-12} Pa, l'oxyde As_2O_3 est le seul solide thermodynamiquement stable. Donc, si on place de l'arsenic à 500 K dans une enceinte sous cette pression réduite, il doit se transformer en oxyde, mais cet oxyde As_2O_3 se volatilise immédiatement en As_4O_6 , puisque sa pression d'équilibre est très forte, de $1,54 \cdot 10^2$ Pa. L'enceinte se remplit donc de gaz As_4O_6 , mais il se peut qu'il se transforme lui-même en AsO . En effet, lorsque tout l'arsenic est passé sous forme de gaz As_4O_6 , sa pression peut demeurer très

faible (cela dépend de la quantité d'arsenic introduite dans l'enceinte, et du volume de celle-ci), par exemple si sa pression n'est que de 10^{-15} Pa, il se convertit en AsO, seule phase stable aux basses pressions.

Maintenant, si on se place à pression atmosphérique dans l'air, on a donc $2 \cdot 10^4$ bar de $O_{2(g)}$, soit $\log(P_{O_2}) = 4,3$. Cela veut donc dire qu'à 500 K, dans l'air, l'arsenic n'est pas stable ; il doit réagir avec l'air pour s'oxyder en $As_2O_{5(s)}$, très stable puisque la pression d'équilibre du gaz arsénié qui l'entoure, $AsO_{(g)}$ est de $3,31 \cdot 10^{-28}$ Pa ($\log(P_{As}) = -27,48$).

Attention ! Tout ceci ne constitue que des prévisions thermodynamiques qui peuvent ne pas correspondre à la réalité expérimentale. Ainsi, pour reprendre le troisième exemple, si l'oxyde $As_2O_{5(s)}$ qui se forme sur l'arsenic dans l'air recouvre complètement l'arsenic et donc le protège de l'oxygène, l'oxydation n'aura pas lieu. En ce cas, ce sont les conditions cinétiques qui détermineraient la réactivité de l'arsenic [66,67], et non la thermodynamique.

En conclusion, cette approche thermodynamique est essentielle pour comprendre les équilibres mis en jeu aux différentes températures considérées. Elle permet d'aborder la modélisation des phénomènes de réactivité des solides, et dans le cas qui nous occupe ici, d'ouvrir le champ des possibilités pour résoudre la problématique de l'arsenic dans les catalyseurs.

En effet, la problématique de l'élimination de l'arsenic d'une phase solide conduit à imaginer d'emblée une option de départ de cet élément *via* une phase gazeuse. Encore faut-il savoir si cette hypothèse est réaliste. Pour cela, la méthode de calcul thermodynamique la plus pertinente apparaît être celle des diagrammes de volatilité qui présentent l'avantage déterminant d'ouvrir des pistes pour identifier des mécanismes réactionnels. Sachant que trois éléments réactifs pourront être en contact et réagir, l'arsenic, le nickel et le dioxygène les diagrammes de volatilité entre ces phases, traités deux par deux, sont maintenant présentés à différentes températures.

III. Diagrammes de volatilité des phases As_xO_y à différentes températures

Le même diagramme construit au paragraphe précédent a été tracé pour d'autres températures entre 700 et 900 K (Figure 28).

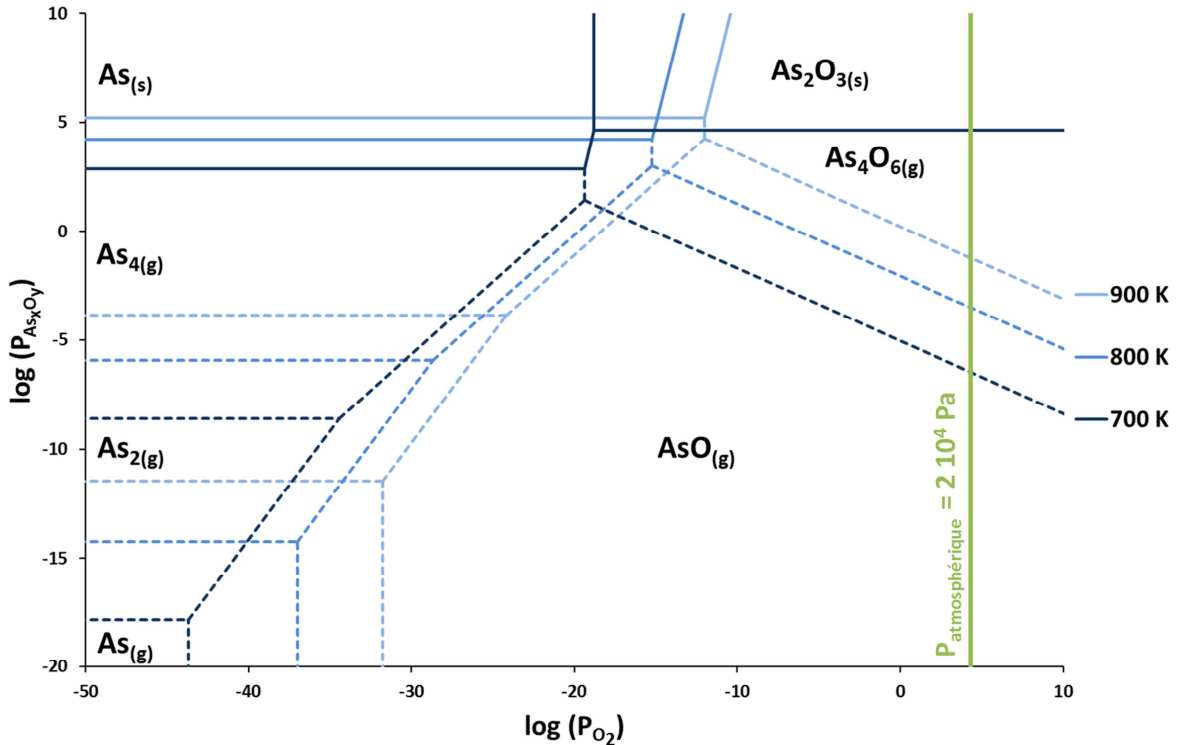


Figure 28: Diagrammes de volatilité des phases As_xO_y entre 700 et 900 K

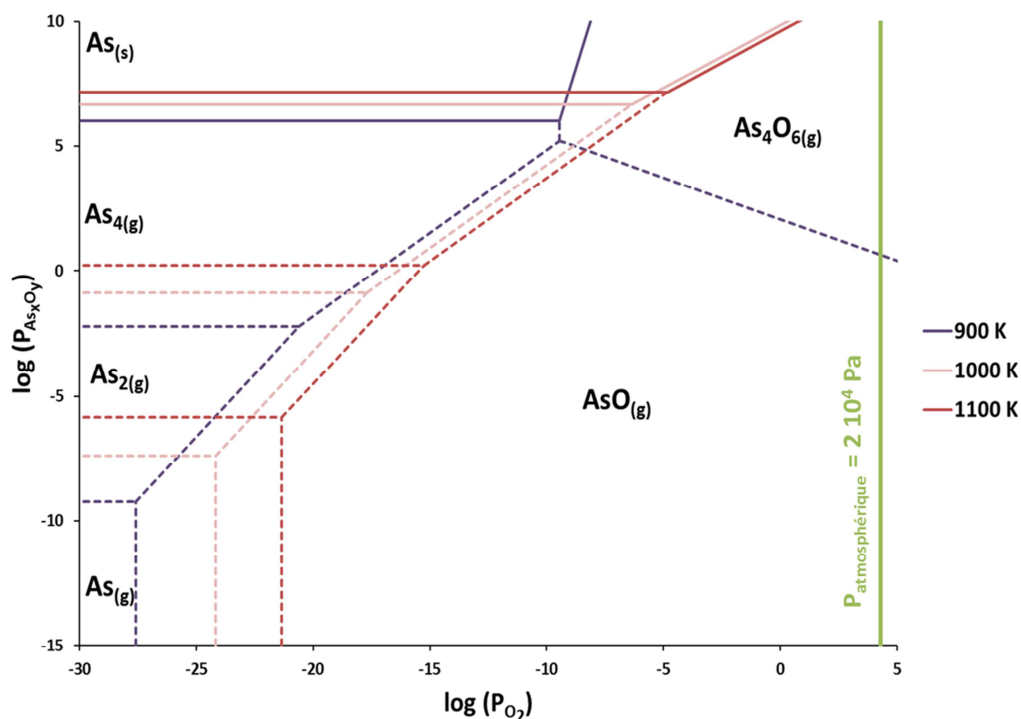
Dans ce cas, en se limitant à des pressions de dioxygène inférieures à 10^{10} Pa, on voit que les diagrammes se sont simplifiés : la phase solide As_2O_5 n'existe plus, et la phase As_2O_3 n'est encore stable qu'à 700 K. Au-dessus de 700 K, la seule phase solide possible est l'arsenic solide, mais il y a toujours les cinq mêmes espèces gazeuses possibles, en fonction des pressions, que sont $As(g)$, $As_2(g)$, $As_4(g)$, $AsO(g)$ et $As_4O_6(g)$.

Ceci est particulièrement intéressant comme expliqué ci-après.

Plaçons-nous par exemple à 800 K pour une pression de dioxygène de 10^{-20} Pa. Si l'on remonte de la ligne des abscisses jusqu'à trouver un trait plein du diagramme, on se retrouve sur un segment séparant $As(s)$ et $As_4(g)$. En projetant sur l'axe des abscisses, on trouve une pression

d'équilibre d' $\text{As}_{4(g)}$ de $1,62 \cdot 10^4$ Pa. On peut imaginer que si l'on place de l'arsenic solide dans une enceinte ouverte sous flux d'air, $\text{As}_{4(g)}$ devrait être emporté ce qui entraînerait petit à petit la consommation de l' $\text{As}_{(s)}$ par déplacement de l'équilibre 7 du Tableau 7, jusqu'à disparition totale de la phase solide. Donc, si nous sommes en présence d'arsenic élémentaire dans les catalyseurs, (c'est-à-dire d'arsenic qui ne soit lié à aucun autre élément), grâce à un simple flux de dioxygène, tout l'arsenic doit se consumer en $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ à 800 K. Autre remarque, la pression d'équilibre entre $\text{As}_{4(g)}$ et $\text{AsO}_{(g)}$ est très faible, ce qui signifie que la pression d'équilibre d' $\text{As}_{4(g)}$ est très faible. Donc la formation d' $\text{As}_{4(g)}$ ne peut qu'être extrêmement minoritaire, et s'il se forme il se transforme en $\text{AsO}_{(g)}$. A 900 K, la température de sublimation de l'arsenic est atteinte, et quelle que soit la pression de dioxygène, la pression du gaz arsénié est toujours supérieur à la pression atmosphérique. L'arsenic solide élémentaire se transforme toujours en phase gazeuse.

Si maintenant on se place à pression atmosphérique, pour toutes les températures allant de 700 à 900 K, la pression de vapeur saturante de $\text{As}_x\text{O}_y(g)$ est toujours supérieure à 10^5 Pa. Donc on peut considérer que sous flux d'air, l'arsenic élémentaire doit se transformer en $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ qui peut être entraîné et donc aboutir à la disparition totale de l'arsenic solide. A 1100 K et au-dessus (Figure 29), la phase gazeuse $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ n'est plus thermodynamiquement stable, mais le raisonnement est le même. Par exemple à 1100 K le calcul montre que l'équilibre entre $\text{As}_{(s)}$ et $\text{AsO}_{(g)}$ se fait pour une pression de 10^{12} Pa (hors champ de la représentation de la Figure 29). Avec une pression d'équilibre aussi élevée, si on se place à 1100 K sous flux d'air, l'arsenic solide doit se transformer très facilement en monoxyde d'arsenic.


 Figure 29: Diagrammes de volatilité de 1000 à 1200 K des phases As_xO_y

Il est probable que c'est là l'explication des méthodes de traitement utilisées par les entreprises en charge de la régénération des catalyseurs comme EURECAT en France, même si ces entreprises restent très discrètes sur leurs procédés...

IV. Diagrammes de volatilité des phases Ni_xO_y à différentes températures

Les diagrammes de volatilité des phases Ni_xO_y entre 700 et 1200 K présentent la même allure (cf. Figure 30). La phase thermodynamiquement stable à pression atmosphérique est le monoxyde de nickel. Les phases $Ni_{(g)}$ ou $Ni_{(s)}$ peuvent s'oxyder pour le former. Il est donc attendu que le nickel présent dans l'arséniure de nickel se transforme en NiO dans l'air. Les pressions d'équilibre sous pression atmosphérique varient de $2,55 \cdot 10^{-26} \text{ Pa}$ à 700 K à $1,56 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}$ à 1200 K. Cette dernière valeur assez élevée justifie la volatilisation constatée depuis longtemps [68] dans les études cinétiques expérimentales de l'oxydation du nickel.

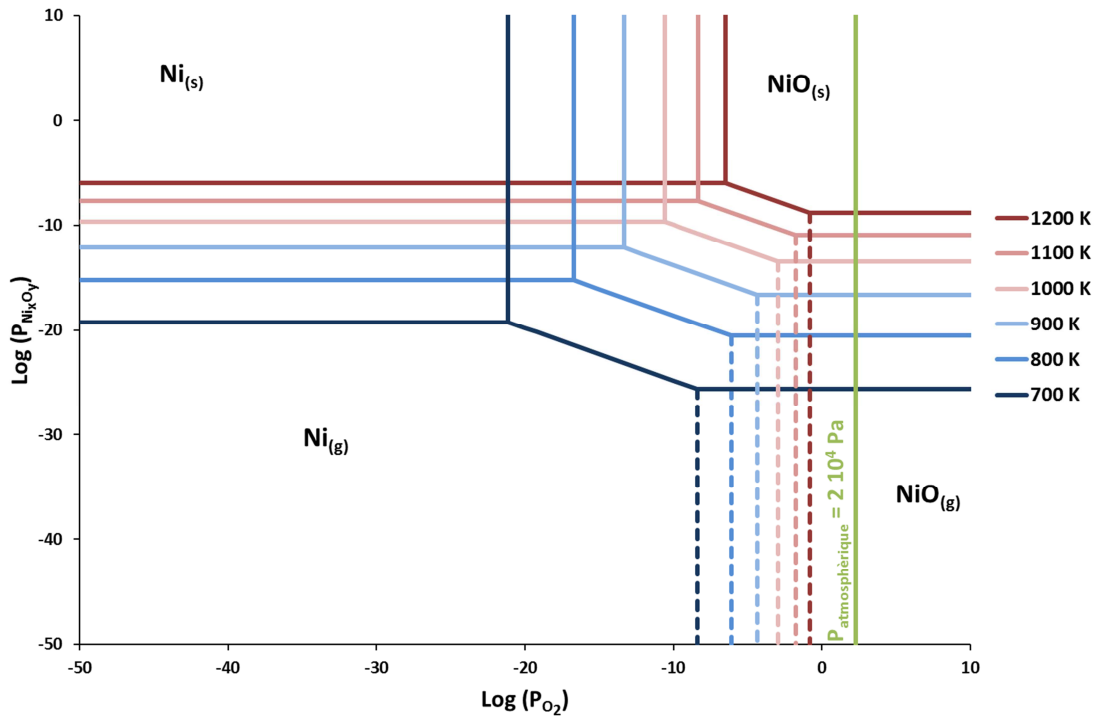


Figure 30 : Diagramme de volatilité entre 700 et 1200 K des phases Ni_xO_y

V. Diagrammes de volatilité des phases Ni_xAs_y à différentes températures

Le diagramme de volatilité entre l'arsenic élémentaire et le nickel élémentaire est un peu plus complexe que les précédents, et il a donc été tracé d'abord à 700 K pour plus de clarté (Figure 31), puis pour plusieurs températures (Figure 32).

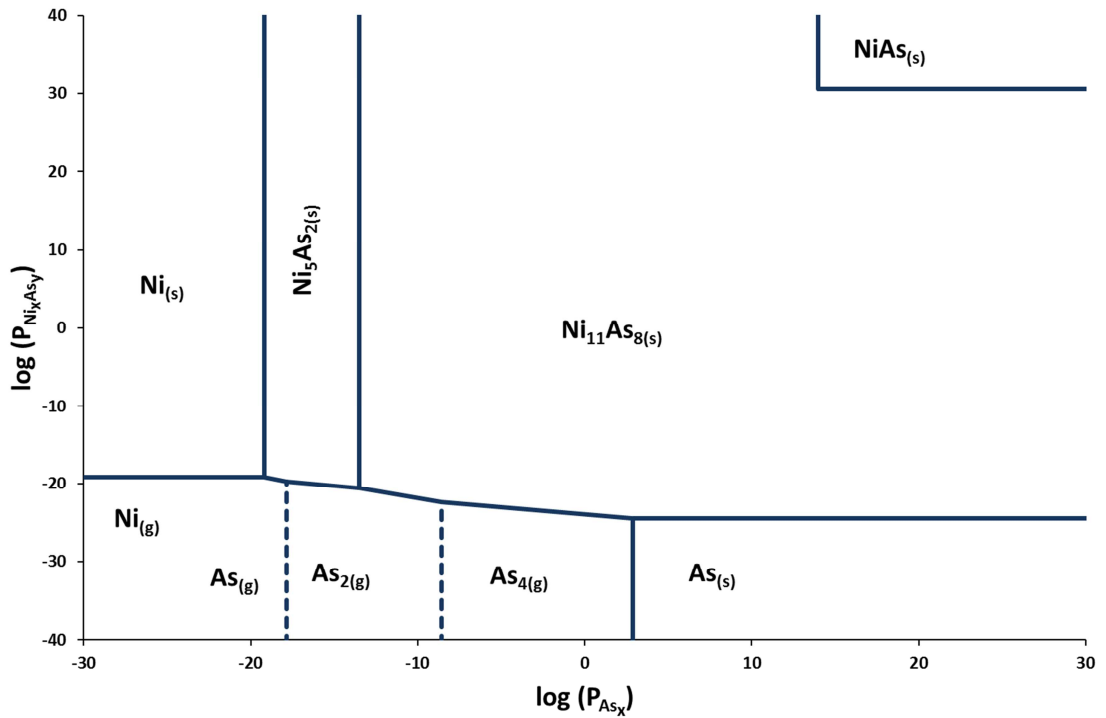


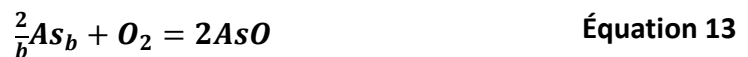
Figure 31 : Diagramme de volatilité des phases Ni_xAs_y à 700 K

Il existe plusieurs composés solides et donc beaucoup de réactions sont à considérer pour le tracé. Il existe trois composés solides entre l'arsenic élémentaire et le nickel élémentaire dans les tables de Barin [64] et seulement deux ont une frontière avec le domaine dans lequel l'arsenic est à l'état gazeux, mais sa pression d'équilibre est peu élevée à 700 K et assez forte à 1000 K, respectivement de $7,59 \cdot 10^2$ à $1,05 \cdot 10^6$ Pa.

Donc, si l'on envisage les équilibres thermodynamiques (sans préjuger quoi que ce soit sur un éventuel mécanisme) :



et



d'une part l'alimentation en arsenic sera des plus limitées (à cause de sa faible pression partielle) et d'autre part la formation de NiO pourra éventuellement gêner sa production.

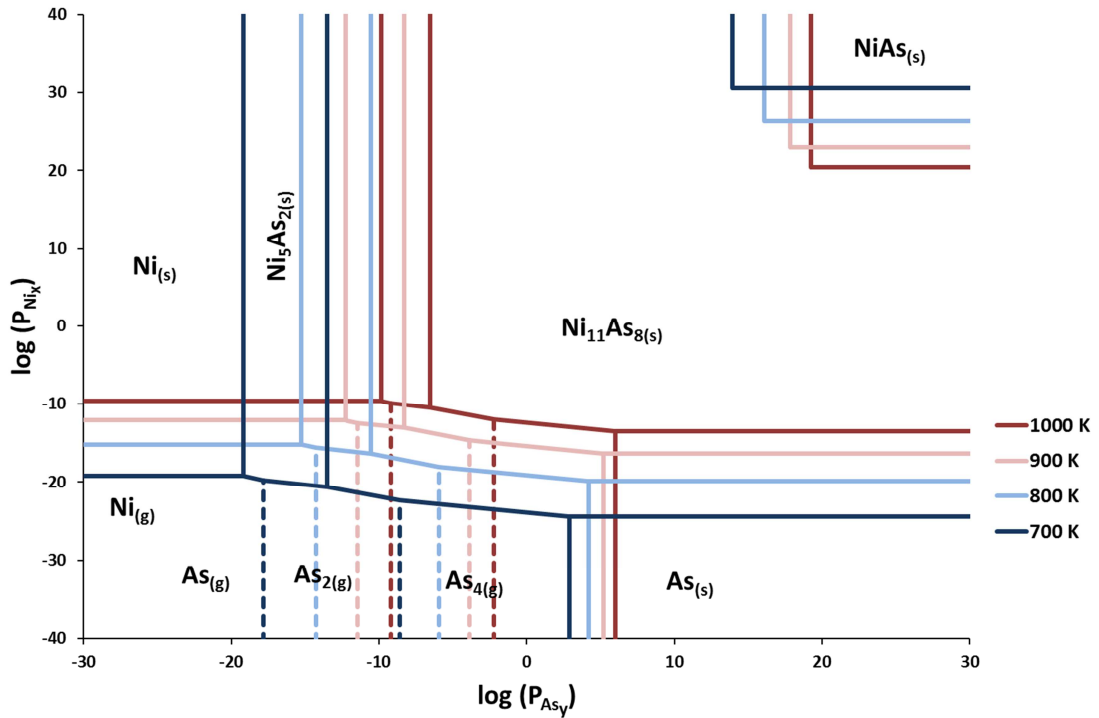


Figure 32 : Diagrammes de volatilité des phases Ni_xAs_y de 700 à 1200 K

Donc, si effectivement des arsénures de nickel se forment dans les tours de catalyse ou au cours du procédé de régénération, son élimination est possible mais elle risque d'être compliquée, au moins aux plus basses températures inférieures à 723 °C. C'est ce que l'étude expérimentale a à vérifier.

Chapitre 4

Comportement des

arséniures de nickel

dans l'oxygène et dans

l'air

La poudre d'arséniure de nickel, chauffée dans l'air avec une vitesse de 1 °C/min ($16,7 \cdot 10^{-4}$ K/s) sous flux d'air de 20 mL/min ($3,33 \cdot 10^{-4}$ m³/s), commence à réagir à environ 580 °C comme en rend compte le thermogramme de la Figure 33 qui présente la perte de masse relative constatée ($\Delta m/m_0$, où m_0 représente la masse initiale de l'échantillon) en fonction de la température. La perte de masse devient significative et rapide à partir de 620 °C ; elle atteint son maximum aux alentours de 650 °C, et reste stable par la suite.

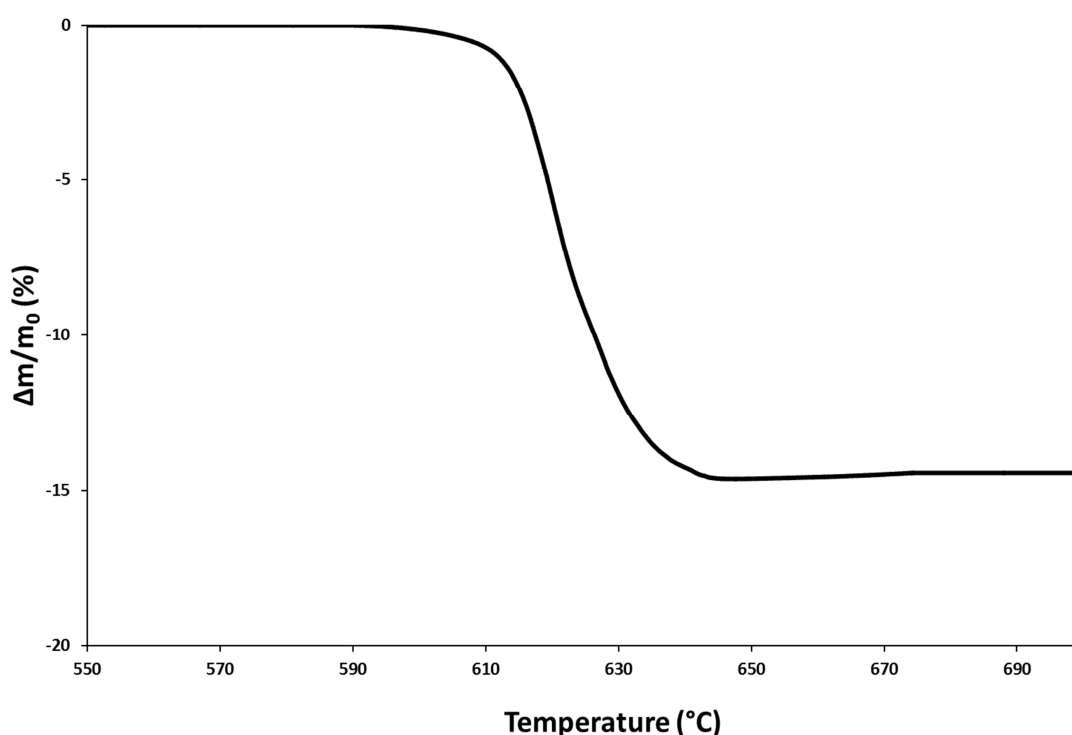


Figure 33 : Oxydation de la poudre en montée linéaire de température sous flux d'air

Le fait qu'aucune perte de masse n'est observée aux températures inférieures à 580 °C confirme que le matériau de départ est exempt de traces d'arsenic résiduel. En effet l'arsenic réagit dans l'air en s'oxydant, conformément aux prévisions thermodynamiques de la Figure 28 et de la Figure 29. Un test de vérification mené avec une montée linéaire de température de 1 °C/min est donné à la Figure 34, sur de l'arsenic pur fourni par Alfa Aesar (pureté de 99,99 %m) sous flux d'air de 20 mL/min

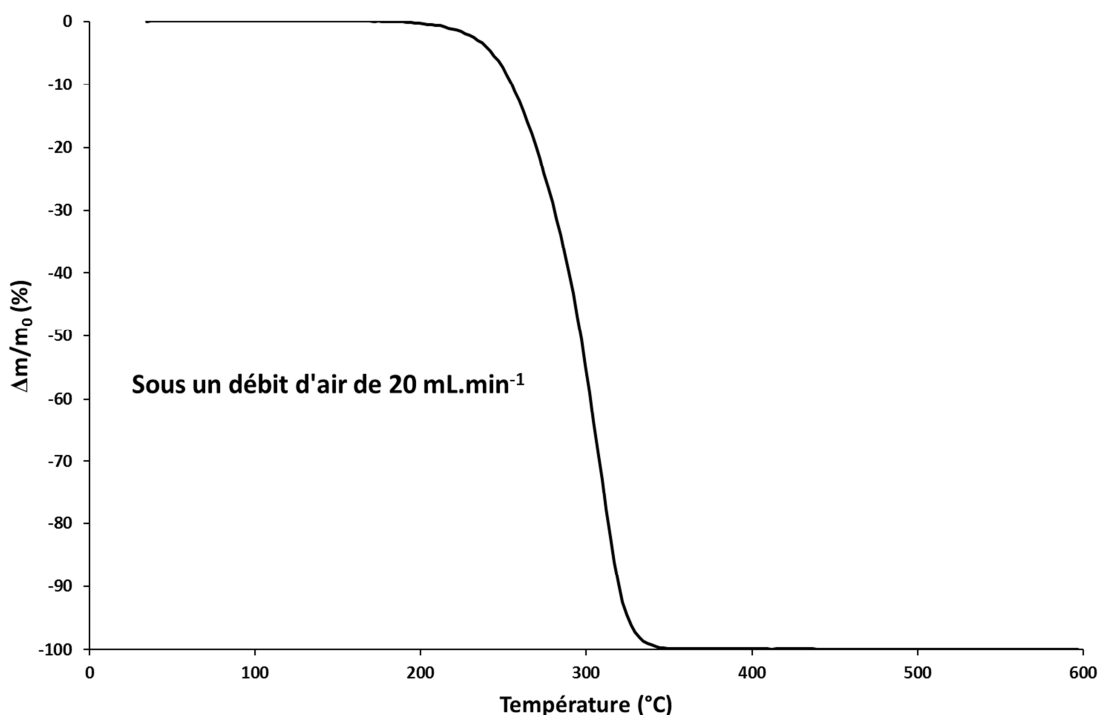


Figure 34 : Volatilisation de l'arsenic pur dans l'air en fonction de la température

On voit que le départ de l'arsenic commence à 220 °C, et se termine à 350 °C. Donc, si la poudre d'arséniures de nickel utilisée contenait des traces d'arsenic élémentaire en mélange, il s'éliminerait à des températures bien inférieures à celles auxquelles réagit la poudre d'arséniures.

On remarque aussi que l'oxyde $\text{As}_2\text{O}_{5(s)}$ annoncé dans le diagramme de volatilité de la Figure 27 (pour une température de 227 °C) ne se forme pas, car il serait associé à un gain de masse. Par contre, la perte de masse observée est conforme aux prévisions données par le diagramme de volatilité de la Figure 28 à 700 K (427 °C) où il n'existe plus de phase solide stable sous pression atmosphérique d'air.

A. Etude cinétique

I. Isothermes d'oxydation dans l'air et dans l'oxygène

Sur la base des résultats de la Figure 33, l'influence de la température a été testée de 600 °C à 650 °C dans le même flux d'air. Les isothermes, représentées à la Figure 35, montrent que la forme générale des courbes est sigmoïde, avec un point d'inflexion qui augmente avec la température. Un arrêt presque complet est observé pour des pertes de masse très dépendantes de la température.

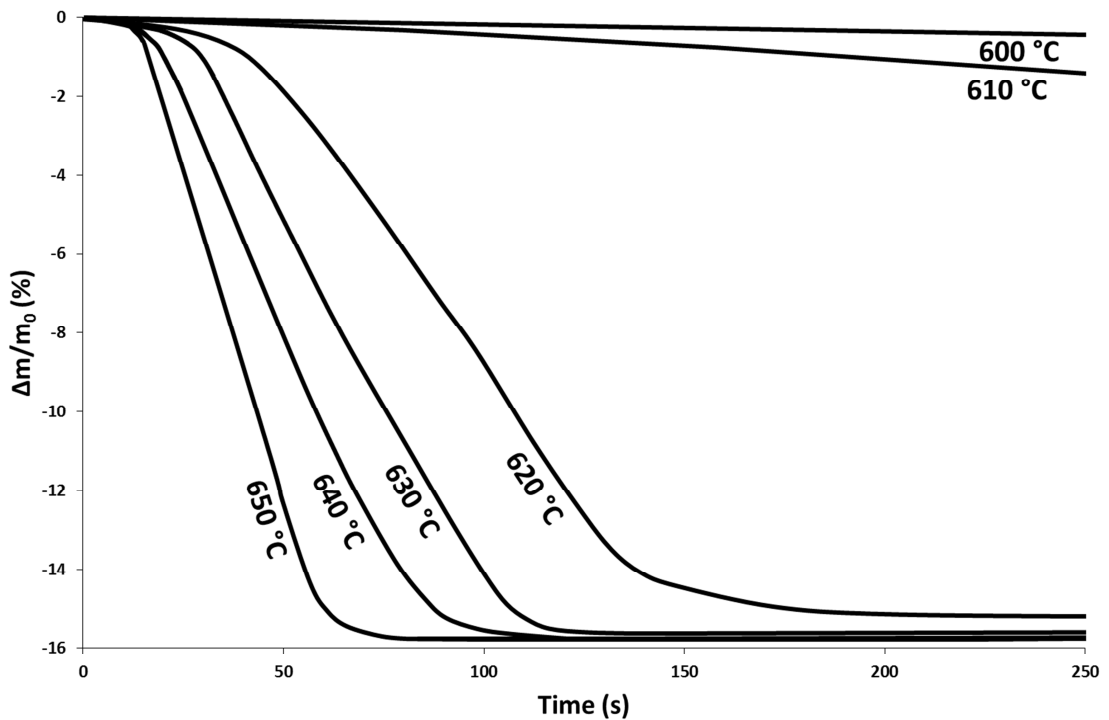


Figure 35 : Isothermes sous flux d'air

Dans l'oxygène, les isothermes obtenues entre 580 et 620 °C avec le même débit de $3,33 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ et rapportées à la Figure 36 sont similaires à celles observées dans l'air (comparer avec la Figure 35). Cependant, la réaction semble plus rapide, probablement en raison d'un effet de la pression de dioxygène qui est de $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ seulement dans l'air, au lieu de 10^5 Pa dans l' O_2

pur. Comme dans l'air, la perte de masse maximale relevée est très fortement influencée par la température. Pour les plus basses (580, 585 et 590 °C, détaillées à la Figure 37) la perte de masse relative est limitée, par exemple autour de 1,7 % à 580 °C, mais elle atteint 15,3 % à 620 °C. La vitesse à laquelle cette perte de masse maximale est obtenue est également très influencée par la température puisque l'arrêt de la réaction (à 1,7 %) se produit après 800 s à 580 °C, contre seulement 40 s à 620 °C (pour une perte de masse pourtant bien plus forte, de 15,3 %).

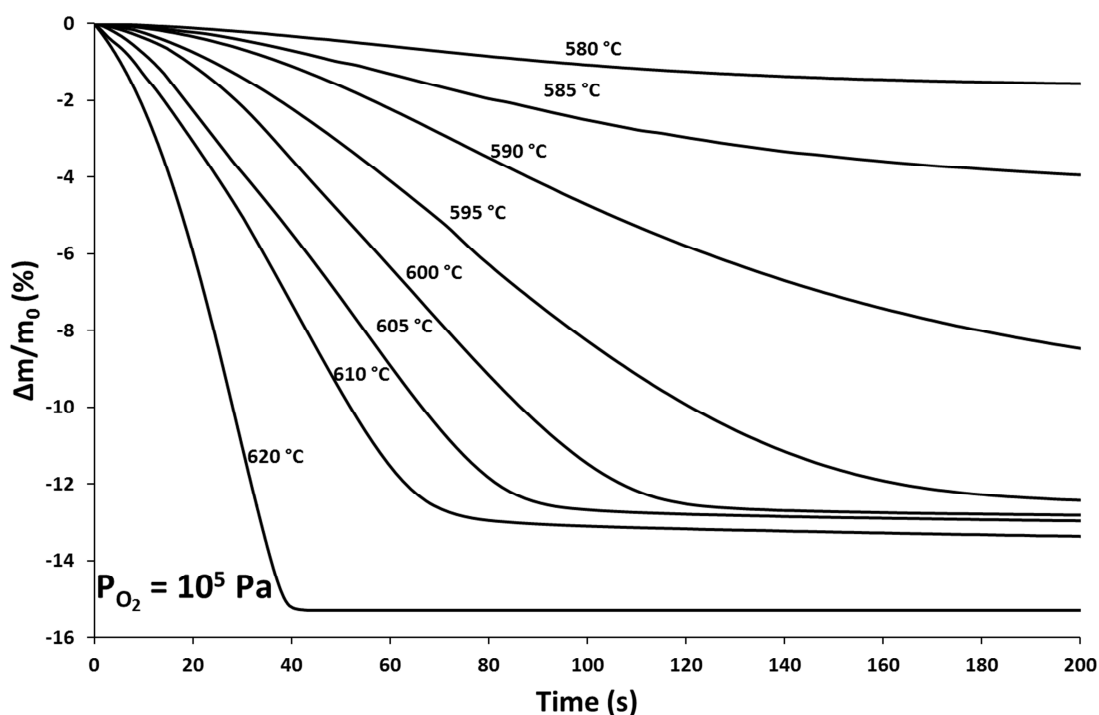


Figure 36 : Isothermes d'oxydation entre 580 °C et 620 °C sous pression atmosphérique d'oxygène

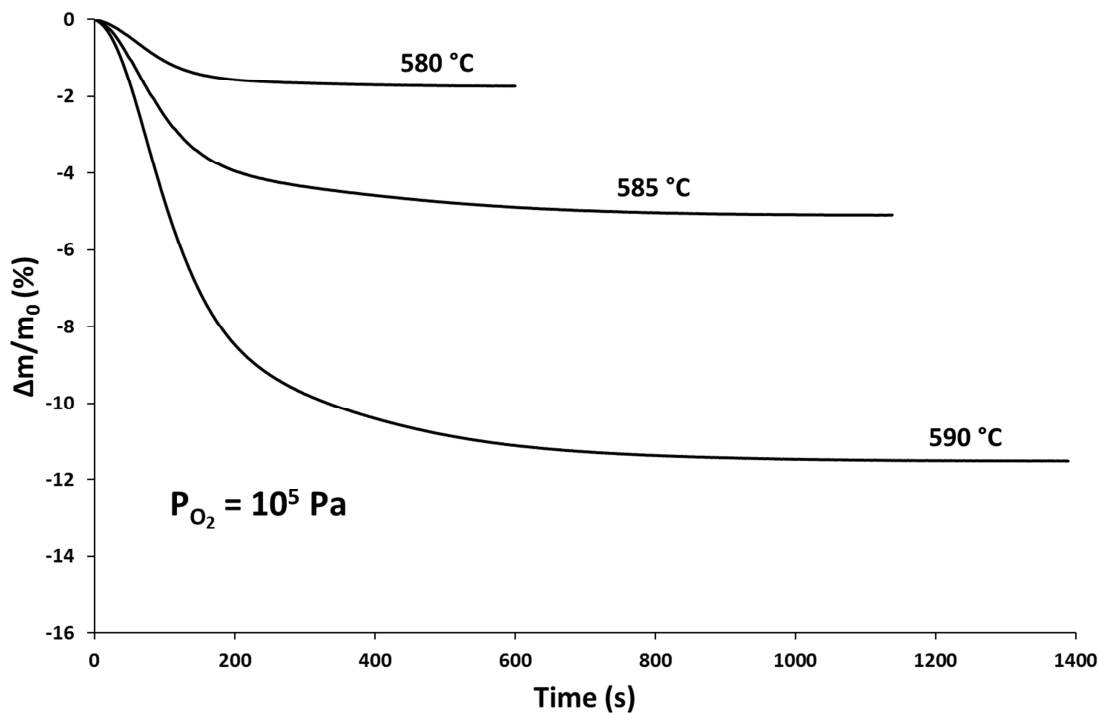


Figure 37 : Isothermes d'oxydation entre 580 °C et 590 °C sous pression atmosphérique d'oxygène

II. Isobares d'oxydation dans l'oxygène

Les isobares d'oxydation ont été obtenues en utilisant un mélange Ar-O₂ avec différents ratios, pour une même température de 620 °C.

Les cinétiques reportées sur la Figure 38 montrent une forte dépendance de la pression partielle d'O₂, avec des cinétiques sigmoïdales entre 0 Pa (dans l'argon seul) et 10⁵ Pa (O₂ seul).

La petite perte de masse observée à $P_{Ar} = 10^5$ Pa est attribué aux traces d'oxygène restant dans le four, à d'éventuelles micro-fuites, et aux traces d'impuretés dans l'argon. La perte de masse relative la plus élevée obtenue correspond à celle maximale des isothermes, c'est-à-dire 15,3 %.

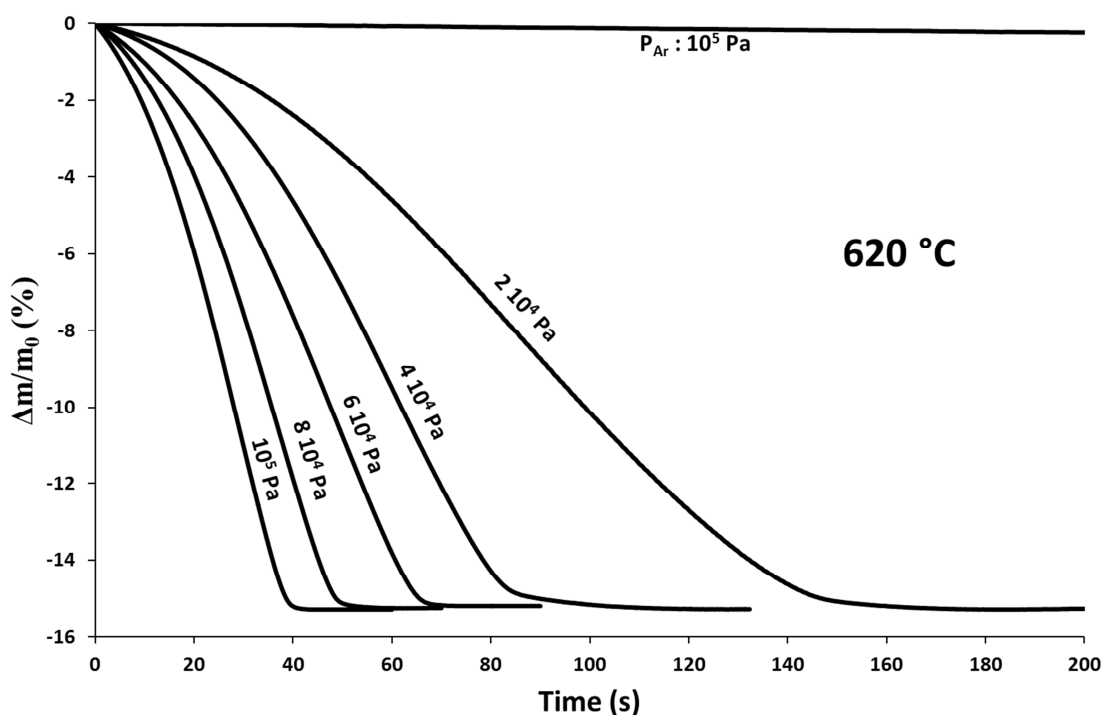


Figure 38 : Isobares d'oxydation à 620 °C sous pression d'oxygène

B. Microscopie et DRX

Les phases présentes aux différents temps et températures ont été analysées par DRX. La poudre a été préalablement broyée dans un mortier dans le but d'analyser le matériau en entier sans favoriser la surface.

La Figure 39 montre que, à 580 °C sous oxygène (perte de masse de 1,7 %), l'oxyde NiO s'est formé mais Ni₁₁As₈ reste toujours la phase majoritaire et Ni₅As₂ est toujours présent. A 590 °C (perte de masse de 11,5 %), NiO est fortement présent, Ni₅As₂ devient la phase majoritaire, en plus grande quantité que Ni₁₁As₈. Finalement, à 610 °C, pour la perte de masse relative maximum obtenue ($\Delta m/m_0 = 15,3\%$), NiO devient la phase majoritaire, et la phase Ni₁₁As₈ n'est plus visible.

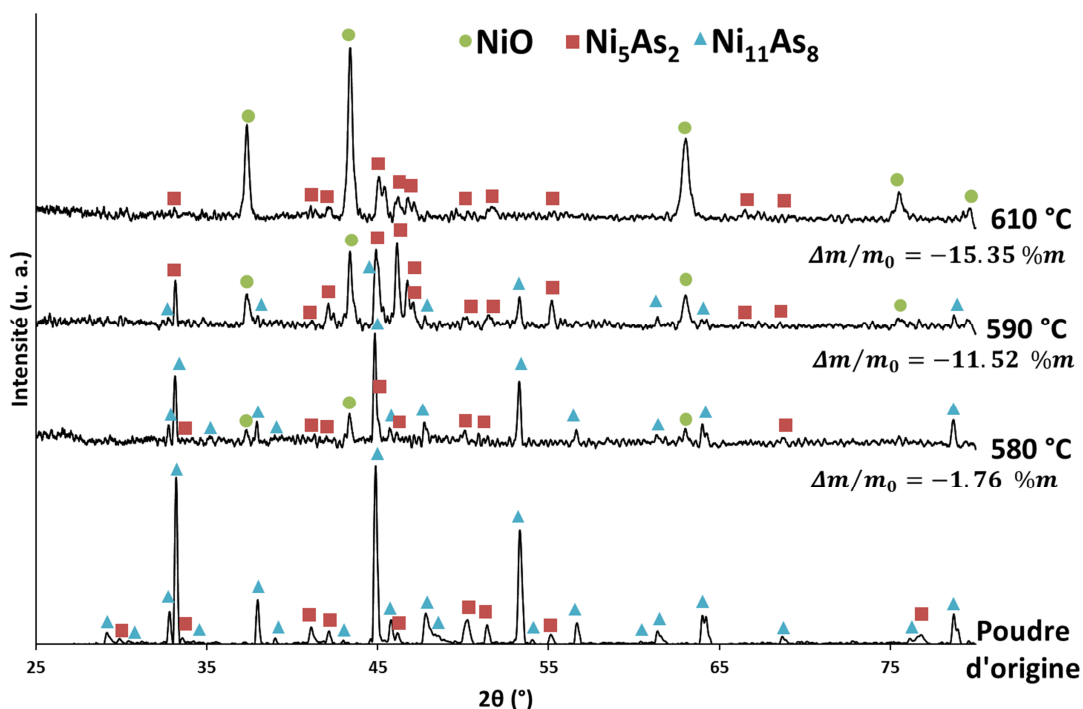


Figure 39 : Diffractogrammes de la poudre partiellement oxydée sous pression atmosphérique d'oxygène

Des observations MEB ont été effectuées pour des échantillons oxydés à différentes températures. La forme de la surface change lorsque la température augmente sous atmosphère oxydante. La surface de grains oxydés sous oxygène, présentée à la Figure 40a semble plus poreuse et couverte de nanograins (voir détails en Figure 40b). Quand la température augmente, un grossissement des grains est visible en surface, et on note la présence de craquelures (Figure 40c), tandis que les grains atteignent une taille micronique (Figure 40d).

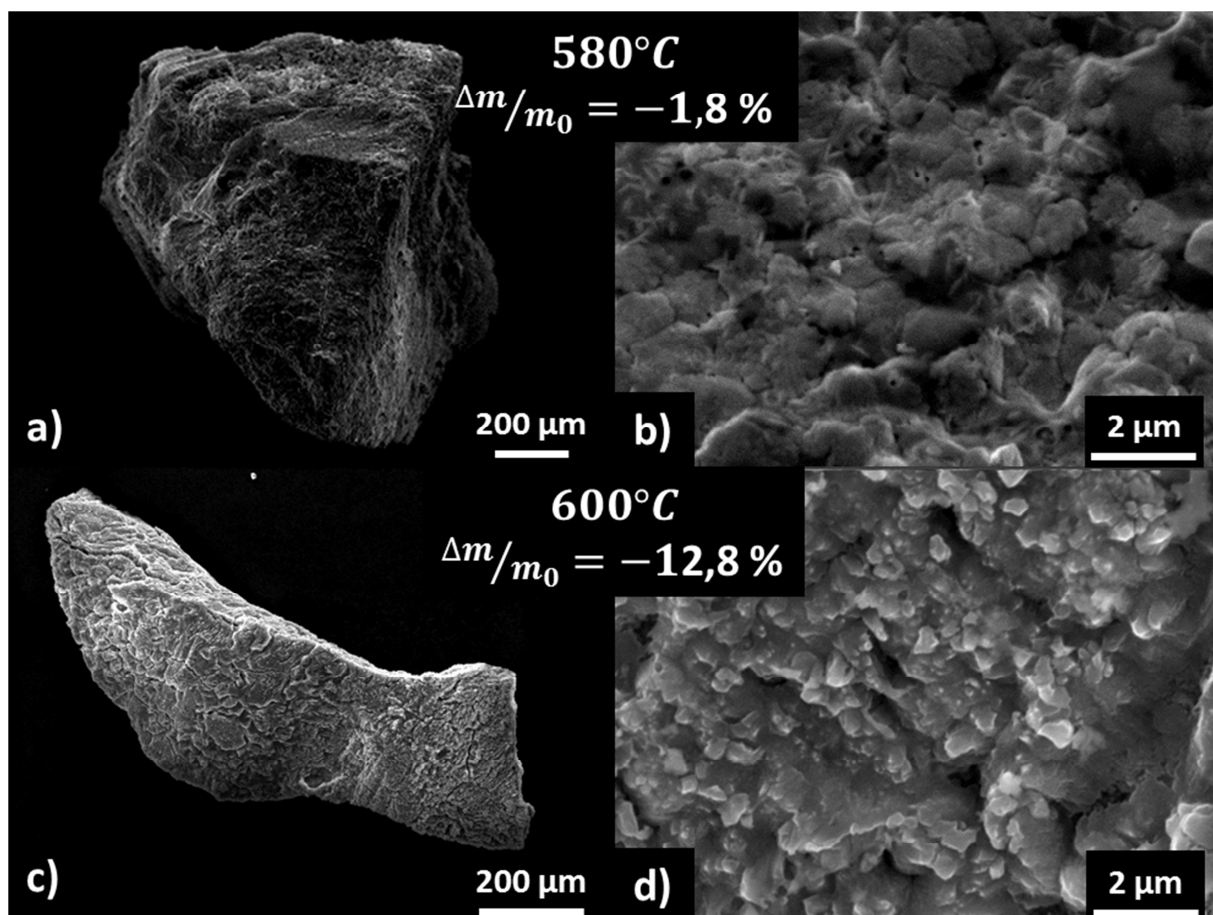


Figure 40 : Micrographies MEB de grains oxydés sous oxygène a) et b) à 580 °C, c) et d) à 600 °C

Pour les expériences d'oxydation sous air, les mêmes observations ont été faites. La Figure 41 montre les analyses DRX d'un échantillon oxydé sous air à 650 °C pendant 480 s et à 620 °C pour différentes durées. On voit que NiO est le seul produit, sa concentration augmente en fonction de l'avancement de la réaction. Dans le même temps, $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ disparaît progressivement et Ni_5As_2 dont la proportion s'accroît dans un premier temps, tend aussi à disparaître pour les plus longues durées.

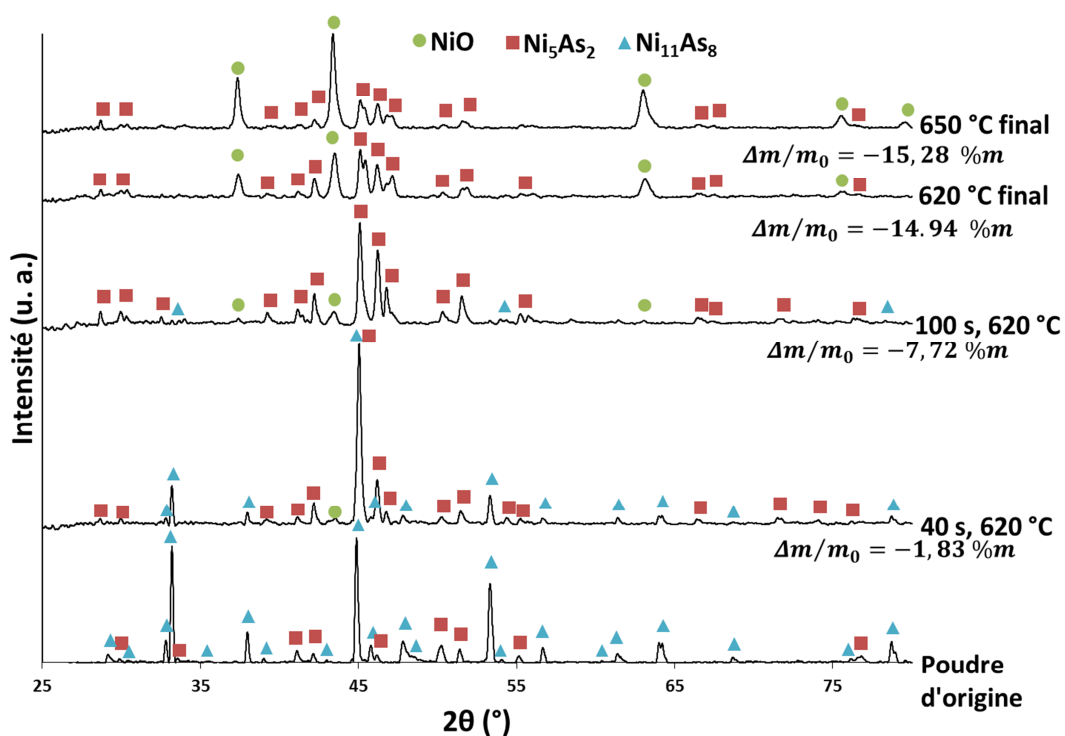


Figure 41 : Clichés de DRX sur des échantillons oxydés sous air à 620 °C au bout de 40 s, 100 s et la durée maximale, et à 650 °C à et la durée maximale

La morphologie de la surface des grains présente le même aspect que celle observée après traitement dans l'oxygène, comme le montre la Figure 42. Au tout début de la réaction, après 40 s à 620 °C en Figure 42a ($\Delta m/m_0 = 5,6\%$) la surface est couverte de nanograins (voir les détails sur la Figure 42b). Avec la progression de la réaction, une vigoureuse croissance cristalline se produit (cf. Figure 42c), pour un échantillon traité 60 min à 650 °C et $\Delta m/m_0 = 15,8\%$, et les grains atteignent la taille du micron (Figure 42d) avec une morphologie en forme de ponts.

Cette croissance cristalline est manifestement celle de l'oxyde NiO qui est alors la phase majoritaire, comme le confirment le cliché de DRX de la Figure 41 à 650 °C.

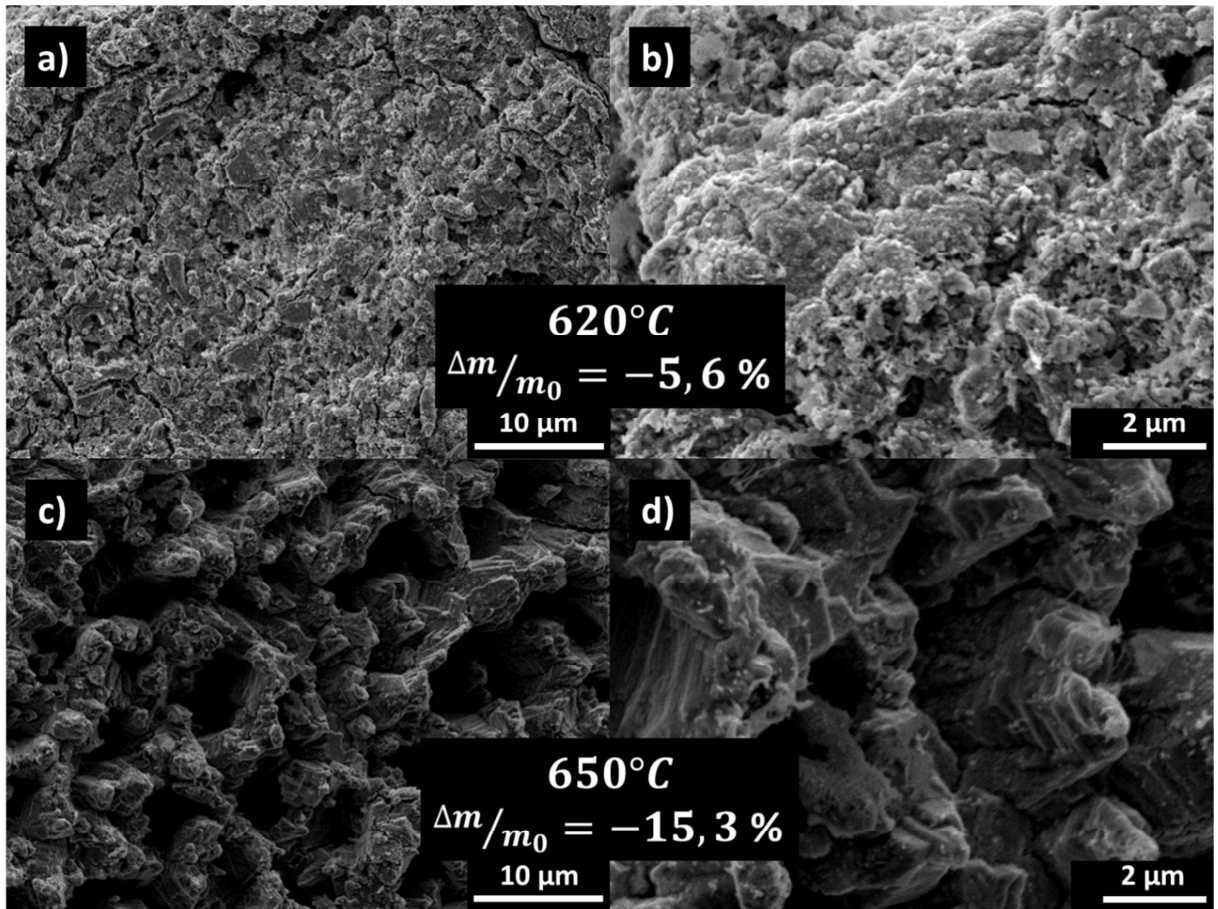


Figure 42 : Micrographies MEB de grains oxydés sous air a) et b) 60 s à 620 °C, c) et d) 60 min à 650 °C

Concernant toujours la surface des grains, que ce soit après oxydation dans l'air ou dans l'oxygène, il arrive qu'elle présente une morphologie particulière. Celle-ci est illustrée par le cliché MEB de la Figure 43 de la surface d'un grain oxydé à 620 °C dans l'air pendant 120 s ($\Delta m/m_0 = 10,32 \%$).

On y voit très distinctement deux états de surface très différents de l'oxyde extérieur : par places, il apparaît comme plutôt dense, mais fissuré sur des sortes de bandes d'environ 7 μm de large, tandis que le reste de la surface présente l'aspect tourmenté déjà montré à la Figure 40 et à la Figure 42. Une explication plausible de cette morphologie différenciée est la suivante : comme les pépites d'origine présentaient 2 phases distinctes à l'intérieur, avec de l'orcelite en

bandes de 5 à 10 μm de large dans une matrice de maucherite, (cf. la Figure 14) et que ces pépites ont été cassées préalablement à leur oxydation, il est probable qu'au contact de l'air ou de l'oxygène, les deux phases orcelite et maucherite réagissent différemment.

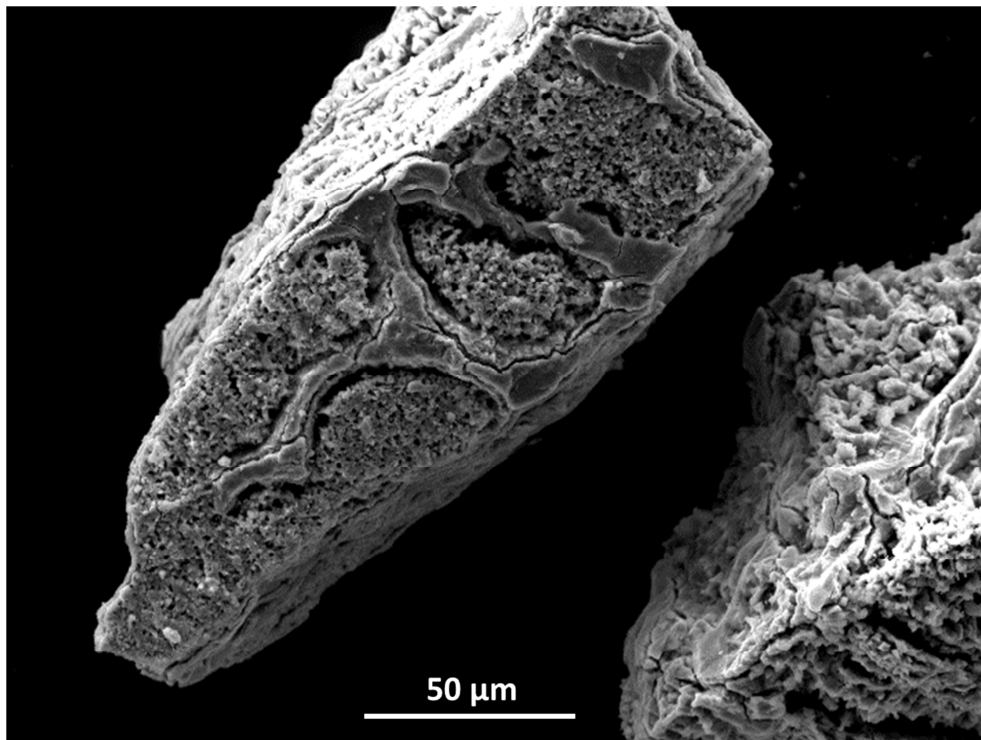


Figure 43 : Poudre oxydée sous air à 620 °C

En coupe, des grains partiellement oxydés à 600 °C sous dioxygène ($\Delta m/m_0 = 12,8\%$) ont été observés, en mode BSE pour une meilleure perception du contraste chimique à la Figure 44a. La Figure 44 fournit également les cartographies X de l'arsenic (Figure 44b), de l'oxygène (Figure 44c) et du nickel (Figure 44d) sur le même échantillon. La perte de masse relative correspondante vaut 12,8 %. La phase la plus claire de la Figure 44a, localisée au cœur du grain, contient les éléments les plus lourds, c'est-à-dire l'arsenic, ce qui est confirmé par la cartographie X de cet élément rapportée à la Figure 44b.

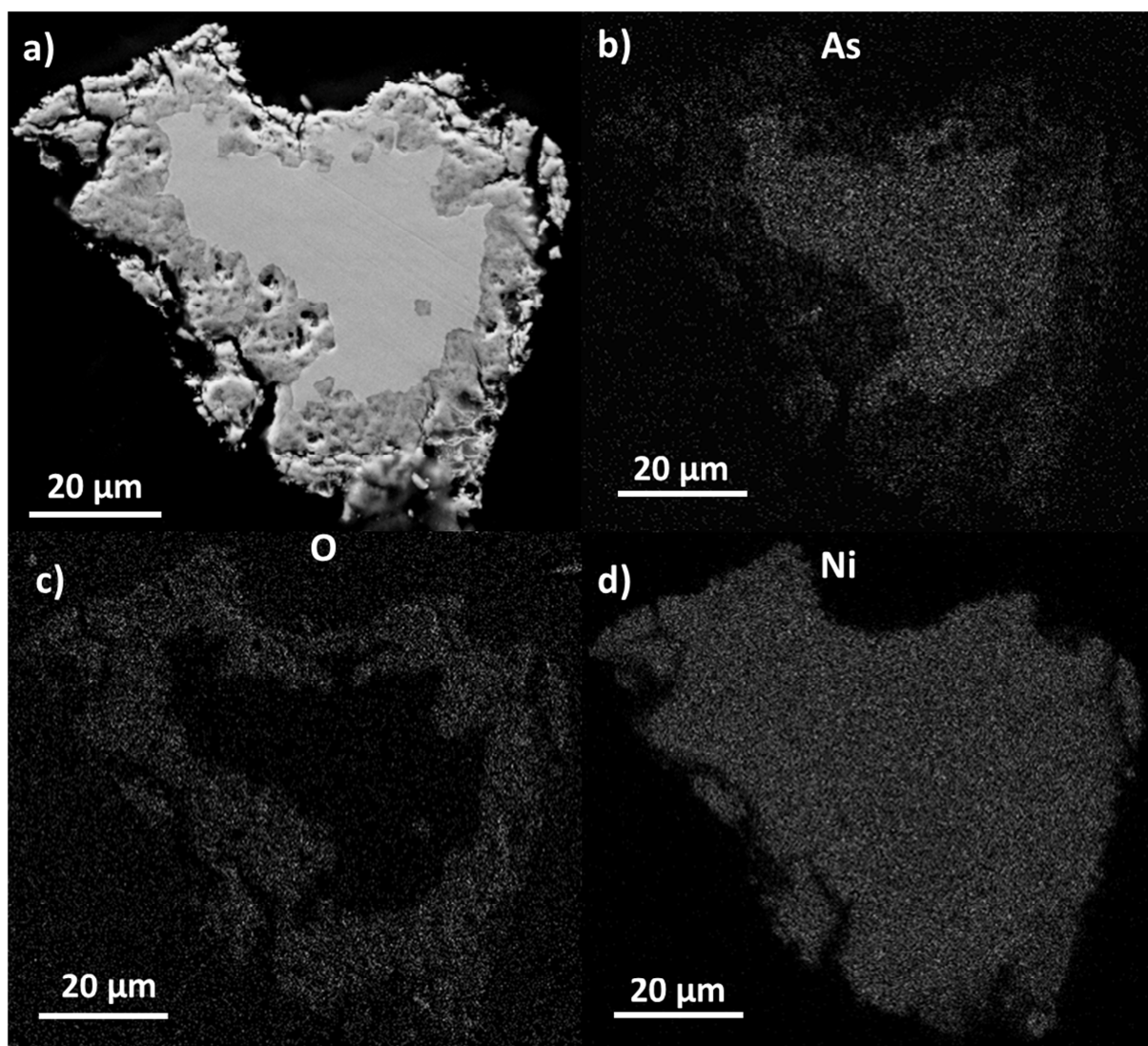


Figure 44 : Observations MEB d'une coupe d'un grain de poudre après oxydation à 600 °C sous O₂ a) mode BSE, b) cartographie de l'arsenic, c) cartographie de l'oxygène et d) cartographie du nickel

Contrairement à ce qui a été observé avant la réaction (voir Figure 14), cette zone centrale apparaît homogène, alors qu'elle était biphasée. Son analyse EDS donne les concentrations massiques suivantes : 68 %m Ni et 32 %m As, correspondant à la composition de la phase orcelite Ni₅As₂. L'oxygène reste en périphérie du grain, proche de l'interface externe gaz-solide comme le montre la Figure 44c, dans une couche dense, de 8 μm d'épaisseur (valeur moyenne) contenant aussi un peu d'arsenic (autour de 7 %at.). Enfin, la cartographie de l'élément nickel illustre en Figure 44 sa présence uniforme dans tout le grain, ce qui n'est pas

surprenant Il n'y a pas de différence de contraste entre les phases arséniée et oxydée car le pourcentage atomique de nickel est proche dans chacune de ces deux phases soit $5,7 \cdot 10^{28}$ at./m³ dans l'arséniure pour $5,4 \cdot 10^{28}$ at./m³ dans l'oxyde.

De ces analyses et observations, quelques conclusions peuvent être tirées :

1. Le cœur des grains d'arséniure perd une partie de son arsenic durant la réaction ;
2. Cette perte concerne seulement la phase Ni₁₁As₈ qui se transforme en Ni₅As₂;
3. L'oxyde identifié par DRX (NiO) reste confiné à proximité de l'interface solide-gaz extérieure, malgré l'état de surface très tortueux et les canaux vu dans la Figure 44 qui pourrait laisser penser à une pénétration profonde de l'oxygène.

C. Discussion

I. Traitement des cinétiques par la méthode des affinités

La méthode dite « des affinités » consiste à rechercher si les courbes cinétiques peuvent se superposer à l'une d'entre elles dans une affinité par rapport au temps, c'est-à-dire en multipliant le temps expérimental par un coefficient (appelé « coefficient d'affinité » noté A) [69], qui représente le rapport des durées nécessaires pour arriver au même avancement entre une courbe référence et chacune des autres courbes. On définit ainsi un « temps réduit » en multipliant la valeur du temps par le coefficient d'affinité (« temps réduit » = temps x A).

Si les courbes sont affines entre elle, cela signifie que le mécanisme réactionnel est unique du début à la fin de la réaction et quelle que soit la température (si les isothermes sont affines) ou la pression (en cas d'affinité des isobares) [69]. De plus, il est possible d'en déduire immédiatement l'énergie d'activation apparente de la réaction et sa loi de pression.

1. Affinité des isothermes

La Figure 45 montre que l'on peut effectivement superposer les isothermes d'oxydation dans l'oxygène dans une affinité par rapport au temps, mais seulement sur la partie accélérée des courbes. Il apparaît donc qu'il y a au moins deux mécanismes réactionnels distincts, l'un qui

correspond au début des cinétiques, et l'autre (ou les autres) à leur fin. Le fait qu'il y ait affinité sur une partie des cinétiques montre que les mécanismes réactionnels ne sont pas simultanés au début des isothermes (sinon, l'absence d'affinité se produirait dès le début) : le mécanisme qui gouverne la fin de la réaction (partie décélérée des cinétiques) ne produit pas d'effet pondéralement quantitatif dans la partie accélérée des courbes.

Les coefficients d'affinité correspondants $A(T)$ sont reportés dans le Tableau 10. La courbe à 595 °C a été choisie comme référence.

Température (°C)	580	585	590	595	600	605	610	620
Coefficient d'affinité dans l'oxygène	0,34	0,51	0,69	1	1,35	1,80	2,35	4,01

Tableau 10: Coefficients d'affinité pour chaque isotherme dans l'oxygène

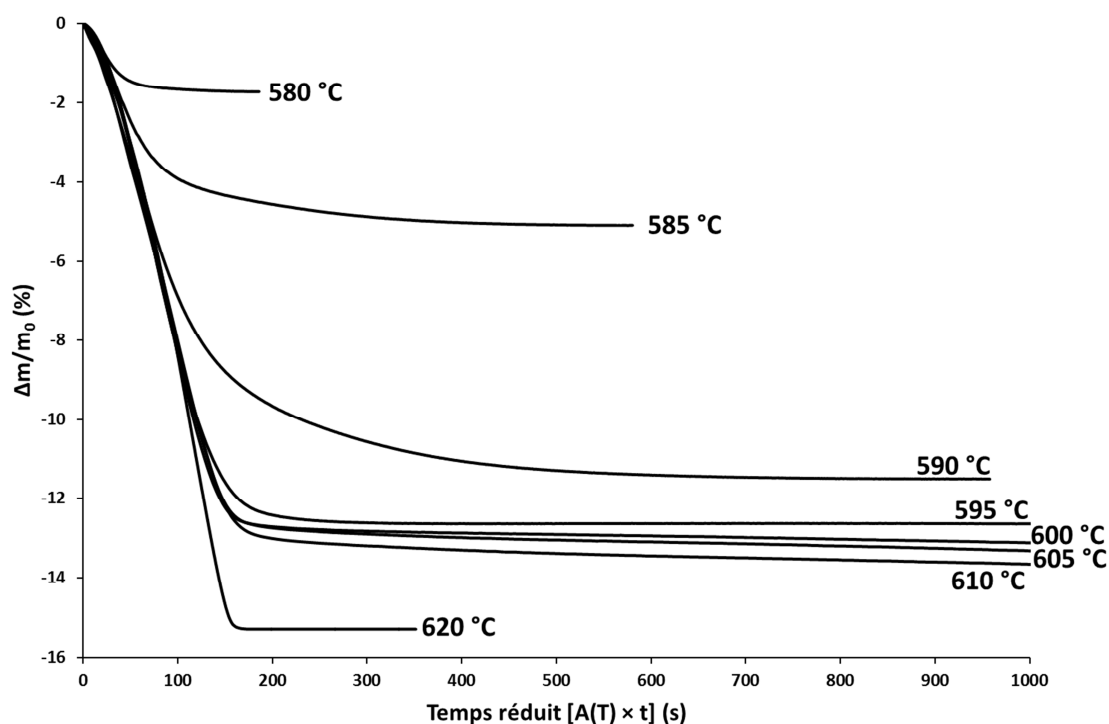


Figure 45 : Superposition des isothermes d'oxydation dans l'oxygène dans une affinité par rapport au temps

A partir des valeurs coefficient $A(T)$, il est possible de déterminer E_a (l'énergie d'activation apparente) en utilisant l'Équation 14, où $A(T)_0$ représente le facteur pré-exponentiel, T la température en kelvins et R la constante des gaz parfaits.

$$A(T) = A(T)_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 14}$$

La Figure 46 montre que les coefficients d'affinité s'alignent bien en coordonnées d'Arrhenius et on en déduit une valeur de l'énergie d'activation apparente de $389 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On remarque qu'elle est relativement élevée.

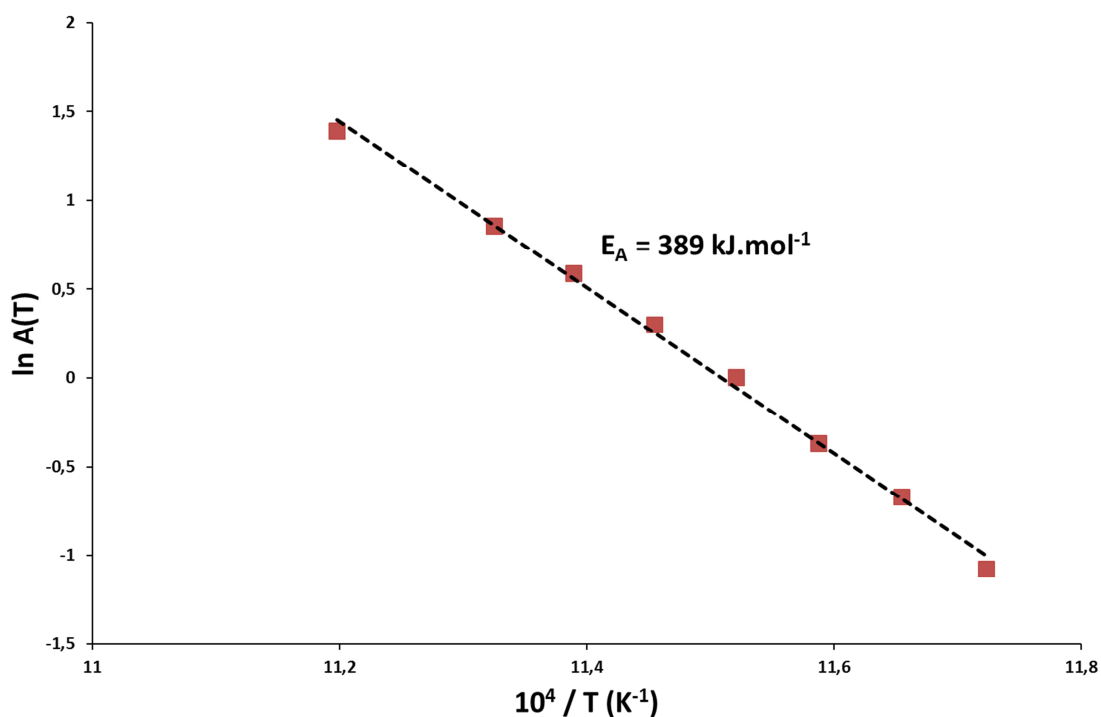


Figure 46 : Influence de la température sur les coefficients d'affinité des isothermes d'oxydation dans l'oxygène

2. Affinité des isobares

La Figure 47 montre qu'il est possible de superposer les isobares d'oxydation sous air en appliquant un coefficient multiplicatif A(P) au temps de la réaction.

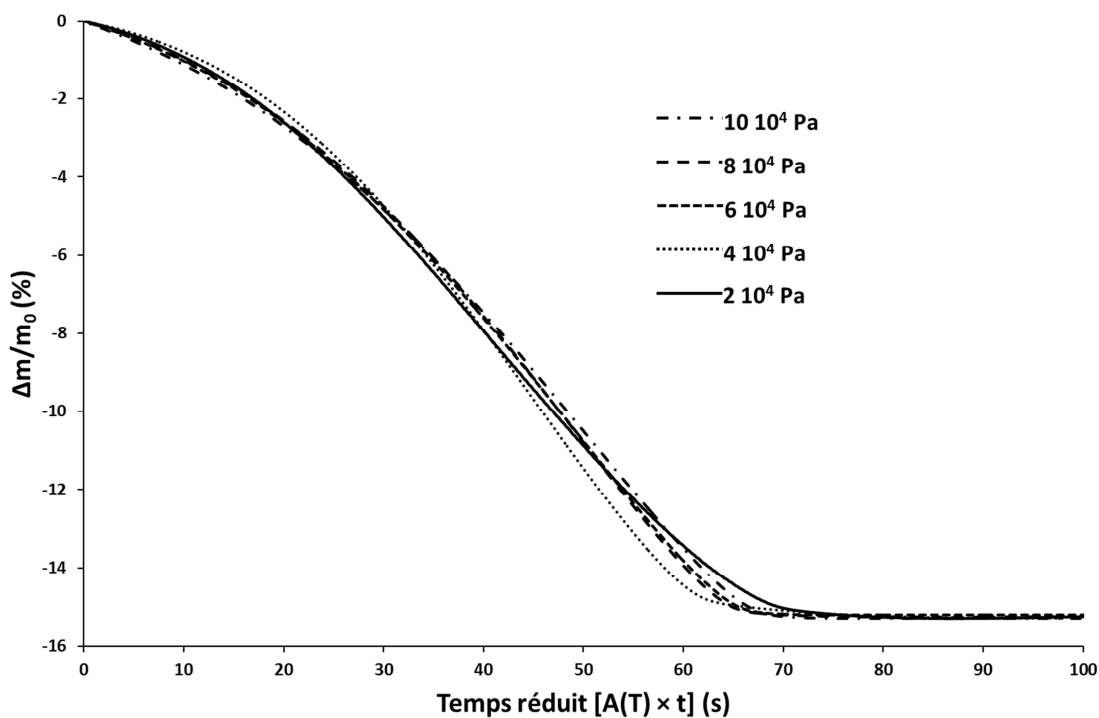


Figure 47 : Superposition des isobares d'oxydation dans l'oxygène dans une affinité par rapport au temps

La superposition est possible sur la totalité des cinétiques. Donc à 620 °C, quels que soient la pression du dioxygène ou l'avancement de la réaction, les mécanismes mis en jeu sont identiques. Les coefficients d'affinité sont fournis au Tableau 11.

Pression de O ₂ (Pa)	2 10 ⁴	4 10 ⁴	6 10 ⁴	8 10 ⁴	10 10 ⁴
A(P)	0,47	0,74	1,00	1,33	1,71

Tableau 11 : Coefficients d'affinité des isobares à 620 °C

Grâce aux valeurs des coefficients d'affinité, il est possible d'établir la loi de pression expérimentale qui permet de relier la vitesse de la réaction à la pression de l'oxygène, et la Figure 48 montre que la relation $A(P) = f(P_{O_2})$ est linéaire.

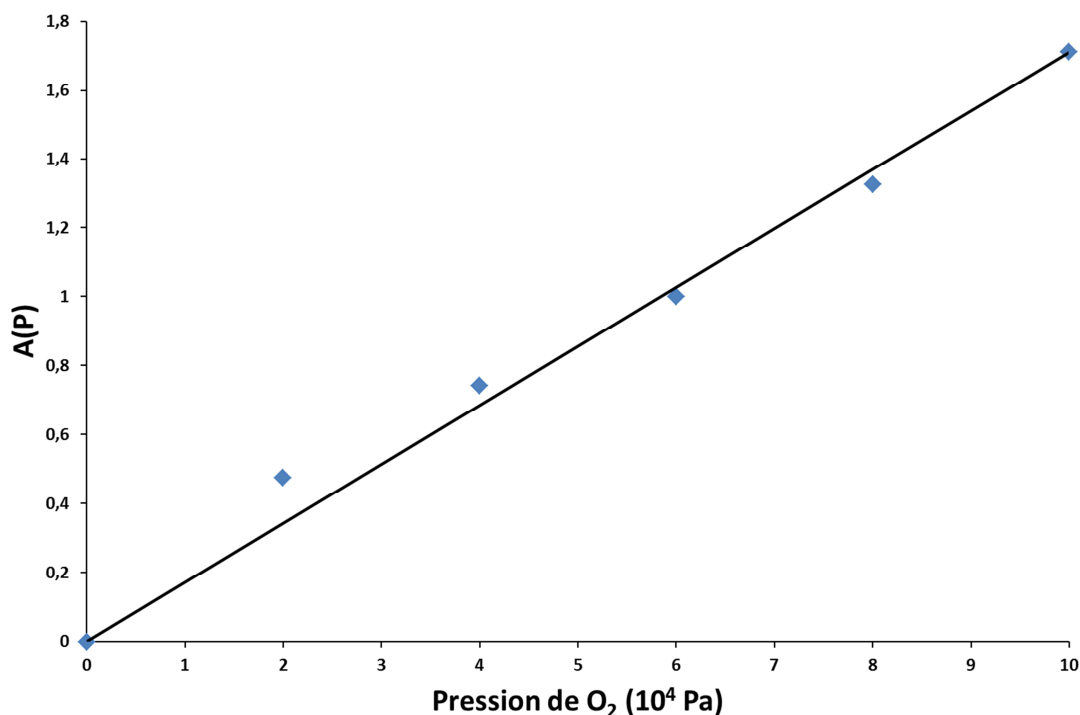


Figure 48 : Influence de la pression d'O₂ sur les coefficients d'affinité des isobares dans l'oxygène à 620 °C

4. Loi de vitesse

Sur la base des affinités des isobares et du début des isothermes, on peut donner une expression de la vitesse de la réaction en fonction de la température et de la pression pour la partie accélérée des cinétiques, qui ressort à

$$\frac{(\Delta m/m_0)}{dt} = C \times \exp\left(\frac{-389000}{RT}\right) \times P_{O_2} \times f(\Delta m/m_0) \quad \text{Équation 15}$$

où C est une constante, R la constante des gaz parfaits et $f(\Delta m/m_0)$ une fonction de l'avancement de la réaction qui décrit l'allure accélérée des cinétiques à leur démarrage.

Quoique la constante C et la fonction $f(\Delta m/m_0)$ puissent être déterminées expérimentalement par le paramétrage du début des isothermes et des cinétiques, ceci n'aurait aucun caractère rigoureux dans la mesure où le domaine de validité de la fonction f varie avec la température (la valeur de $\Delta m/m_0$ et du temps pour lesquelles on passe de la partie accélérée à la partie décélérée des cinétiques dépend de la température), et il n'est donc pas possible d'aller plus loin dans l'établissement de la loi de vitesse.

Par ailleurs, il est assez étonnant que les isobares soient affines alors que les isothermes ne le sont pas : on change de mécanisme de réaction lorsque les courbes accélérées deviennent décélérées, mais la loi de pression reste inchangée. Il n'existe, en fait, qu'une seule explication possible qui est discutée plus loin, à la fin du § V ci-après.

II. Les réactions

Le traitement des cinétiques par la méthode des affinités indique clairement l'existence de plusieurs réactions en accord avec les observations morphologiques qui en identifient deux réactions :

1. la conversion de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ en Ni_5As_2 , dans le matériau;
2. l'oxydation en surface de Ni_5As_2 donnant NiO ,

l'une et l'autre de ces deux réactions impliquant la formation d'une phase gazeuse contenant de l'arsenic.

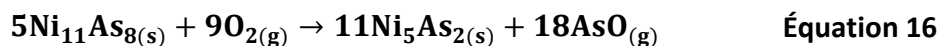
Une discussion à ce sujet est présentée en Annexe 2. Il en ressort que seul le monoxyde $\text{AsO}_{(g)}$ est à considérer.

Sur cette base, les deux réactions sont maintenant étudiées séparément.

III. La transformation de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ en Ni_5As_2

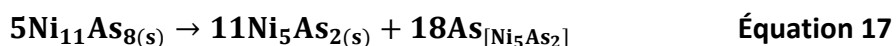
C'est la première à se produire. Elle correspond au début des cinétiques et c'est à elle que doit être associée l'énergie d'activation apparente de $389 \pm 4,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Considérant donc la formation de $\text{AsO}_{(g)}$, la réaction globale est :

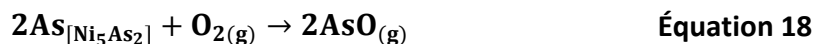


A l'évidence, ce ne peut pas être une réaction élémentaire, et elle doit nécessairement se faire en deux étapes localisées à des endroits différents, et dont l'une est nécessairement limitante au plan cinétique :

1. la diffusion, de l'intérieur vers l'extérieur des grains, de l'arsenic atomique, à partir de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ interne, qui donne Ni_5As_2 par :



2. la réaction extérieure qui évacue l'arsenic sous la forme du gaz AsO par :



La diffusion de l'arsenic dans l'arséniure solide n'est pas surprenante, malgré des températures relativement basses et l'assez grande taille des atomes d'arsenic : en effet, le point de fusion de Ni_5As_2 est proche de 1000 °C, et donc sa température de la Tamman [71–73], à partir de laquelle la diffusion devient facile, est d'environ 500 °C. Ainsi, la désarséniation de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ peut être rapide aux températures étudiées, expliquant la perte de poids initiale rapide et intense constatée sur les cinétiques. De plus la possibilité d'une sous-stœchiométrie importante dans Ni_5As_2 ($\text{Ni}_{5-x}\text{As}_2$) [58] peut également favoriser une telle diffusion.

La poudre d'arséniure étudiée contient 31,0 %mol de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, et l'Équation 16 peut correspondre à une perte de masse relative maximum $\Delta m/m_0$ de 12,1 %, ce qui justifie une partie de la perte de masse expérimentale observée, mais pas sa totalité (voir ci-dessous, le § sur l'oxydation de Ni_5As_2 et aussi les calculs de l'Annexe 2)

Au sujet de l'élimination de l'arsenic à la surface de l'arséniure, la possibilité d'une simple désorption de l'arsenic gazeux à la surface du grain, suivie par une oxydation de l'arsenic en phase gazeuse doit être écartée. En effet, dans l'argon seul (sans oxygène), il n'y a pas de perte de masse, soit, aucune réaction (voir Figure 38).

Ceci prouve aussi que c'est la réaction d'oxydation de l'arsenic, à l'interface externe, qui gouverne la réaction globale de désarséniation (Équation 18), laquelle est logiquement influencée par la pression de dioxygène (O_2 est un réactif pour la réaction de surface) en suivant la loi

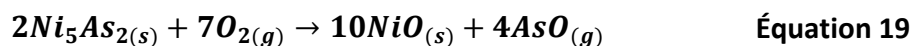
linéaire établie par la méthode des affinités, conformément au modèle théorique du régime de sorption/désorption [66, 67, 69].

Par ailleurs, on peut remarquer aussi que la diffusion de l'arsenic ne peut être l'étape limitante de la réaction décrite par l'Équation 16, car les vitesses de réaction sont fortement décroissantes dans le cas de poudres où l'étape limitante est la diffusion [67], ce qui devrait conduire à des cinétiques très ralenties dès le départ, et ce qui n'est pas vérifié ici.

Enfin, il faut relever une curiosité dans la réaction de désarséniation des grains de maucherite en orcelite telle qu'observée ici et traduite par l'Équation 16. En effet, compte tenu des masses volumiques de la maucherite (8,103 g/cm³ [74]) et de l'orcelite (8,519 g/cm³ [75]) le coefficient d'expansion volumique Δ associé à cette réaction ressort à 0,75, c'est-à-dire que l'orcelite formée occupe un volume bien plus faible que celui de la maucherite initiale (cf. Annexe 3 pour le mode de calcul de ce coefficient). Les grains de la poudre initiale devraient donc devenir poreux, voire pulvérulents jusqu'au cœur. Et pourtant, sur toutes les coupes observées, comme celle de la Figure 40, le cœur des grains reste toujours dense et homogène, ce qui signifierait qu'il y aurait un réarrangement à la fois des atomes de nickel et d'arsenic au cœur des grains, accompagnant leur appauvrissement en arsenic. Mais en surface, en revanche, peut-être parce que c'est l'endroit du départ d'AsO, on observe effectivement une zone superficielle plutôt poreuse, et constituée de grains distincts (cf. les Figure 40c et d et Figure 42a et b) qui pourrait correspondre à une zone d'oxydation de nanograins d'orcelite Ni₅As₂.

IV. L'oxydation de Ni₅As₂

Cette réaction forme NiO par :

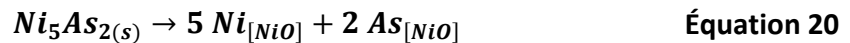


en considérant toujours la formation d'AsO (cf. Annexe 2). Cette réaction est associée à une perte de masse de 15,8 %. Le coefficient d'expansion volumique Δ , c'est-à-dire le rapport du volume de NiO (masse volumique 6,71 g/cm³) formé à celui de Ni₅As₂ consommé égale 1,11, ce qui signifie que la couche d'oxyde doit recouvrir entièrement l'orcelite Ni₅As₂. Dans la mesure

où la température de la Tammann de NiO (de l'ordre de 900 °C) est beaucoup plus élevée que celle de la présente étude, la diffusion des espèces à travers la couche de NiO ne peut être que très lente [76], et par conséquent :

1. le film d'oxyde protège l'arséniure contre l'oxygène ;
2. la diffusion à travers l'oxyde est probablement la réaction limitante de l'Équation 19.

La nature des espèces diffusantes ne peut pas être facilement déterminée sur la base de l'actuelle expérimentation, néanmoins, la croissance des cristaux, vue sur les Figure 40 et Figure 42, conduit à proposer un mécanisme réactionnel impliquant que l'étape limitante est la diffusion vers l'extérieur du nickel, accompagnée de celle de l'arsenic, à travers l'oxyde NiO, selon l'Équation 20 :



toutes deux finalement suivies par l'oxydation en surface de ces éléments à l'interface oxyde/gaz suivant l'Équation 21 et l'Équation 22:



et



Aussi bien l'une que l'autre de ces deux réactions est compatible avec l'influence linéaire de la pression de dioxygène sur l'avancement de la réaction [66,67], comme observé sur les isobares de la Figure 36. En effet, l'oxyde de nickel étant un semi-conducteur de type *p* [70], la diffusion en son sein doit suivre une loi de pression linéaire (cas de la sorption non dissociative de l'oxygène).

La question qui se pose maintenant est celle de la localisation précise de ces réactions. En effet, l'attaque du dioxygène se fait par l'extérieur, zone où il apparaît probable que l'orcelite se présente sous forme de nanograins (cf. le § précédent), avec une porosité intergranulaire capable de laisser l'oxygène passer en direction du cœur des grains, tout en réagissant avec les nanograins.

Sur cette base, on peut formuler l'hypothèse que la surface réactive de l'ensemble des nanograins de Ni_5As_2 est bien plus grande que celle du cœur dense et homogène, lui aussi composé de Ni_5As_2 , et donc que la perte de masse liée à l'oxydation est principalement celle due à l'oxydation de ces nanograins.

Cinétiquement parlant, on serait ainsi dans la situation de l'oxydation de microsphères, en régime diffusionnel, ce qui correspond à la transformée de Billy-Valensi $F_d(\alpha)$:

$$F_d(\alpha) = \left(\frac{\Delta}{\Delta-1}\right) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} - \left(\frac{1}{\Delta-1}\right) \times [1 + \alpha(\Delta - 1)]^{\frac{2}{3}} = K t \quad \text{Équation 23}$$

où α représente le degré d'avancement de la réaction, Δ le coefficient d'expansion volumique, t le temps, et K la pente des transformées, fonction de la température et éventuellement de la pression du gaz réagissant [66,67].

Pour appliquer cette transformée aux courbes cinétiques obtenues ici, le problème est de déterminer quand commence quantitativement la réaction d'oxydation des nanograins et quand elle se finit. Le seul cas où cela apparaît possible avec un degré d'approximation raisonnable est la courbe cinétique isotherme obtenue dans le dioxygène à 590 °C : elle n'est pas trop rapide, le point d'inflexion est assez bien marqué, et la perte de masse observée est bien stabilisée à la fin, ce qui permet de calculer le degré d'avancement de façon relativement précise. Le calcul a été fait de la façon suivante :

- le point de départ ($\alpha = 0$ et $t = 0$) de la réaction d'oxydation est donné par l'inflexion de l'isotherme ($\Delta m/m_0 = - 7,0 \%$, $t = 148$ s) ;
- à partir de ce point, on considère que la pellicule d'oxyde de nickel bloque complètement la désarséniation : la perte de masse observée au-delà d'un temps de 148 s est attribuée en totalité à l'oxydation ; son maximum (qui correspond à $\alpha = 1$) est atteint lorsque la perte de masse s'arrête ($\Delta m/m_0 = - 11,5 \%$) soit une perte de masse attribuée à l'oxydation de 4,5 % ;
- le degré d'avancement se calcule à tout moment par la relation
 $\alpha = (\Delta m/m_0 - 0,070) / 0,045$.

Selon ces critères, on a tracé à la Figure 49 la cinétique de fin de réaction, c'est-à-dire celle de l'oxydation de l'orcelite Ni_5As_2 , à 590 °C. On y note « temps corrigé » la valeur du temps expérimental auquel on soustrait 148 s, comme expliqué ci-dessus. La Figure 51 présente la transformée correspondant à l'Équation 23, calculée en prenant la valeur $\Delta=1,11$ (son calcul présenté en Annexe 3). Sa linéarisation est très bonne, jusque vers la fin de la réaction où elle devient décroissante, ce qui est classique avec cette transformée, par suite de la consommation complète des microsphères les plus petites, alors que les plus grosses sont encore en cours de réaction. La Figure 51 rend compte de la partie linéaire.

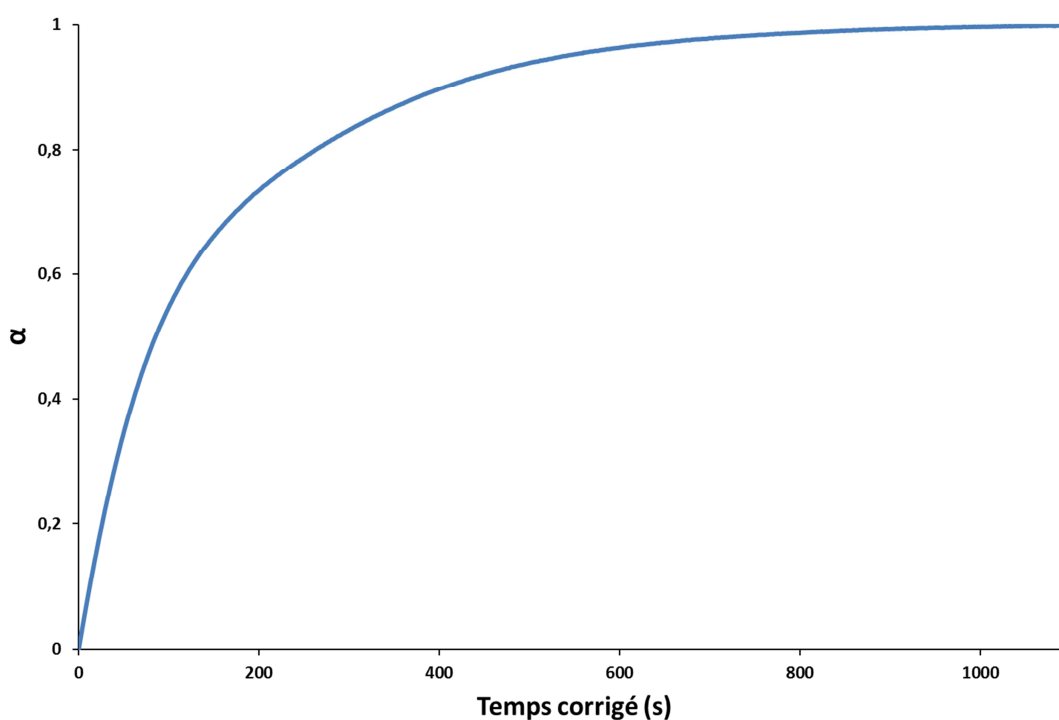


Figure 49 : Tracé de α en fonction du temps corrigé pour la courbe de cinétique à 590 °C sous O_2

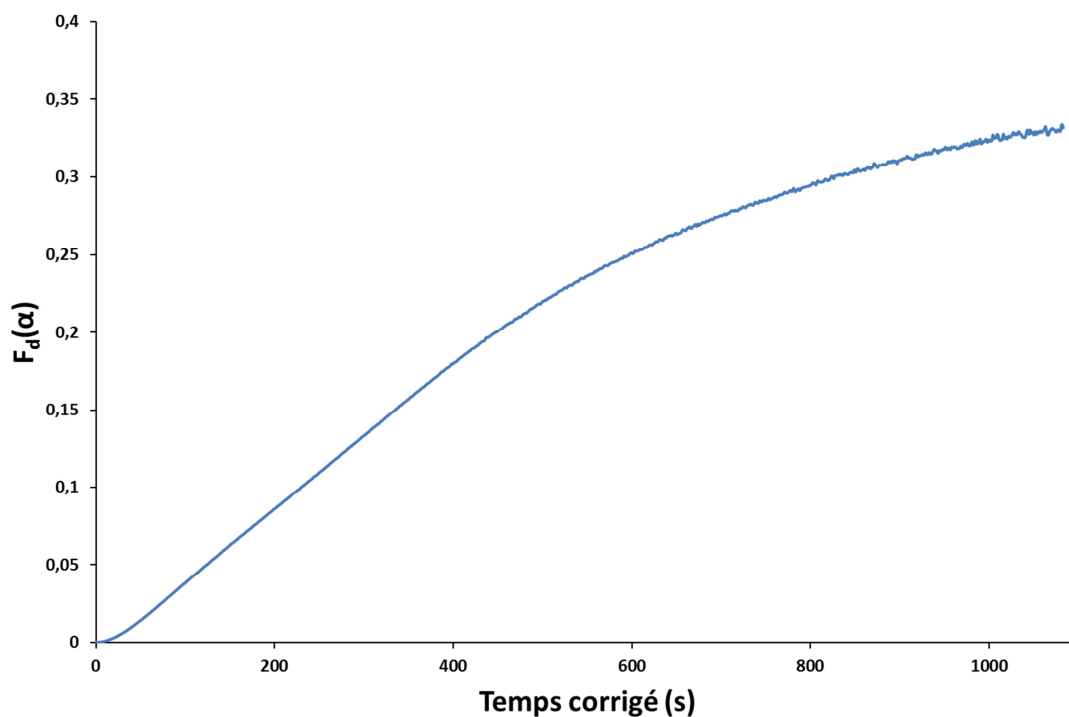


Figure 50 : Transformée de la courbe cinétique à 590 °C sous O_2 dans le cas d'un régime diffusionnel limitant

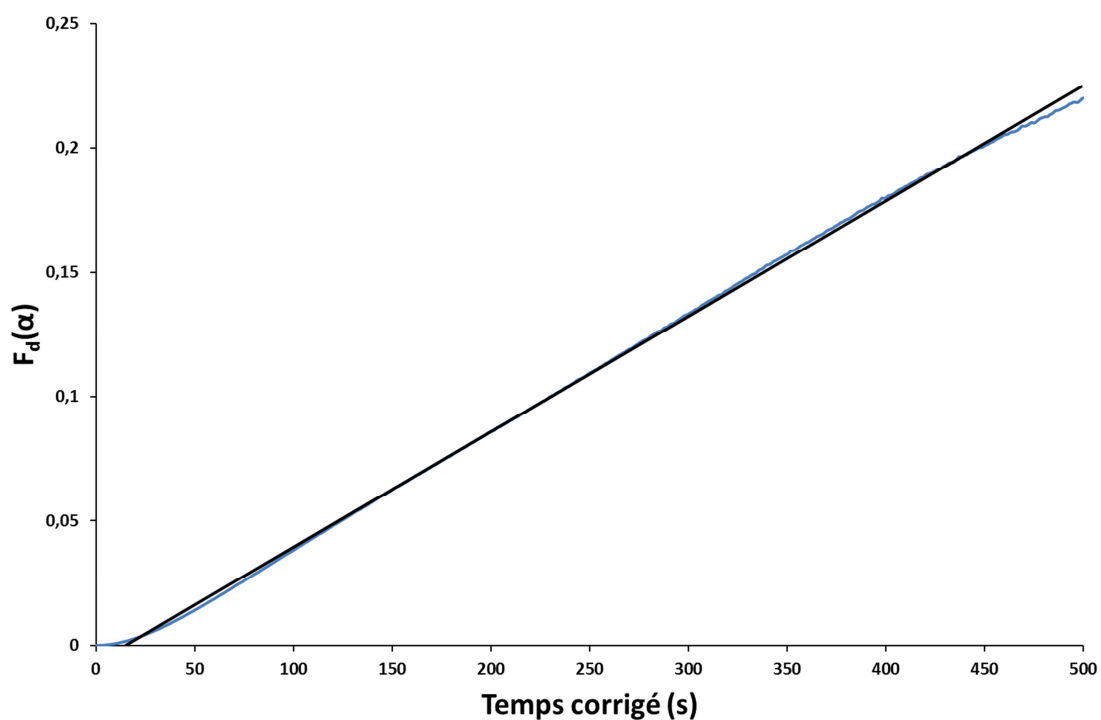


Figure 51 : Transformée diffusionnelle de l'isotherme à 590 °C sous O_2 (premiers instants)

Ainsi ce modèle permet de justifier d'une part l'arrêt brutal des courbes cinétiques, et d'autre part la présence d'arsenic dans la couche d'oxyde : il s'agit des noyaux résiduels de Ni_5As_2 dans les nanograins en cours d'oxydation.

V. Mécanisme global de la réaction

Le mécanisme proposé concerne les oxydations sous air et sous dioxygène, la seule différence entre les deux étant la pression du gaz réactif (O_2).

La perte de masse globale des cinétiques résulte des effets conjugués de la conversion de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ en Ni_5As_2 et de l'oxydation de Ni_5As_2 . Il y a interférence entre les deux réactions, en particulier parce que la première est arrêtée dès que la surface s'est recouverte d'oxyde NiO , cette couche protectrice empêchant la réaction Équation 19 de continuer, tandis que, dans le même temps, l'oxydation peut progresser, mais lentement, en raison caractère protecteur de NiO .

La conversion de $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$ est plus fortement influencée par la température que l'oxydation de Ni_5As_2 . Ceci est démontré en considérant que la perte de masse maximale dépend de la température : ainsi la désarséniation est de plus en plus rapide lorsque la température augmente, beaucoup plus que l'oxydation de Ni_5As_2 . Aux plus basses températures, 580 °C par exemple, la désarséniation est lente, si bien qu'elle ne dispose de pas assez de temps pour être complète, la couche d'oxyde s'étant formée avant, et la réaction s'arrête après une faible perte de masse (1,8 %m).

Au contraire, à 620 °C, la désarséniation totale est obtenue en quelques secondes, avant qu'il y ait un recouvrement complet de la surface par NiO , ce qui donne une perte de masse relative globale beaucoup plus élevée, de l'ordre de 15,3%. Cela signifie que l'énergie d'activation de désarséniation est sans doute sensiblement plus forte que celle de l'oxydation de Ni_5As_2 .

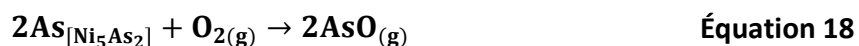
La désarséniation devrait s'accompagner d'une réduction volumique d'environ 28 %, ce qui devrait se traduire par l'apparition d'une porosité. Si celle-ci est bien observée au voisinage de l'interface externe des grains, formant des nanograins d'orcelite, le cœur ne semble pas

concerné, sans qu'une explication ne puisse être fournie à ce comportement différencié entre le cœur et la surface, si ce n'est, peut-être, par l'effet du dégagement du monoxyde d'arsenic gazeux AsO.

L'interdépendance des deux réactions ne permet pas d'aller plus loin dans l'analyse cinétique. Toutefois, il est intéressant de s'arrêter un peu sur l'influence de la pression. On a noté plus haut qu'il était surprenant d'obtenir une loi de pression unique alors qu'il y a 2 réactions distinctes (et donc deux étapes élémentaires cinétiquement limitantes).

En fait, on relève que, pour chacune des deux étapes limitantes, à savoir :

- la réaction de surface



pour la conversion de Ni₁₁As₈ en Ni₅As₂,

- et la diffusion centrifuge du nickel et de l'arsenic dans NiO pour l'oxydation de Ni₅As₂, l'influence de la pression sur la vitesse des réaction doit être linéaire dans les deux cas [66,67]. Ainsi la somme des deux réactions, qu'elles soient simultanées ou non, donne nécessairement une loi de pression linéaire, ce qui est conforme au résultat expérimental obtenu.

Conclusion

Si l'on considère que le principal objectif pratique de cette étude était de rechercher comment désarsénier les catalyseurs de l'industrie pétrolière, la réponse apportée est qu'il sera difficile d'atteindre une désarséniation complète par la voie d'un traitement thermique dans l'air, si les catalyseurs contiennent du nickel et si la réaction dans les tours de raffinage ou au cours des traitements de régénération ont formé l'arséniure dans sa variété orcelite Ni_5As_2 .

En effet, soit la réaction ne se produit pas ou pratiquement pas (au-dessous de 550 à 570°C) soit elle entraîne une oxydation avec formation de monoxyde de nickel NiO.

Par contre, si le nickel des catalyseurs est très chargé en arsenic, avec formation de $Ni_{11}As_8$, il apparaît qu'une désarséniation partielle est facile à une température de 600 °C en moins de 1 min. Mais :

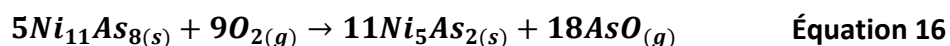
1. cette réaction est toujours accompagnée de l'oxydation indésirable de l'arséniure, ce qui donne l'oxyde NiO à la surface des grains ;
2. la désarséniation forme l'arséniure Ni_5As_2 qui, lui, ne perd pas son arsenic par un traitement thermique à cette température ;
3. des températures plus basses doivent être évitées car l'oxydation est alors plus rapide que la désarséniation.

Ainsi, il apparaît que des traitements thermiques dans l'air ne semblent pas constituer des voies possibles pour régénérer les catalyseurs où l'arsenic est fortement lié avec le nickel lorsque le composé défini Ni_5As_2 est formé, mais probablement pour les seuls catalyseurs où As est faiblement lié à leur surface.

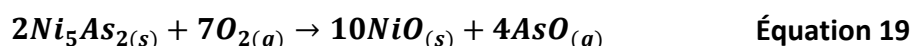
Au plan cinétique et mécanistique, les réactions qui se produisent dans les grains d'arséniure de nickel en présence d'oxygène sont fortement influencées par la pression de dioxygène, ce qui fait que la réaction dans l'air ($P_{O_2} \# 2.10^4$ Pa) est moins rapide que dans le dioxygène pur, toutes les autres caractéristiques étant semblables dans les deux séries d'essais.

Après traitement, les grains oxydés présentent un cœur devenu monphasé d'orcelite (donc une désarséniation partielle s'est produite) tandis qu'une couche périphérique d'orcelite en nanograins se convertit progressivement en monoxyde de nickel.

On identifie ainsi deux réactions distinctes, la désarséniation de la phase maucherite selon :



et l'oxydation de l'orcelite par :



Chacune de ces réactions est complexe, mais on a pu établir que la première était limitée par l'oxydation externe de l'arsenic, qui produit AsO gazeux, tandis que la seconde était gouvernée par la diffusion du nickel vers l'extérieur, au travers de la couche d'oxyde qui protège ainsi l'arséniure Ni₅As₂.

La température a un effet considérable sur la désarséniation qui possède sans doute une énergie d'activation supérieure à celle de l'oxydation. Ceci explique qu'aux températures les plus basses c'est l'oxydation qui l'emporte (la désarséniation, lente, est rapidement bloquée par la couche superficielle d'oxyde) tandis que c'est l'inverse aux températures élevées où la désarséniation se produit en quelques secondes, avant que l'oxyde n'ait pu se former.

Pour en revenir aux catalyseurs à base nickel empoisonnés par l'arsenic, il faut donc répéter que tout ceci laisse bien peu d'espoir quant à la possibilité d'une désarséniation complète des catalyseurs *via* un simple traitement thermique dans l'air, dès lors que des arséniures de nickel s'y sont formés. En effet, même si la phase la plus chargée en arsenic (maucherite) se désarsénie facilement, le produit obtenu (orcelite) est très stable, et surtout il commence à s'oxyder superficiellement avant même que la désarséniation ne débute.

En pratique il conviendrait donc prioritairement de rechercher à quelle étape précise de l'histoire des catalyseurs apparaissent les arséniures sous leur forme cristalline. Si c'est lors du traitement dans les tours d'hydrodésulfuration, le mal est sans doute sans remède. En revanche, si c'est pendant les traitements de régénération, qui se font à plus haute température (plus de 400 °C [6]), il conviendrait alors de réfléchir à une évolution du procédé employé, par exemple en abaissant la température : la conclusion de cette étude est qu'il faudrait éviter, en amont, l'apparition de l'orcelite Ni₅As₂ dont il se révèle très difficile de se débarrasser, une fois formée.

Références bibliographiques

-
- [1] W.B. Pearson, Discussion of the Electrical Properties of Compounds with the Nickel Arsenide Structure, *Can. J. Phys.* 35 (1957) 886–891. doi:10.1139/p57-097.
- [2] D. Kanama, S.T. Oyama, S. Otani, D.F. Cox, Photoemission and LEED characterization of Ni₂P(0001), *Surf. Sci.* 552 (n.d.) 8–16.
- [3] K. Motizuki, H. Ido, T. Itoh, M. Morifuji, *Electronic Structure and Magnetism of 3d-Transition Metal Pnictides*, Springer, 2009.
- [4] M. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky, *Handbook of spent hydroprocessing catalysts regeneration, rejuvenation and reclamation*, Elsevier, Amsterdam; Oxford, 2010.
- [5] Y. Ryndin, J.-P. Candy, B. Didillon, L. Savary, J. Basset, Surface Organometallic Chemistry on Metals Applied to the Environment: Hydrogenolysis of AsPh₃ with Nickel Supported on Alumina, *J. Catal.* 198 (2001) 103–108. doi:10.1006/jcat.2000.3116.
- [6] K. Shams, F. Goodarzi, Improved and selective platinum recovery from spent α -alumina supported catalysts using pretreated anionic ion exchange resin, *J. Hazard. Mater.* 131 (2006) 229–237. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.09.044.
- [7] P. Dufresne, Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling, *Appl. Catal. Gen.* 322 (2007) 67–75. doi:10.1016/j.apcata.2007.01.013.
- [8] É. Tocqué, C. Travers, pétrole, *Tech. Ing. Sources Dénergie Hors Nucl. base documentaire : TIB215DUO*. (2013).
- [9] G. Dit, Le secteur du raffinage résiste-t-il à la crise ?, *Energ. Environ.* (2009).
- [10] N.D. Santos, Contrôle de la sélectivité des réactions d'hydrodésulfuration et d'hydrogénation en hydrotraitement: Étude cinétique sur des essences craquées modèles, Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
- [11] A.S. M. Marafi, Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods, *Resour. Conserv. Recycl.* (2008) 1–26. doi:10.1016/j.resconrec.2008.08.005.
- [12] L. Zeng, C.Y. Cheng, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts: Part I: Metallurgical processes, *Hydrometallurgy.* 98 (2009) 1–9. doi:10.1016/j.hydromet.2009.03.010.
- [13] M. Borque, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition, *Appl. Catal. Gen.* 180 (1999) 53–61. doi:10.1016/S0926-860X(98)00377-9.
- [14] J.-P. Wauquier, *Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication.*, Ed. Technip, Paris, 1994.
- [15] N.H. Sweed, R. Demmin, H. Ryu, Low Sulphur Technology, *Hydrocarb. Eng.* 19 (2002) 7.
- [16] E. Furimsky, Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing, *Appl. Catal. Gen.* 171 (1998) 177–206.
- [17] H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, Effect of different preparation methods of MoO₃/Al₂O₃ catalysts on the existing states of Mo species and hydrodesulfurization activity, *Fuel.* 116 (2014) 168–174. doi:10.1016/j.fuel.2013.07.127.
- [18] T. Todorova, R. Prins, T. Weber, A density functional theory study of the hydrogenolysis and elimination reactions of C₂H₅SH on the catalytically active (100) edge of 2H-MoS₂, *J. Catal.* 246 (2007) 109–117. doi:10.1016/j.jcat.2006.11.023.
- [19] J. Grimblot, Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts, *Catal. Today.* 41 (1998) 111–128. doi:10.1016/S0920-5861(98)00042-X.
-

- [20] A.K. Tuxen, H.G. Führtbauer, B. Temel, B. Hinnemann, H. Topsøe, K.G. Knudsen, et al., Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS₂ and Co–Mo–S hydrotreating catalysts, *J. Catal.* 295 (2012) 146–154. doi:10.1016/j.jcat.2012.08.004.
- [21] O.Y. Gutiérrez, A. Hrabar, J. Hein, Y. Yu, J. Han, J.A. Lercher, Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS₂/γ-Al₂O₃ and Ni–MoS₂/γ-Al₂O₃, *J. Catal.* 295 (2012) 155–168. doi:10.1016/j.jcat.2012.08.003.
- [22] P. Mondal, S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli, B. Van der Bruggen, Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: A critical assessment of technological solutions, *Chemosphere.* 92 (2013) 157–170. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.01.097.
- [23] C. Martin, Catalyseurs d'hydrodésulfuration préparés à partir d'hétéropolyanions de type Anderson, 2003.
- [24] M. Badawi, L. Vivier, Préservation de l'indice d'octane des essences: étude des facteurs influençant l'hydrogénation des oléfines sur catalyseurs d'hydrotraitement, I-Medias, 2008.
- [25] H. Topsøe, The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts, *Appl. Catal. Gen.* 322 (2007) 3–8. doi:10.1016/j.apcata.2007.01.002.
- [26] J. Speight, A review of: "Hydrotreating Catalysis Science and Technology" Topsoe, H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., Springer-Verlag New York, 1996. ISBN No. 3-540-60380-8 Price not available at time of review, *Fuel Sci. Technol. Int.* 14 (1996) 1465–1465. doi:10.1080/08843759608947653.
- [27] P.J. Gellings, H.J. Bouwmeester, *Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, 1997.
- [28] J.-P. Candy, B. Didillon, E.L. Smith, T.B. Shay, J.-M. Basset, Surface organometallic chemistry on metals: a novel and effective route to custom-designed bimetallic catalysts, *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 179–204. doi:10.1016/0304-5102(93)E0211-X.
- [29] V. Maurice, Y.A. Ryndin, G. Bergeret, L. Savary, J.P. Candy, J.M. Basset, Influence of the dispersion of metallic particles on the reaction of triphenylarsine with alumina-supported nickel, *J. Catal.* 204 (2001) 192–199. doi:10.1006/jcat.2001.3357.
- [30] D.A. Rezende, R.R. Bittencourt, C.R.E. Mansur, Evaluation of the efficiency of polyether-based antifoams for crude oil, *J. Pet. Sci. Eng.* 76 (2011) 172–177. doi:10.1016/j.petrol.2011.01.009.
- [31] C.F. Ng, H. Ye, L. She, H. Chen, S.Y. Lai, Arsenic poisoning of nickel catalysts for the adsorption of ethene, *Appl. Catal. Gen.* 171 (1998) 293–299.
- [32] B. Didillon, J. Cosyns, C. Cameron, D. Uzio, P. Sarrazin, J.P. Boitiaux, Industrial evaluation of selective hydrogenation catalyst poisoning, in: C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes (Ed.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 1997: pp. 447–454.
- [33] P. Sarrazin, C.J. Cameron, Y. (Institut F. du P. (IFP) Barthel, M.E. (IFP E.T.I. Morrison, Processes prevent detrimental effects from As and Hg in feedstocks, *Oil Gas J. U. S.* 91:4 (1993).
- [34] P. Dufresne, P. Gallidu, F. Jardin, F. Ldcatelli, R. Alexander, Hydroprocessing Catalyst from a partially contaminated batch by clever sampling, analysis, and segregation of the spent catalyst prior to catalyst regeneration, followed by catalytic testing for oolality assessment, *Hydrocarb. Eng.* 14 (2009) 40–45.
- [35] C. Roukoss, D. Laurenti, E. Devers, K. Marchand, L. Massin, M. Vrinat, Hydrodesulfurization catalysts: Promoters, promoting methods and support effect on

- catalytic activities, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 683–691. doi:10.1016/j.crci.2008.10.018.
- [36] C.-E. Lefaucheur, Etude d'un procédé multi-étapes de traitement pyrométallurgique de déchets industriels spéciaux, 1999.
- [37] L.J. Wilson, S.A. Mikhail, Investigation of the oxidation of niccolite by thermal analysis, *Thermochim. Acta.* 112 (1987) 197–213. doi:10.1016/0040-6031(87)88277-1.
- [38] G.D. Senior, L.K. Smith, W.J. Bruckard, The flotation of niccolite — A single mineral study, *Int. J. Miner. Process.* 94 (2010) 92–96. doi:10.1016/j.minpro.2009.10.005.
- [39] R. Dolique, *L'Arsenic et ses composés*, Presses universitaires de France, 1968.
- [40] M.J. Fordos, A. Gélis, *Empoisonnement par l'arsenic: nouvelles recherches ...*, Fain et Thunot, 1841.
- [41] K.R. Kovalev, Y.A. Kalinin, E.A. Naumov, F. Pirajno, A.S. Borisenko, A mineralogical study of the Suzdal sediment-hosted gold deposit, Eastern Kazakhstan: Implications for ore genesis, *Ore Geol. Rev.* 35 (2009) 186–205. doi:10.1016/j.oregeorev.2008.11.007.
- [42] H.A. Bullen, M.J. Dorko, J.K. Oman, S.J. Garrett, Valence and core-level binding energy shifts in realgar (As₄S₄) and pararealgar (As₄S₄) arsenic sulfides, *Surf. Sci.* 531 (2003) 319–328. doi:10.1016/S0039-6028(03)00491-6.
- [43] A. Lahiri, Z. Tadisina, Synthesis, thermodynamic and magnetic properties of pure hexagonal close packed nickel, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 41–43. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.07.019.
- [44] R. Mohamed Ali Tehrani, S. Ab Ghani, The hexagonal close-packed nickel nanocrystals prepared by fast scan voltammetry, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 125–132. doi:10.1016/j.jcis.2009.07.042.
- [45] K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, S.F. Fischer, H. Kronmüller, et al., High density hexagonal nickel nanowire array, *J. Magn. Magn. Mater.* 249 (2002) 234–240. doi:10.1016/S0304-8853(02)00536-X.
- [46] H. Ji, T. Wang, M. Zhang, Y. She, L. Wang, Simple fabrication of nano-sized NiO₂ powder and its application to oxidation reactions, *Appl. Catal. Gen.* 282 (2005) 25–30. doi:10.1016/j.apcata.2004.11.043.
- [47] H. Arai, M. Tsuda, M. Hayashi, H. Ohtsuka, Y. Sakurai, Synthesis and electrode performance of layered nickel dioxide containing alkaline ions, *Electrochimica Acta.* 50 (2005) 1821–1828. doi:10.1016/j.electacta.2004.08.034.
- [48] J. Gong, J. Liu, D. Wan, X. Chen, X. Wen, E. Mijowska, et al., Catalytic carbonization of polypropylene by the combined catalysis of activated carbon with Ni₂O₃ into carbon nanotubes and its mechanism, *Appl. Catal. Gen.* 449 (2012) 112–120. doi:10.1016/j.apcata.2012.09.028.
- [49] M.F. Trombe, Antiferromagnétisme des protoxydes de cobalt et de nickel, *J. Phys. Radium.* 12 (1951) 170. doi:10.1051/jphysrad:01951001203017000.
- [50] N.L. Peterson, C.L. Wiley, Point defects and diffusion in NiO, *J. Phys. Chem. Solids.* 46 (1985) 43–52. doi:10.1016/0022-3697(85)90194-5.
- [51] J.P. Neumann, T. Zhong, Y.A. Chang, The Ni–O (Nickel-Oxygen) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 5 (1984) 141–144. doi:10.1007/BF02868949.
- [52] S.-G. Park, J.-J. Jung, H.J. Won, M.S. Kang, S.-K. Seo, I.-W. Choi, et al., Tetra-arsenic oxide (Tetras) enhances radiation sensitivity of solid tumors by anti-vascular effect, *Cancer Lett.* 277 (2009) 212–217. doi:10.1016/j.canlet.2008.12.012.

- [53] Y.K. Agrawal, V.N. Garg, Studies on arsenic oxides: Thermal analysis of arsenic(III) oxide in air, nitrogen and argon, *Thermochim. Acta.* 44 (1981) 227–230. doi:10.1016/0040-6031(81)80044-5.
- [54] L. Helsen, E. Van den Bulck, M.K. Van Bael, G. Vanhoyland, J. Mullens, Thermal behaviour of arsenic oxides (As₂O₅ and As₂O₃) and the influence of reducing agents (glucose and activated carbon), *Thermochim. Acta.* 414 (2004) 145–153. doi:10.1016/j.tca.2003.12.016.
- [55] P. Villars, L.D. Calvert, W.B. Pearson, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, Materials Information Society, Materials Park, 1991.
- [56] Binary alloy phase diagrams 2. 2., The Materials Information Society, Materials Park, Ohio, 1996.
- [57] P. Nash, M.F. Singleton, The Ni-Pt (Nickel-Platinum) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.* 10 (1989) 258–262. doi:10.1007/BF02877507.
- [58] A. Kjekshus, K.E. Skaug, C. Hebrew, C.T. Van Buren, P. Klæboe, C.-G. Swahn, On the Crystal Structure of Ni₅As₂., *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 582–588. doi:10.3891/acta.chem.scand.27-0582.
- [59] L. Groupe, Nickel: Skuttérodite, Nickéline, Annabergite, Gersdorffite, Millérite, Carrolite, Breithauptite, Nickelskuttérodite, Pentlandite, General Books LLC, 2010.
- [60] F.P. Miller, M.F. P, A.F. Vandome, V.A. F, J. McBrewster, Nickel: Nickel, Nickeline, Nickel (United States Coin), Orogenesis, Nichrome, Nickel Tetracarbonyl, Alphascript Publishing, 2011.
- [61] Y.D. Gritsenko, E.M. Spiridonov, Maucherite from metamorphic-hydrothermal assemblages of the Noril'sk ore field, *Geol. Ore Depos.* 50 (2008) 590–598. doi:10.1134/S1075701508070106.
- [62] Bulletin de Minéralogie, Masson, 1979.
- [63] M. Singleton, P. Nash, The As–Ni (Arsenic-Nickel) system, *J. Phase Equilibria.* 8 (1987) 419–422. doi:10.1007/BF02893150.
- [64] I. Barin, G. Platzki, Thermochemical data of pure substances, VCH, 1995.
- [65] H.H. Kellogg, Vaporization chemistry in extractive metallurgy, *Trans. Metall. Soc. AIME.* 236 (1966) 602–615.
- [66] P. Lefort, S. Valette, Cinétique des réactions du solide à températures élevées Notions de base et processus élémentaires, *Tech. Ing. Mécanique Phys. base documentaire : TIB110DUO.* (2013).
- [67] P. Lefort, S. Valette, Cinétique des réactions du solide à températures élevées Modèles et applications, *Tech. Ing. Mécanique Phys. base documentaire : TIB110DUO.* (2013).
- [68] E. Rutner, G.L. Haury, Nickel-nickel oxide thermodynamic cycle. Values of .DELTA.G.deg. and .DELTA.H.deg., *J. Chem. Eng. Data.* 19 (1974) 19–27. doi:10.1021/je60060a020.
- [69] P. Barret, Cinétique Hétérogène, Gauthier-Villars, 1973.
- [70] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses polytechniques, 1993.
- [71] R. Merkle, J. Maier, On the Tammann–Rule, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 1163–1166. doi:10.1002/zaac.200400540.
- [72] V.P. Glibin, B.V. Kuznetsov, T.N. Vorobyova, Investigation of the thermodynamic properties of Cu–Ni alloys obtained by electrodeposition or by casting, *J. Alloys Compd.* 386 (2005) 139–143. doi:10.1016/j.jallcom.2004.05.052.

- [73] I. Halley-Demoulin, D. Ciosmak, M. Lallemand, Oxydation des alliages TiZr sous air et sous oxygène I: Comportement de l'alliage Ti52Zr48 en fonction de la température entre 500 et 800 °C, *J. Alloys Compd.* 199 (1993) 171–180. doi:10.1016/0925-8388(93)90446-T.
- [74] M.A. Peacock, On Maucherite (Nickel-Speiss, Placodine, Temiskamite), *Mineral. Mag.* 25 (1940) 557–572. doi:10.1180/minmag.1940.025.169.06.
- [75] R.D. Heyding, L.D. Calvert, Arsenides of the Transition Metals: II. the Nickel Arsenides, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1205–1215. doi:10.1139/v57-161.
- [76] R. Peraldi, D. Monceau, B. Pieraggi, Correlations Between Growth Kinetics and Microstructure for Scales Formed by High-Temperature Oxidation of Pure Nickel. II. Growth Kinetics, *Oxid. Met.* 58 (2002) 275–295. doi:10.1023/A:1020102604090.
- [77] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, The oxydation of metals at high temperature, *J. Inst. Met.* 29 (1923) 529 – 533.
- [78] B.T. Raut, S.G. Pawar, M.A. Chougule, S. Sen, V.B. Patil, New process for synthesis of nickel oxide thin films and their characterization, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9065–9070. doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.029.

Annexes

ANNEXE 1

FICHES JCPDS

Pattern : 00-010-0260		Radiation = 1.540598		Quality : Blank		
<p>Ni_5As_2</p> <p>Nickel Arsenide Also called: $\beta\text{-Ni}_5\text{As}_2$, Orealite, syn</p>		2 θ	i	h	k	l
		27.165	25	1	1	1
		28.776	25	0	0	4
		30.064	40	2	0	0
		32.533	20	1	0	4
		33.606	20	2	0	2
		39.312	30	1	1	4
		41.187	55	2	1	1
		42.195	60	2	0	4
		45.068	100	1	1	5
		46.294	100	1	0	6
		50.375	40	2	1	4
		51.596	50	1	1	6
		55.296	35	2	1	5
		60.602	50	2	2	5
		71.653	40	2	2	6
		73.729	20	1	1	9
		74.065	30	2	1	8
		76.562	50	3	2	4
		82.267	55	1	1	10
		84.833	40	4	1	5
		85.574	40	3	2	6
		89.516	60	4	1	6
		92.540	30	3	3	4
		93.913	50	3	3	0
		99.804	20	2	2	10
		103.393	30	2	0	12
		109.750	20	5	0	8
		118.439	20	4	1	10
		121.377	20	2	1	13
		127.035	20	5	2	6
		142.529	25	3	0	14
		144.018	20	4	1	12
		155.331	20	4	4	6
		160.490	20	5	3	6
<p>Lattice : Hexagonal</p> <p>S.G. : P63cm (185)</p> <p>a = 8.81500</p> <p>c = 12.49800</p> <p>Z = 6</p>		<p>Mol. weight = 429.84</p> <p>Volume [CD] = 502.69</p> <p>Dx = 8.519</p> <p>Dm = 8.550</p>				
<p>General Comments: Patterns taken for "Ni5-0.23 As2". Homogeneous from "Ni5 As2" to "Ni4.8 As2" at room temperature and to "Ni4.6 As2" above 250 C. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Heyding, Calvert., Can. J. Chem., volume 35, page 1205 (1957)</p>						
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54056</p> <p>SS/FOM : F30= 1(0.1409,170)</p>		<p>Filter : Beta</p> <p>d-sp : Debye-Scherrer</p>				

Pattern : 00-008-0085		Radiation = 1.540598		Quality : Blank		
Ni ₁₁ As ₈		2 θ	i	h	k	l
Nickel Arsenide Maucherite		29.356	10	2	1	1
		33.280	90	2	0	5
		37.934	20	1	1	8
		45.068	100	3	1	4
		45.883	20	2	0	9
		47.862	30	1	0	11
		50.256	20	0	0	12
		53.448	100	4	0	0
		56.745	30	3	2	7
		61.662	20	2	0	13
		64.228	50	4	0	8
		68.941	10	0	0	0
		72.740	5	3	3	10
		76.300	10	4	0	12
		78.923	60	4	4	0
		79.710	5	3	2	14
		85.668	40	5	3	5
		88.089	50	4	0	15
		90.676	50	6	2	0
		92.318	40	3	0	0
		95.699	30	5	4	5
		97.698	10	6	2	7
		99.535	5	5	3	11
		101.742	5	2	2	2
		104.684	30	3	1	1
		109.030	20	6	4	2
		111.482	20	7	2	3
		113.708	5	6	0	14
		114.673	5	2	2	2
		116.065	40	6	4	7
		119.219	10	7	3	3
		126.929	40	7	0	12
		129.692	10	5	2	2
		136.967	30	7	0	14
		140.284	40	2	2	2
		144.857	40	6	0	0
		146.704	40	4	2	2
Lattice : Tetragonal S.G. : P41212 (92) a = 6.85000 c = 21.75000 Z = 4		Mol. weight = 1245.07 Volume [CD] = 1020.56 Dx = 8.103 Dm = 8.000				
Color: Reddish gray metallic. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Elk Lake, Ontario, Canada: R3R%=47.8-48.5, Disp.=Std. Sample Source or Locality: Specimen from Eisleben Thuringia, Germany, same pattern given by materials from Sudbury and Elk Lake, Ontario and Oxford, Quebec, Canada. Vickers Hardness Number: VHN100=715-743. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.						
Peacock., Mineral. Mag., volume 25, page 557 (1940)						
Radiation : CuK α Lambda : 1.54180 SSFOM : F30= 1(0.0676,454)		Filter : Beta d-sp : Debye-Scherrer				

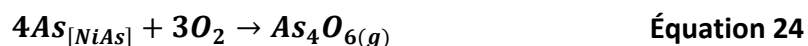
Pattern : 04-006-6160		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
NiO		2 θ	i	h	k	l
Nickel Oxide		37.242	562	0	0	1
		*37.242	562	1	1	0
		43.288	999	-2	0	0
		*43.288	999	-1	1	1
		62.558	264	1	1	1
		*62.558	264	0	2	0
		62.928	277	-3	1	1
		*62.928	277	-2	0	2
		75.370	105	-3	1	1
		*75.370	105	0	2	1
		79.377	79	0	0	2
		*79.377	79	2	2	0
		79.531	33	-4	0	2
		*79.531	33	-2	2	0
		95.068	36	-2	0	3
		*95.068	36	4	0	0
		106.800	21	-2	1	3
		*106.800	21	1	3	0
		107.158	13	-5	1	2
		*107.158	13	-4	0	3
		111.031	48	-3	1	1
		*111.031	48	-1	3	1
		111.204	54	-4	2	2
		*111.204	54	-5	1	1
		129.243	44	-1	1	3
		*129.243	44	4	2	0
		129.484	21	-6	0	2
		*129.484	21	-5	1	3
		146.972	18	5	1	0
		*146.972	18	-4	2	3
Lattice : Base-centered monoclinic S.G. : C2/m (12)		Mol. weight = 74.70				
a = 5.10990 b = 2.95560 c = 2.95140		Volume [CD] = 36.42 Dx = 6.811				
a/b = 1.72889 c/b = 0.99858		beta = 125.20 Z = 2 V/cor = 3.16				
ANX: AX. LPF Collection Code: 558175. Temperature of Data Collection: 298 K. Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Single Crystal. Data collection flag: Ambient.						
Calculated from LPF using POWD-12++ Nakahigashi K., Fukuoka N., Shimomura Y., J. Phys. Soc. Jpn., volume 38, page 1634 (1975)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F15= 14(0.0220,49)		Filter : d-sp : Calculated spacings				

ANNEXE 2

DISCUSSION SUR LA NATURE DES GAZ ARSENIÉS
DANS LA THERMOBALANCE

D'un point de vue thermodynamique, deux oxydes d'arsenic gazeux sont susceptibles de se former dans la thermobalance durant les réactions d'oxydation/désarséniation sous oxygène ou sous air, $\text{AsO}_{(g)}$ et $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ dont la stabilité dépend de leur pression dans l'enceinte réactionnelle : à 900 K (627 °C), au-dessous d'une pression partielle de $6,310^{-2}$ Pa dans l'air ($3,710^{-2}$ Pa dans l'oxygène), c'est $\text{AsO}_{(g)}$ qui est stable, et au-dessus c'est $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$, ainsi que le présente le diagramme de volatilité de la Figure 28.

D'un point de vue cinétique, il est évident que la formation primitive de $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ doit être écartée d'emblée, car elle exigerait, en un même point de la surface réactive de l'arséniure de nickel, la présence concomitante de quatre atomes d'arsenic (venant de l'arséniure de nickel) et de trois molécules de dioxygène selon



Cependant, si on se réfère uniquement à la thermodynamique, pour savoir lequel des deux est effectivement produit, il faut évaluer leur pression dans les conditions expérimentales utilisées. Une telle évaluation n'est pas simple, car la quantité de gaz produit varie en cours de réaction : elle est nulle avant le commencement, puis elle augmente avec l'avancement. De plus, elle est fonction de la masse de la prise d'essai, du volume de la thermobalance, du débit gazeux, de la température et de la durée de l'oxydation. Enfin, elle dépend de l'écoulement des gaz dans le creuset porte-échantillon d'alumine, percé de trous latéraux pour faciliter l'évacuation de ces gaz. Ce dernier point a de l'importance car les gaz arséniés sont très lourds. Le Tableau 12 ci-après donne les densités relatives d' $\text{AsO}_{(g)}$ et $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ par rapport à l'air et par rapport à l'oxygène.

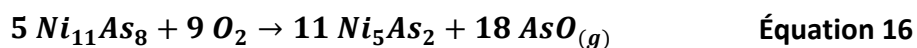
Malgré tout ceci, il est cependant intéressant de proposer une évaluation des pressions partielles maximales que peuvent, en principe, atteindre les deux gaz arséniés en question dans la thermobalance, tout en étant bien conscient des limites de l'exercice.

	AsO _(g)	As ₄ O _{6(g)}
Densité par rapport à l'air	3,16	16,66
Densité par rapport à l'oxygène	2,84	14,99

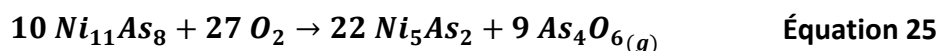
Tableau 12 : Densité des gaz arséniés

On propose donc de donner ci-dessous l'exemple du calcul qui peut être fait pour une cinétique à 620 °C sous oxygène où, après arrêt de la réaction, la perte de masse maximale $\Delta m/m_0 = 15,3 \%$ est obtenue en 40 s environ, comme vu à la Figure 36.

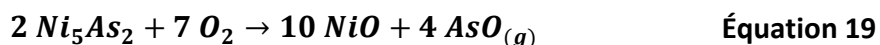
Les réactions à considérer sont la conversion de Ni₁₁As₈ en Ni₅As₂ et l'oxydation Ni₅As₂. Selon le gaz produit, la première correspond à la réaction :



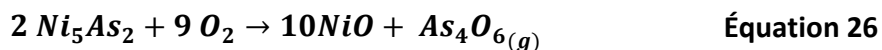
Ou



et la seconde est associée à la réaction :



Ou



Hypothèse de la formation de AsO

Pour une prise d'essai de 10 mg, soit donc entraînant une perte de masse de 1,53 mg et contenant 5,58 g de maucherite, sa conversion totale en orcelite telle que la DRX l'atteste (voir Figure 39) produit 1,47 mg de monoxyde d'arsenic et 4,37 mg d'orcelite selon l'Équation 16. A l'issue de cette réaction, compte tenu des 4,42 mg d'orcelite initiaux, il y a donc au total 8,79 mg

d'orcelite, ce qui signifie qu'une perte de masse de 1,21 mg est associée à l'Équation 16, ce qui veut dire aussi que la perte de masse due à la réaction suivante (Équation 19) est de 0,32 mg.

Or l'Équation 19 serait associée à une perte de masse de 15,8 % si elle était totale, soit ici 1,39 mg pour les 8,79 mg d'orcelite. Elle serait aussi associée à un départ de 3,60 mg de AsO. Comme la perte de masse due à l'Équation 19 n'est que de 0,32 mg, on en déduit que la réaction d'oxydation de l'orcelite en monoxyde de nickel n'est avancée que de 23 % et que le dégagement de AsO est limité à 0,83 mg.

Au total, au moment où la perte de masse expérimentale s'arrête, soit au bout de 40 s de réaction, la masse totale de monoxyde d'arsenic dégagé par l'Équation 16 et l'Équation 19 est de 2,30 mg ou $2,53 \cdot 10^{-5}$ mol. Ramené aux CNTP (Conditions Normales de Température et de Pression) cette quantité est donc associée à un volume de $\text{AsO}_{(g)}$ de 0,57 mL.

En considérant le volume initial du creuset, estimé à 1 mL, et le débit d'oxygène de 0,333 mL/s pendant 40 s soit un volume total de 14 mL environ, toujours ramenés aux CNTP, la pression partielle de monoxyde d'arsenic $\text{AsO}_{(g)}$ ressort ainsi à $4 \cdot 10^3$ Pa, c'est-à-dire que l'on est en dehors de son domaine de stabilité thermodynamique. Il ne peut exister que hors équilibre, de façon métastable (cf. la Figure 29).

Hypothèse de la formation de As_4O_6

Pour une prise d'essai toujours de 10 mg, les mêmes calculs basés cette fois sur l'Équation 25 et l'Équation 26 conduisent aux valeurs suivantes :

- masse de As_4O_6 produite par la conversion de l'orcelite en maucherite : 1,85 mg
- masse de As_4O_6 produite par l'oxydation totale de l'orcelite en NiO : 4,75 mg
- masse de As_4O_6 produite par l'oxydation à 23% de l'orcelite en NiO : 1,09 mg
- masse totale de As_4O_6 produit en 40 s de réaction : 2,94 mg
- quantité totale de As_4O_6 produite en 40 s de réaction : $6,13 \cdot 10^{-6}$ mol
- volume total de As_4O_6 produit en 40 s de réaction (ramené aux CNTP) : 0,14 mL
- pression partielle de As_4O_6 : 10^3 Pa.

En référence au diagramme de volatilité de la Figure 29, cette pression partielle est compatible avec les conditions thermodynamiques d'existence du gaz As_4O_6 , en conditions d'équilibre.

En conclusion

Sur la base des seuls calculs thermodynamiques, il est donc clair que l'espèce arséniée gazeuse stable dans la partie chaude du réacteur ne pourrait être que As_4O_6 , car la pression des oxydes d'arsenic, évaluée sur la base des considérations expérimentales, y atteint des valeurs très supérieures à celle minimale exigée pour la formation de As_4O_6 ($6,310^{-2}$ Pa dans l'air et $3,710^{-2}$ Pa dans l'oxygène).

Pourtant, en considérant que :

1. la formation primitive d' As_4O_6 dans le réacteur est cinétiquement invraisemblable ;
2. l'oxyde gazeux AsO primitivement formé est lourd et a donc nécessairement tendance à tomber vers le bas de la thermobalance ;
3. le courant du gaz réactif est introduit par le haut de la thermobalance (cf. la Figure 10) et ne peut donc, lui aussi, que favoriser l'évacuation du gaz arsénié produit vers le bas de la thermobalance ;
4. en dehors de la zone chaude, As_4O_6 cesse d'être stable sous pression atmosphérique de dioxygène, ne serait-ce qu'à 500 K (227 °C) comme le montre la Figure 29 : à supposer même qu'il se forme par réaction en phase gazeuse dans le creuset, de toute façon sa concentration est donc nulle juste au-dessous du creuset, et le gradient de pression partielle de $\text{As}_4\text{O}_{6(g)}$ est tel qu'il ne peut que contribuer lui aussi fortement à son évacuation du creuset réactif ;

on admet donc que la présence éventuelle de traces d'oxyde gazeux As_4O_6 n'a pas à être prise en compte dans l'interprétation des résultats, et que le seul gaz arsénié à considérer est le monoxyde $\text{AsO}_{(g)}$

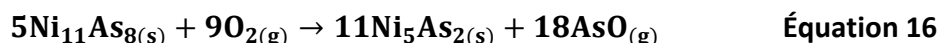
ANNEXE 3

MODE DE CALCUL DU COEFFICIENT D'EXPANSION VOLUMIQUE

Le coefficient d'expansion volumique, dit encore « coefficient de Pilling et Bedworth » [77] souvent noté Δ est défini par le rapport du volume du composé solide formé (V_f) à celui du composé solide consommé pour le former (V_c) :

$$\Delta = \frac{V_f}{V_c} \quad \text{Équation 27}$$

Le calcul des volumes se fait sur la base des masses molaires des solides et de leurs masses volumiques, en tenant compte, bien entendu, des coefficients stœchiométriques. Ainsi pour la formation de l'orcelite à partir de la maucherite selon l'équation 15 :

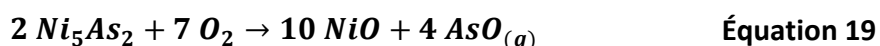


le solide consommé est la maucherite $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, dont la masse molaire est de 1245,07 g/mol et la masse volumique de 8,103 g/cm³ (valeurs issues de la fiche JCPDS 00-08-0085 reproduite à l'Annexe 1), et le solide formé est l'orcelite Ni_5As_2 (masse molaire 429,84 g/mol correspondant à la formule exacte $\text{Ni}_{4,77}\text{As}_2$ et masse volumique 8,519 g/cm³ selon la fiche JCPDS 00-010-0260 de l'Annexe 1). Ces valeurs donnent les volumes molaires (rapport de la masse molaire à la masse volumique de chaque solide) $V_c = 155,63 \text{ cm}^3$ et $V_f = 50,27 \text{ cm}^3$. Selon l'équation 15, il faut 5 moles de maucherite pour former 11 moles d'orcelite, et donc Δ ressort à

$$\Delta = \frac{11V_f}{5V_c} = 0,71$$

Cette valeur étant inférieure à 1, cela signifie que le composé formé est non recouvrant, donc non protecteur.

Pour la formation de l'oxyde NiO (masse molaire 74,71 g/mol, masse volumique 6,67 g/cm³ [78]), et donc volume molaire $V_f = 11,20 \text{ cm}^3$) sur l'orcelite par l'Équation 19 :



il ressort une valeur du coefficient d'expansion volumique Δ de 1,11, et on en déduit que l'oxyde de nickel NiO recouvre et probablement protège l'orcelite, car la valeur du coefficient d'expansion volumique n'est pas trop élevée [66].

Résumé :

L'arséniure de nickel est l'un des très rares composés à n'avoir jamais fait l'objet d'études cinétiques. On retrouve ces composés sur les catalyseurs qui permettent l'hydrodésulfuration dans les tours d'affinage du pétrole brut. Le recyclage de ces catalyseurs est influencé par le taux d'arsenic que l'on retrouve lors de leur transformation en acier spéciaux. L'arséniure étudié est une poudre industrielle (AESAR, USA) composée de maucherite en périphérie des grains et biphasée (maucherite et orcelite) à cœur. Les isothermes montrent que la réaction s'arrête après une perte de masse de moins de 2 % à 580°C, tandis qu'à 620°C la perte de masse se stabilise vers 15 % au bout d'à peine 40 s. Les courbes cinétiques obtenues ne sont pas affines entre elles, prouvant ainsi l'existence d'un mécanisme réactionnel complexe. La réaction est fortement influencée par la pression de dioxygène, ce qui fait que la réaction dans l'air ($P_{O_2} \approx 2.10^4$ Pa) est moins rapide que dans le dioxygène pur, toutes les autres caractéristiques étant semblables dans les deux séries d'essais. Après traitement, les grains oxydés présentent un cœur devenu monophasé d'orcelite (donc une désarséniation partielle s'est produite) tandis qu'une couche de monoxyde de nickel imprégné d'arsenic s'est formée en périphérie. On identifie ainsi deux réactions distinctes, la désarséniation de la phase maucherite et l'oxydation de l'orcelite. Chacune de ces réactions est complexe, mais on a pu établir que la première était limitée par l'oxydation externe de l'arsenic, qui produit AsO gazeux, tandis que la seconde était gouvernée par la diffusion du nickel vers l'extérieur, au travers de la couche d'oxyde qui protège ainsi l'arséniure (le coefficient d'expansion volumique est de 1,12).

Mots clés : pétrole, catalyseurs, recyclage, cinétique hétérogène, arséniures de nickel, arsenic, désarséniation, maucherite, orcelite, monoxyde de nickel.

Abstract:

Nowadays, the quality of extracted petroleum decreases dramatically due to its large contents of sulfur and arsenic of the remaining oils. During the petroleum hydroprocessing, arsenic binds to the active sites of the catalysts that it poisons by giving nickel arsenides. This poisoning prevents the recycling of the worn catalysts, which justifies the interest of the industrials for the dearsenization, due to the high cost of the nickel. Thus, it must be find a simple method for removing arsenic without implementing the complex methods of extractive metallurgy of nickel. The thermal treatment in air of the spent catalysts could be a solution, but, the nickel arsenide behavior in air or oxygen has never been studied, so that the present work constitutes the first approach of this question. The powder used was composed of Maucherite ($Ni_{11}As_8$) located at the grains periphery and of Orcelite (Ni_5As_2), mixed with Maucherite in the bulk. With a linear rise of temperature, a weight loss occurred from 580°C. The kinetic curves were sigmoid, but neither the isotherms nor the isobars could be superimposed on one of them by the affinity method, which proved that the reaction mechanism comprised several reactions simultaneous. The overall reaction depended strongly on the oxygen pressure, so that it is slower in air than in the pure oxygen, all other characteristics being the same in both the test series. Two reactions could be identified, the dearsenization of the phase Maucherite and the Orcelite oxidation. In conclusion, it has been established that the first reaction was limited by the external oxidation of arsenic, which produces AsO gas, while the second was governed by the outward diffusion of nickel through the oxide layer which protects arsenide.