

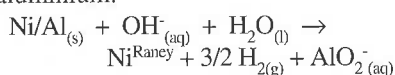
Le nickel de Raney

Partie I - Préparation, structure et propriétés

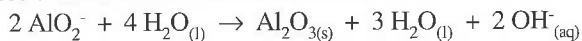
Découvert par Murray Raney en 1926, ce catalyseur fait partie des catalyseurs métalliques non supportés. Même si l'appellation Raney® est la plus courante, c'est une marque déposée et les chercheurs de nombreux pays utilisent des noms imaginés tels que « spongy nickel » ou « skeletal nickel » qui illustrent très bien la structure de ce solide.

Préparation

Le nickel de Raney est obtenu par attaque basique, le plus souvent avec l'hydroxyde de sodium, d'une poudre d'un alliage nickel-aluminium.



L'attaque basique doit être réalisée avec une solution concentrée et un excès de l'hydroxyde alcalin (20 à 30 % en poids pour la soude). En effet, aux faibles pH, les aluminates précipitent sous forme de bayérite qui bloque l'accès aux pores et recouvre la surface du nickel.



La dissolution de l'aluminium de l'alliage initial, produit un nickel à grande surface (40 à 100 m²/g) possédant une microstructure poreuse rappelant celle d'une éponge. L'activité et la sélectivité des catalyseurs Ni Raney dépendent largement des conditions de température et de concentration lors de l'attaque basique ainsi que de la nature de l'alliage Ni-Al.

L'alliage commercial a une composition en masse de 50 % Ni, 50 % Al, mais d'autres alliages peuvent être utilisés. Ces alliages sont composés des phases métallurgiques NiAl₃, Ni₂Al₃, et d'une phase eutectique Al-NiAl₃:

Comme le montre le diagramme, une teneur de 42 % massique en nickel, correspond à la phase NiAl₃ alors que celle de la phase Ni₂Al₃ est de 60 %. Cependant, la distribution de ces phases dans l'alliage dépend non seulement du rapport Ni/Al mais aussi du traitement thermique utilisé lors de la préparation métallurgique de l'alliage.

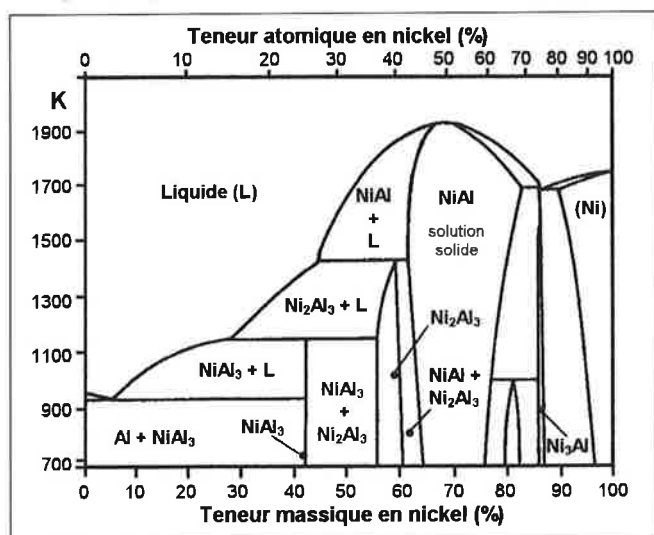
Ainsi, la plupart des alliages commerciaux, qui ont une teneur en nickel de 40 à 50 %, peuvent présenter des répartitions de phase largement différentes. Ceci est illustré dans le tableau suivant pour deux alliages commerciaux :

Teneur massique en nickel	Répartition volumique des phases		
	Ni ₂ Al ₃	NiAl ₃	eutectique
50	58	40	2
42	30	45	25

Comme ces différentes phases sont attaquées plus ou moins rapidement par l'hydroxyde de sodium et libèrent l'hydroxyde d'aluminium avec plus ou moins de facilité, on imagine sans peine qu'une variété importante de Ni Raney peut être préparée. Le tableau suivant donne, à titre de comparaison, l'influence des conditions de l'attaque alcaline sur la surface développée pour des phases Ni-Al pures [1] :

Phase Ni/Al	Température et durée de l'attaque		Surface m ² /g
NiAl ₃ eutectique	323 K	20 h	50-60
Al-NiAl ₃	333 K	2 h	120-140
Ni ₂ Al ₃	363 K	50 h	80-100

Pour cette raison, les catalyseurs au Ni Raney sont classés en huit catégories dénommées W1 à W8 suivant la température d'addition de l'hydroxyde (-20 à 50 °C), le ratio NaOH/alliage (1 ou 4/3), la température (50 à 120 °C) et la durée (1 à 12 heures) du traitement et le mode de lavage du nickel obtenu [2, 3]. Les variétés W1 et W8 sont les moins actives et peuvent être utilisées dans certains cas d'hydrogénations chémo-sélectives pour éviter une sur-réduction des autres fonctions présentes. La variété W2 est la plus employée. La plupart des catalyseurs commerciaux peuvent être rangés dans cette catégorie. Ils sont généralement disponibles en suspension aqueuse. Si une application nécessite un solvant organique, il est conseillé de laver le Ni Raney aqueux par de l'éthanol puis par le solvant de réaction. Les variétés W3-W7 présentent une activité croissante, supérieure à W2, et qui est attribuée au traitement en éthanol puis par le solvant de réaction. Les variétés W3-W7 présentent une activité croissante, supérieure à W2, et qui est attribuée au traitement en condition anaérobie.



Structure et composition

Pour la plupart des applications, l'alliage Ni-Al est broyé et tamisé en particules de 40 à 80 µm. Après l'attaque alcaline, les grains de Ni Raney ont un diamètre moyen de 10 à 40 µm et sont constitués de cristallites de 2,5 à 15 nm agglomérés. La composition et la surface développée dépendent, là encore, des conditions de préparation. Un traitement à haute température fournit un nickel très pauvre en aluminium résiduel, parfois proche de 1 %, et qui présente une surface de 40 à 80 m²/g. Avec des températures inférieures à 50 °C, le taux d'aluminium résiduel est plus élevé, jusqu'à 8 %, et la surface développée se situe entre 100 et 120 m²/g. La taille des pores, de 2 à 8 nm, est aussi influencée par le traitement, l'utilisation de conditions dures conduisant à une augmentation du diamètre moyen et du volume poreux accompagnée d'une diminution de la surface spécifique. La quantité d'aluminium(III) sous forme d'oxyde et d'hydroxyde peut s'élever à 20 % suivant le type de lavage. Bien qu'il soit admis que l'activité des catalyseurs au Ni Raney soit généralement inversement dépendante de la teneur résiduelle en aluminium métal et oxydé, il est recommandé de ne pas extraire ces résidus qui se comporteraient comme agents de texture, empêchant le frittage du squelette de nickel.

Les promoteurs

L'addition d'un second composant ou « promoteur » afin d'améliorer l'activité et/ou la sélectivité est largement répandue en catalyse par les métaux. Pour le Ni Raney, une procédure simple consiste à ajouter une petite quantité d'un second métal durant la préparation de l'alliage. Bien que beaucoup de métaux aient été évalués, seuls les alliages comportant les métaux Mo, Co, Cr, Cu ou Fe sont employés industriellement. Le tableau suivant donne un exemple de l'effet des promoteurs sur l'hydrogénation du butyronitrile [3].

Promoteur M	Concentration M/(M+Ni+Al) %	Activité relative A(M+Ni)/a(Ni)
Mo	2,2	6,5
Cr	1,5	3,8
Fe	6,5	3,3
Cu	4	2,9
Co	6	2

Avantages

Un des secrets de l'activité du Ni Raney réside dans la présence d'hydrogène généré pendant l'attaque alcaline et

adsorbé ou piégé au sein de la structure métallique. La variété la plus courante W2 renferme 30 cm³/g d'hydrogène. Le Ni Raney ne requiert pas de préréduction ou autre activation avant emploi, comme c'est le cas pour la plupart des catalyseurs métalliques supportés. Le coût raisonnable de l'alliage Ni-Al et la simplicité de la mise en œuvre font du Ni Raney un des catalyseurs d'hydrogénation les moins onéreux. La forte densité des grains confère au Ni Raney une vitesse de sédimentation importante qui peut être recherchée dans des procédés triphasiques à lit fluidisé. Enfin, sa conductivité thermique élevée peut être intéressante. Tous ces avantages peuvent se révéler déterminants pour le choix d'un procédé catalytique industriel.

Manipulation et sécurité

Sec, le Ni Raney est extrêmement pyrophorique. Ceci est dû à la très petite taille des cristallites de nickel formées lors de la préparation. A sec, ces particules métalliques s'oxydent très rapidement au contact de l'air avec une exothermie telle que le métal est chauffé au rouge. Cette chaleur peut entraîner l'ignition d'un solvant combustible se trouvant au contact du nickel. L'eau constitue donc un bon solvant pour la manipulation du Ni Raney. Cependant, l'hydrolyse possible de l'aluminate de sodium résiduel peut conduire à une perte d'activité du catalyseur. Une solution aqueuse alcaline (pH 9 à 11) sera donc préférée pour le stockage du Ni Raney. Les propriétés magnétiques de ce solide permettent, au laboratoire, de prélever ou de décanter la poudre simplement avec un aimant.

Le Ni Raney en chiffres

Données pour du Ni Raney en poudre.

Surfaces exposée (BET)	40 à 120 m ² /g
Surface métallique	85 à 90 %
Densité atomique de surface	1,54.10 ¹⁹ Ni/m ²
Taille des particules	10 à 40 µm
Taille des cristallites	2,5 à 15 nm
Diamètre des pores	2 à 8 nm
Volume poreux	0,05 à 0,2 cm ³ /g
Contenu en hydrogène (TPN)	30 cm ³ /g
Composition typique Ni/Al/Al ₂ O ₃	85/5/10
Densité apparente	6 à 7,5 kg/m ³
Besoin industriel	2 000 - 3 000 t/an

Cette fiche a été préparée avec le concours de C. de Bellefon

Pour en savoir plus :

- [1] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp Eds., VCH, 1997.
- [2] *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist* by R. L. Augustine, Dekker, New York, 1996.
- [3] P. Fouilloux, *Applied Catalysis*, 1983, 8, 988 ; S.R. Montgomery, *Catalysis in Organic Reactions*, Dekker, 1981.
- [4] Sites Internet des sociétés Degussa (www.degussa.de) et Grace Davison (www.graceraney.com).