

50376  
1977  
155

50376  
1977  
155

N d'ordre : 652

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de SPECIALITE

Mention : Chimie Physique

par

**Pierre WALTER**

Maître ès Sciences

APPLICATIONS DE LA THERMOGRAVIMETRIE A L'ETUDE  
D'UN CATALYSEUR "CHROMITE DE CUIVRE": CYCLES  
OXYDO-REDUCTEURS, MESURE DE L'AIRE  
METALLIQUE DU CUIVRE



Soutenue le 8 juillet 1977, devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM.	J. HEUBEL	Président
	J.P. BEAUFILS	Rapporteur
	J.P. BONNELLE	Examineur
	Z. GABELICA	Membre invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mle MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie

M<sup>le</sup> SPIK Geneviève  
M. STANKIEWICZ François  
M. STERBOUL François  
M. TAILLEZ Roger  
M. THERY Pierre  
M. TOP Gérard  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WERNER Georges  
M<sup>me</sup> ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Sciences Economiques  
Informatique  
Biologie  
Electronique  
Sciences Economiques  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Algèbre

A ma femme,

sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

A tous les miens.

A tous ceux qui me sont chers.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces de l'Université de Lille I.

Son Directeur, Monsieur le Professeur J.P. BEUFILS, m'y a accueilli et orienté vers un sujet de recherche passionnant malgré (et grâce à) sa complexité. Dans sa direction très ouverte, il m'a fait bénéficier de sa grande expérience et de sa rigueur scientifique. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie très respectueusement Monsieur le Professeur J. HEUBEL, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur J.P. BONNELLE, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, d'avoir accepté de juger ce travail et de m'avoir témoigné une sympathie constante en trois ans de contacts quotidiens.

Je remercie également Monsieur Z. GABELICA, Docteur en Sciences à l'Université de Namur, d'avoir manifesté son intérêt pour ce travail et d'avoir accepté de l'examiner.

Tous mes camarades de laboratoire, en particulier Madame G. WROBEL, Messieurs M. GUELTON et A. D'HUYSSER, m'ont apporté une aide importante au cours de nombreuses discussions. Je leur en suis reconnaissant.

Je remercie aussi Mesdames C. GUELTON et B. LAVIEVILLE de leur collaboration.

Enfin, je remercie Mademoiselle N. PHILIPPO, Messieurs M. CLEMENT, P. VANDERHEYDEN et Madame L. SAINLEGER d'avoir contribué, avec gentillesse et efficacité, à la réalisation de ce mémoire.

# TABLE DES MATIERES

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

PAGE

INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE I</u> : PARTIE EXPERIMENTALE.....	4
A - PREPARATION DES CATALYSEURS.....	4
1° - Coprécipitation.....	4
2° - Décomposition.....	4
B - CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS ETUDIES...	5
1° - Structure.....	5
2° - Eléments analytiques.....	5
a) Précision du rapport cuivre/chrome.	5
b) Excès d'oxygène.....	6
C - MESURES DE GRAVIMETRIE.....	6
1° - Balance.....	6
2° - Système d'introduction des gaz.....	7
a) Description.....	7
b) Purification des gaz.....	7

.../...

<u>CHAPITRE II</u> : DÉFINITION DU SOLIDE.....	9
A - OBTENTION DU SOLIDE : ETUDE PAR THERMOGRAVI- METRIE, CALCINATION PROLONGEE ET RAYONS X - COMPORTEMENT EN OXYDO-REDUCTION.....	9
1° - Thermogravimétrie.....	10
a) <i>Reproductibilité des préparations..</i>	10
b) <i>Comparaisons d'un coprécipité (Cu, Cr) aux précipités d'hydroxyde de cuivre ou de chrome.....</i>	10
2° - Calcinations prolongées.....	10
3° - Comportement en réduction et oxydation des catalyseurs proprement dits.....	11
B - DISCUSSION.....	11
1° - Reproductibilité des préparations.....	11
2° - Interprétation des courbes de décompo- sition.....	12
3° - Comparaison des coprécipités aux hydroxydes purs.....	13
4° - Calcinations prolongées + Présence de chromate.....	13
5° - Stabilité de la structure X - Suggestion quant à sa formation.....	14
a) <i>Stabilité.....</i>	14
b) <i>Suggestion concernant la formation de la structure X.....</i>	15
C - CONCLUSION.....	15

CHAPITRE III : MÉTHODE D'ÉTUDE DE SURFACE -

VUE D'ENSEMBLE DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS.....	16
A - EXEMPLE DE SEQUENCE.....	16
B - EFFETS THERMIQUES.....	18
1° - Perturbations apportées.....	18
2° - Elimination des perturbations.....	19
C - VUE D'ENSEMBLE DES PHENOMENES OBSERVES.....	19

CHAPITRE IV : VARIATION AVEC LA TEMPÉRATURE DE LA RÉDUCTION, DE L'HYDRATATION ET DE L'AIRE SPÉCIFIQUE DU CATALYSEUR

RÉDUIT - PHASE CATALYTIQUE.....	20
A - MESURE DU CHROMATE - HYDRATATION.....	20
1° - Dosage de $\text{CuCrO}_4$ .....	20
2° - Hydratation.....	21
a) <i>Hydratation de départ</i> .....	21
b) <i>Déshydratation après réduction</i> .....	22
B - REDUCTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	23
1° - Réductions à température $\leq 210^\circ\text{C}$ .....	23
2° - Réduction à $300^\circ\text{C}$ .....	23
C - TAUX D'HYDRATATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	24
D - AIRE SPECIFIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	24
1° - Mesure.....	24
2° - Discussion.....	25
a) <i>Effet de la température</i> .....	25
b) <i>Taux d'hydratation de surface</i> .....	26
E - STABILITE DE LA STRUCTURE.....	26
F - FORME DU CATALYSEUR REDUIT.....	27

<u>CHAPITRE V</u> : MESURE DE L'AIRES MÉTALLIQUE - DIVISION DU CUIVRE.	29
A - RESULTATS.....	29
1° - Problème lié à l'hydratation.....	29
2° - Problème du choix de la température.....	30
3° - Mesure d'aires métalliques.....	30
B - DISCUSSION	
1° - Problèmes rencontrés.....	31
2° - Exploitation des résultats.....	31
3° - Evaluation de la dimension des grains de cuivre avant la déshydratation.....	32
4° - Stoechiométrie de surface .....	33

<u>CHAPITRE VI</u> : INTERACTIONS AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE - LIAISON ENTRE LES QUANTITÉS D'EAU ET D'OXYGÈNE ADSORBÉES.....	34
A - INTERACTION AVEC L'OXYGENE.....	34
1° - Adsorption d'oxygène - Effet de l'hydratation.....	34
a) Adsorption irréversible.....	34
b) Adsorption réversible.....	35
2° - Effet de l'adsorption d'oxygène sur l'hydratation.....	36
B - INTERACTION AVEC L'HYDROGENE.....	37
1° - Confirmation de l'effet de l'adsorption d'oxygène sur l'hydratation.....	37
2° - Effet de l'hydrogène.....	37
C - LIAISON ENTRE LES QUANTITES D'EAU ET D'OXYGENE ADSORBEES.....	38
1° - Elimination d'une autre hypothèse.....	38
2° - Interaction entres sites $\text{Cu}^0$ et $\text{Cr}^{3+}$ ...	39

.../...

PAGE

CONCLUSION GENERALE..... 41

A - FAITS ETABLIS..... 41

B - ACTIVITE CATALYTIQUE..... 42

C - PROLONGEMENTS LOGIQUES..... 43

BIBLIOGRAPHIE..... 44

ANNEXE : TABLEAUX I, II ET III

## I N T R O D U C T I O N

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

A l'heure actuelle, la dénomination "chromite de cuivre" s'applique en fait à deux catégories bien distinctes de catalyseurs :

- Des solides dont la formule et la structure sont bien celles du véritable chromite de cuivre, le composé minéral  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  : ils sont utilisés pour des réactions d'oxydation et connaissent actuellement un renouveau d'intérêt dans le cadre de la purification des gaz d'échappement d'automobiles (1).
- Des catalyseurs d'hydrogénation improprement appelés "chromites de cuivre" : ils contiennent le plus souvent un net excès de cuivre par rapport au composé minéral, le rapport cuivre/chrome étant généralement voisin de 1. C'est à ce type de produits que nous allons nous intéresser.

Les premiers travaux publiés concernant cette seconde catégorie de catalyseurs sont ceux d'ADKINS et CONNOR (2) en 1931, qui signalaient leur activité dans la réduction par l'hydrogène de nombreux composés organiques, en particulier les esters d'acides gras. Cette dernière réaction, permettant la production d'alcools lourds, a fait depuis l'objet d'un large usage industriel, avec divers additifs, en particulier du baryum (3).

Assez récemment, on a assisté au développement de ces catalyseurs dans l'hydrogénation sélective d'huiles alimentaires, largement étudiée par KORITALA qui soulignait leur remarquable sélectivité (4). Des catalyseurs contenant en outre du manganèse sont commercialisés pour cet usage (5).

Cependant, peu de travaux ont été publiés sur les catalyseurs eux-mêmes. En 1950, ADKINS et collaborateurs (3), se basant sur les travaux de STROUPE (6) et SELWOOD (7), indiquaient que les solides contenaient de l'oxyde de cuivre et du chromite de cuivre, sans être toutefois un simple mélange mécanique. Ils en signalaient également trois aspects importants :

- l'influence des proportions de cuivre et de chrome sur l'activité,
- la nécessité d'une activation préalable par l'hydrogène,
- la facilité de fixation d'eau.

Un point important encore mal éclairci est l'explication de l'activité de ces produits dans les conditions catalytiques. Pour l'hydrogénation d'esters d'acides gras en alcools, réaction en conditions dures (150 à 350°C - 120 à 400 atmosphères de pression d'hydrogène), on rencontre deux hypothèses :

- Selon ADKINS et collaborateurs (3), la phase active serait l'oxyde de cuivre  $\text{CuO}$ , stabilisé par  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , ce dernier étant inactif. De même, BRITHA et al. (8) attribuent la désactivation des catalyseurs à la réduction du  $\text{CuO}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$  difficile à disperser ou réduire.
- Par contre, RABES et SCHENCK (9) estiment que l'élément actif est le cuivre métallique très divisé sur un support d'oxyde de chrome. MIYA (10) aboutit à la même conclusion, en signalant de plus une adsorption de l'eau de réduction.

Enfin, STROUPE (6) signale, dans les conditions catalytiques, l'existence de deux réactions de réduction compétitives :



conduisant à une désactivation, sans préciser son interprétation de l'activité catalytique.

L'hydrogénation sélective d'huiles alimentaires a lieu dans des conditions de température et de pression nettement plus douces (150 à 220°C, 1 à 10 atm.) que celles des esters en alcools.

Les seuls éléments d'information dont nous disposons sur le corps actif proviennent de l'étude effectuée par F. ADJAKLY (11) sur l'hydrogénation très similaire de pentadiènes 1,3 et 1,4. Le mécanisme proposé envisage un site actif mixte, composé d'un accepteur d'électrons pouvant former un complexe  $\pi$  avec un anion allylique (cation métallique?) et d'un élément à caractère basique (atome d'oxygène par exemple).

Une nouvelle préparation de ces catalyseurs a été mise au point dans notre laboratoire par Mme G. WROBEL (12). Elle permet d'obtenir un composé de structure cristallographique bien définie, de forme spinelle, proche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ . Des tests d'activité catalytique ont mis en évidence les propriétés suivantes de ces préparations :

- excellente sélectivité (proche de 100%) dans l'hydrogénation de pentadiène 1,3 en monoène,
- nécessité d'une activation préalable par réduction sous hydrogène,
- intervention du pentadiène 1,3 sur cette activation.

Conditions de réduction, rôle du promoteur, mécanisme de la réaction et sélectivité ne peuvent être précisés que si les propriétés chimiques des sites actifs sont bien connues. Le but du présent travail est de contribuer à cette étude en utilisant une méthode gravimétrique.

C H A P I T R E I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

### A - PREPARATION DES CATALYSEURS -

Les catalyseurs étudiés sont obtenus par coprécipitation des hydroxydes de cuivre et de chrome par l'ammoniaque dans les conditions mises au point par Mme G. WROBEL (12).

Des tests d'activité ayant donné les meilleurs résultats avec des compositions cuivre/chrome proches de 1, la plupart des produits étudiés satisfont à cette condition. Nous signalerons, le cas échéant, les catalyseurs de composition différente.

#### 1° - Coprécipitation :

Elle est effectuée à partir d'un mélange de solutions de nitrates de cuivre et de chrome 0,1 M ou 0,2 M, à 60°C, sous agitation constante, par addition d'ammoniaque 3,5 N. Le pH de fin de précipitation est compris entre 6,2 et 6,3. On obtient un précipité vert sombre, à aspect de gel, qui est filtré et rincé sur büchner, puis séché à l'étuve, à l'air, à 75-80°C.

#### 2° - Décomposition :

Après séchage, les précipités sont broyés, tamisés et décomposés 4 heures à 370°C sous courant d'azote purifié d'eau. Lors de la montée en température, on peut observer un dégagement d'eau et parfois de vapeurs nitreuses. On obtient finalement une poudre noire très fine conservée ensuite à l'air.

Les numéros attribués aux catalyseurs correspondent à l'ordre chronologique des préparations.

## B - CARACTERISTIQUES DES CATALYSEURS ETUDIES -

### 1° - Structure :

Les produits préparés selon le mode opératoire ci-dessus et répondant à la condition supplémentaire d'un rapport cuivre/chrome compris entre 0,8 et 1,5 présentent en diffraction de rayons X une structure spinelle cubique particulière, que nous appellerons phase X (12). La plupart des raies coïncident avec celles de l'oxyde de chrome  $Cr_2O_3\gamma$ , qui est cependant difficile à préparer et peu stable (13).

Le cuivre à l'état d'oxydation +2 joue probablement un rôle stabilisant, mais on ne peut à ce stade préciser si c'est par incorporation dans le réseau cristallin ou par effet sur l'énergie de surface des cristallites d'un oxyde de cuivre trop divisé pour donner un diagramme de rayons X. Nous apporterons plus loin les éléments de réponse.

Les oxydes purs préparés selon le même ordre opératoire sont bien cristallisés en  $CuO$  et  $Cr_2O_3\alpha$ , le composé de rapport  $Cu/Cr = 0,5$  sous la forme spinelle quadratique du chromite pur  $CuCr_2O_4$ .

### 2° - Eléments analytiques :

Des dosages chimiques ont été essayés, par dissolution des solides en milieu acide et dosage des cations métalliques par absorption atomique. Une analyse suffisamment précise s'est avérée impossible, essentiellement à cause du dosage du chrome. Celui-ci est perturbé par la formation de polymères en milieu fortement acide et peut-être par les anions associés. On peut toutefois dégager deux points précis :

#### a) Précision du rapport cuivre/chrome :

Les dosages directs des filtrats par absorption atomique ont donné les résultats suivants :

- chrome : indécélable
- cuivre : teneur maximale de l'ordre de 0,5 ppm (pour 4,23 g/l dans le mélange de solutions de nitrates avant précipitation).

Les coprécipités ont donc une composition pratiquement égale à celle du mélange de solutions de départ, la perte en cuivre dans les filtrats étant inférieure à 0,02%.

La coprécipitation étant parfaitement réalisée, on peut donc considérer, pour un échantillon de catalyseur achevé, que la précision du rapport cuivre/chrome est uniquement fonction du mélange initial de solutions.

Un calcul d'erreur incluant toutes les étapes (préparation des solutions par pesée de sels de pureté analytique, dissolution de ceux-ci, prélèvement de volumes déterminés) et majorant les erreurs de pesée conduit à une précision, pour un rapport Cu/Cr = 1, de 1,2% sur ce rapport.

Par la suite, on considèrera donc ce dernier comme exact.

b) Excès d'oxygène :

Pratiquement, toutes les mesures conduisent, par différence, à un excès pondéral d'oxygène par rapport aux quantités attendues avec des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ , cela même en éliminant les problèmes de dosage du chrome par comparaison au cuivre, comme justifié ci-dessus. Cet excès est de l'ordre de 10% de l'oxygène total.

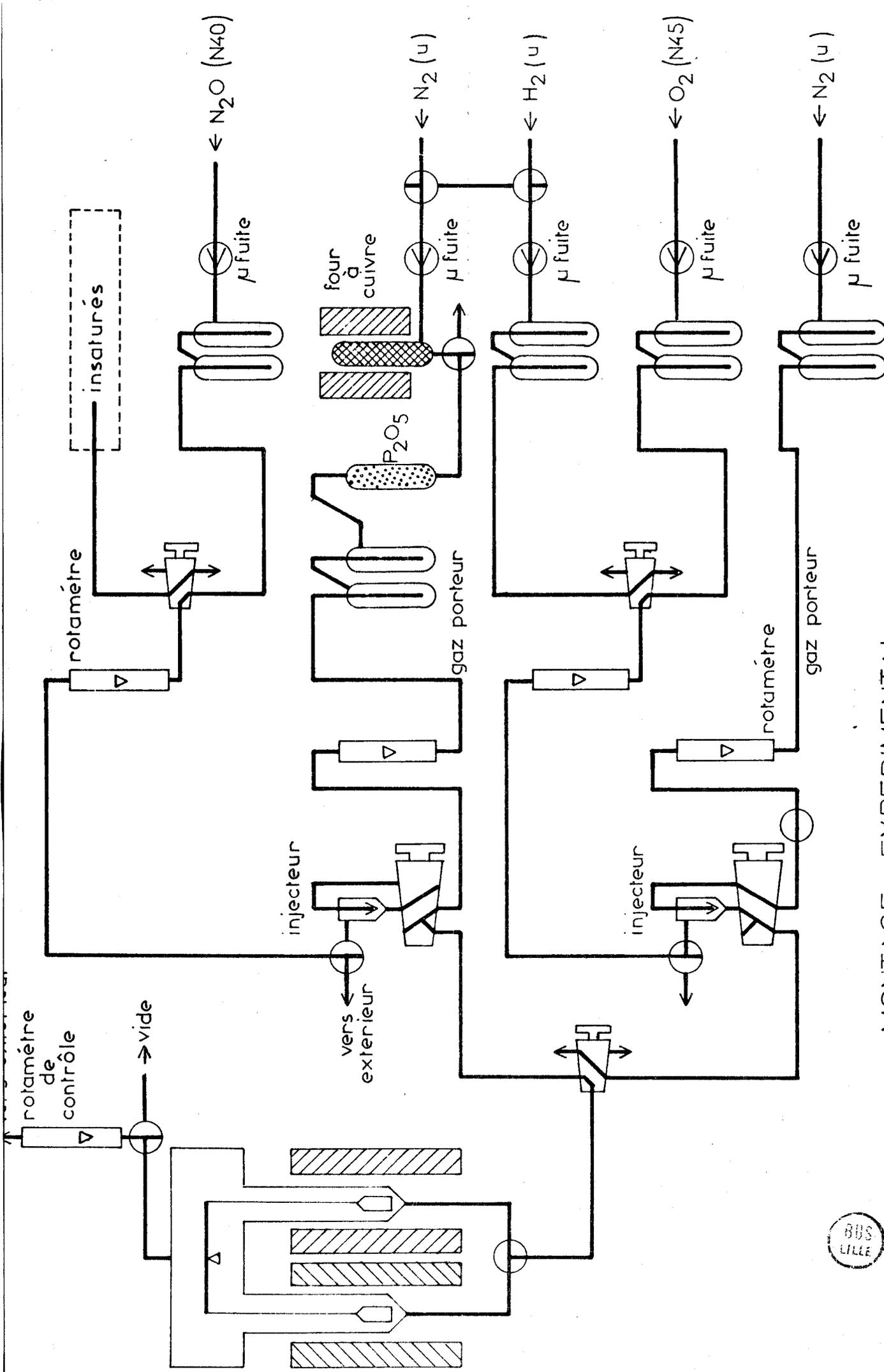
C - MESURES DE GRAVIMETRIE -

1° - Balance :

Nous avons utilisé une microbalance électronique SARTORIUS 4102, reliée à un enregistreur potentiométrique SERVOTRACE. Cette balance symétrique fonctionne selon le principe de compensation automatique : un couple électromagnétique compense le couple produit par la charge.

Pour éviter les corrections de poussée d'Archimède, on place dans une des nacelles l'échantillon de catalyseur et dans l'autre un mélange d'or et de billes de verre, dans des proportions fixées pour obtenir une densité proche de celle du catalyseur. L'or et le verre ont été choisis pour leur faible pouvoir adsorbant.

La température de travail est obtenue à l'aide de deux fours identiques alimentés en série. La régulation est assurée à  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Le chauffage fait apparaître des courants de convection, générateurs de bruit de fond. Pour pallier cet inconvénient, les gaz préchauffés pénètrent par le bas (afin d'éviter de contrarier les courants chauds) dans des tubes laboratoires de faible diamètre. L'introduction se fait par des troncs de cône pour éviter un écoulement turbulent.



MONTAGE EXPERIMENTAL



Nous travaillons avec des prises d'essai de l'ordre de 100 mg. Dans ces conditions, le bruit de fond est de l'ordre de 10 µg.

En sortie de balance, on a la possibilité d'utiliser un circuit de vide (pompe à diffusion de mercure amorcée par une pompe à palettes). Il n'a pratiquement pas été utilisé, le vide s'avérant avoir un effet réducteur poussé sur les catalyseurs.

## 2° - Système d'introduction des gaz :

### a) Description :

Il comprend deux circuits gazeux distincts, munis chacun d'un gaz porteur (azote). Les robinets-injecteurs permettent de l'utiliser seul ou d'y injecter un autre gaz. Les robinets 5 voies, figurés sur le schéma, permettent à la fois de purger les canalisations avant l'emploi d'un gaz ou mélange gazeux et de pré-stabiliser les débits.

Ceux-ci sont mesurés par des rotamètres. Le débit global est contrôlé en sortie de balance. Pour chaque gaz, une microfuite HOKE permet d'obtenir un débit stable et donc une pression partielle constante pour les gaz injectés.

Les produits utilisés proviennent de bouteilles "l'AIR LIQUIDE". L'azote et l'hydrogène sont de qualité "U", l'oxygène de pureté N45 (99,995%) et le protoxyde d'azote de pureté N40 (99,99%).

Un circuit supplémentaire d'hydrocarbure insaturé (butène ou butadiène, par exemple) est prévu.

### b) Purification des gaz :

- Élimination de l'eau : Elle est assurée, pour tous les gaz utilisés, par des doubles pièges à garnissage de verre refroidis à la température du mélange carboglace-acétone.
- Purification de l'azote : Les catalyseurs réduits étant extrêmement sensibles à l'oxygène, il a paru utile d'éliminer les traces de ce gaz contenues dans l'azote "U" (environ 5 ppm en volume) sur le circuit utilisé pour les purges sous azote seul ou pour l'oxydation douce par  $N_2O$  (la teneur en oxygène résiduel de l'hydrogène "U" étant du même ordre de grandeur que pour l'azote, cette précaution n'est pas utile sur le second circuit).

Pour cette purification, l'azote traverse un réacteur rempli de cuivre supporté sur gel de silice. A 350°C, l'essentiel de l'oxygène résiduel est fixé par le cuivre avec formation de CuO. Périodiquement, il est nécessaire de réduire à nouveau l'oxyde de cuivre en cuivre métallique. Une dérivation du circuit d'hydrogène rend cela possible "in situ". Dans ce cas, l'hydrogène et l'eau formée sont évacués vers l'extérieur directement à la sortie du four à cuivre.

Compte tenu de la production d'eau dans ce four, un piège supplémentaire à P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été placé à titre de précaution sur ce circuit, à la sortie du four à cuivre.

--0000000--

C H A P I T R E    I I

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

## DÉFINITION DU SOLIDE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

Le but des résultats exposés dans ce chapitre est de préciser la définition du solide étudié. Ils ont été obtenus avec un montage simplifié utilisant des gaz purs, dont parfois l'azote de qualité "R". Ils concernent les précipités provenant de la première partie des préparations et la résistance des catalyseurs à des traitements de réduction et de réoxydation.

### A - OBTENTION DU SOLIDE : ETUDE PAR THERMOGRAVIMETRIE, CALCINATION PROLONGEE ET RAYONS X - COMPORTEMENT EN OXYDO-REDUCTION -

De nombreux clichés de diffraction X ont été effectués par Mme G. WROBEL après divers traitements (12). Ils seront utilisés au cours de la discussion.

#### 1° - Thermogravimétrie :

Cette méthode d'analyse consiste à suivre l'évolution, rapportée à la masse de départ, du poids des précipités soumis à une montée linéaire en température. Nous avons utilisé une programmation de 106°C/heure de 20 à 500°C, sous courant d'azote à 4 l/h. La plupart des manipulations ont été effectuées sous azote "R", l'une d'entre elles sous azote "U" purifié d'oxygène au four à cuivre.

Compte tenu de la multiplicité des paramètres (vitesse de programmation, diffusion des produits de décomposition dans les solides, inertie thermique du système), des calculs cinétiques rigoureux sont impossibles. Nous nous limiterons donc à des notions qualitatives, par comparaison de courbes.

On peut rassembler les résultats selon deux centres d'intérêt :

a) Reproductibilité des préparations :

La figure 1 regroupe les thermogravimétries portant sur les préparations n°s 61, 62, 66 et 67.

Les catalyseurs étant sensibles à l'oxygène, on pouvait craindre une influence sur les décompositions de l'oxygène résiduel de l'azote "R" (de l'ordre de 10 ppm en volume). La figure 2 regroupe les deux thermogravimétries effectuées sur la préparation n° 67 sous azote "R" et sous azote "U" purifié au four à cuivre.

b) Comparaisons d'un coprécipité (Cu, Cr) aux précipités d'hydroxyde de cuivre ou de chrome :

La figure 3 regroupe les courbes de décomposition du coprécipité n° 66, d'un précipité d'hydroxyde de cuivre et d'un précipité d'hydroxyde de chrome préparés selon le même mode opératoire.

2° - Calcinations prolongées :

Nous avons procédé à deux expériences consistant en décompositions programmées comme précédemment jusqu'à 370°C, puis en suivant la masse en fonction du temps, la température étant maintenue à 370°C. Les manipulations ont été effectuées sur l'hydroxyde de chrome (figure 4) et la préparation n° 67 (figure 5), sous azote "R" à 4 l/h. Nous avons fait figurer sur la même courbe la décomposition en fonction de la température, puis en fonction du temps à température constante.

La perte de poids à 370°C constatée sur le coprécipité étant loin d'être négligeable (4,2% en poids de catalyseur proprement dit), nous avons cherché à savoir si elle correspond à un départ d'eau ou d'oxygène, les nitrates étant probablement déjà éliminés. Pour cela, nous avons utilisé un humidimètre BELL et HOWELL, en sortie d'un four à décomposition. Il a été branché après 1/2 heure de purge, destinée à éliminer l'eau provenant de la décomposition à plus basse température. Les quantités étaient calculées pour obtenir environ 150 ppm de vapeur d'eau. En fait, bien que sensible à quelques ppm, l'humidimètre est resté durant 4 heures à 370°C à une valeur proche de 10 ppm, correspondant à sa ligne de base sous gaz sec.

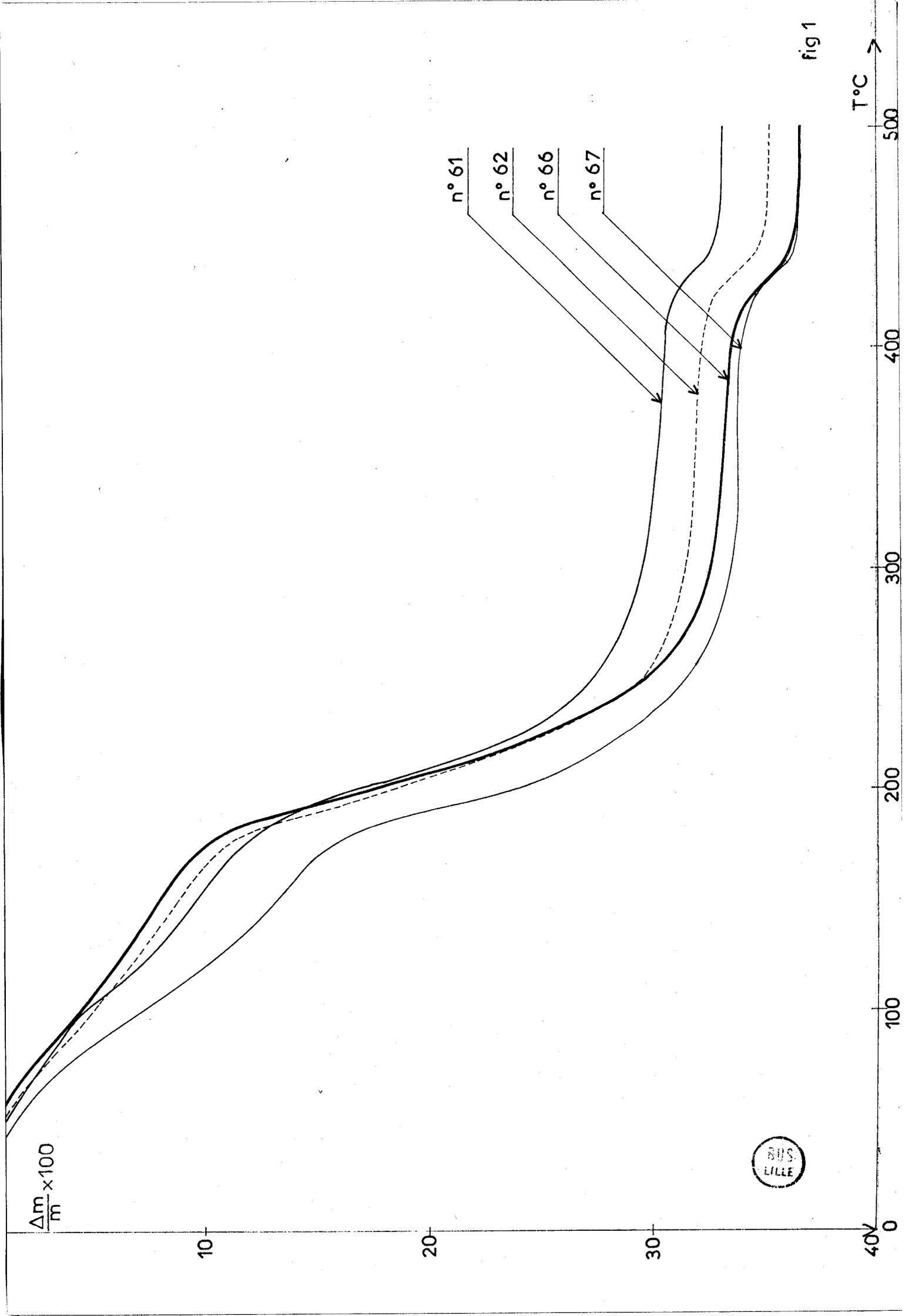
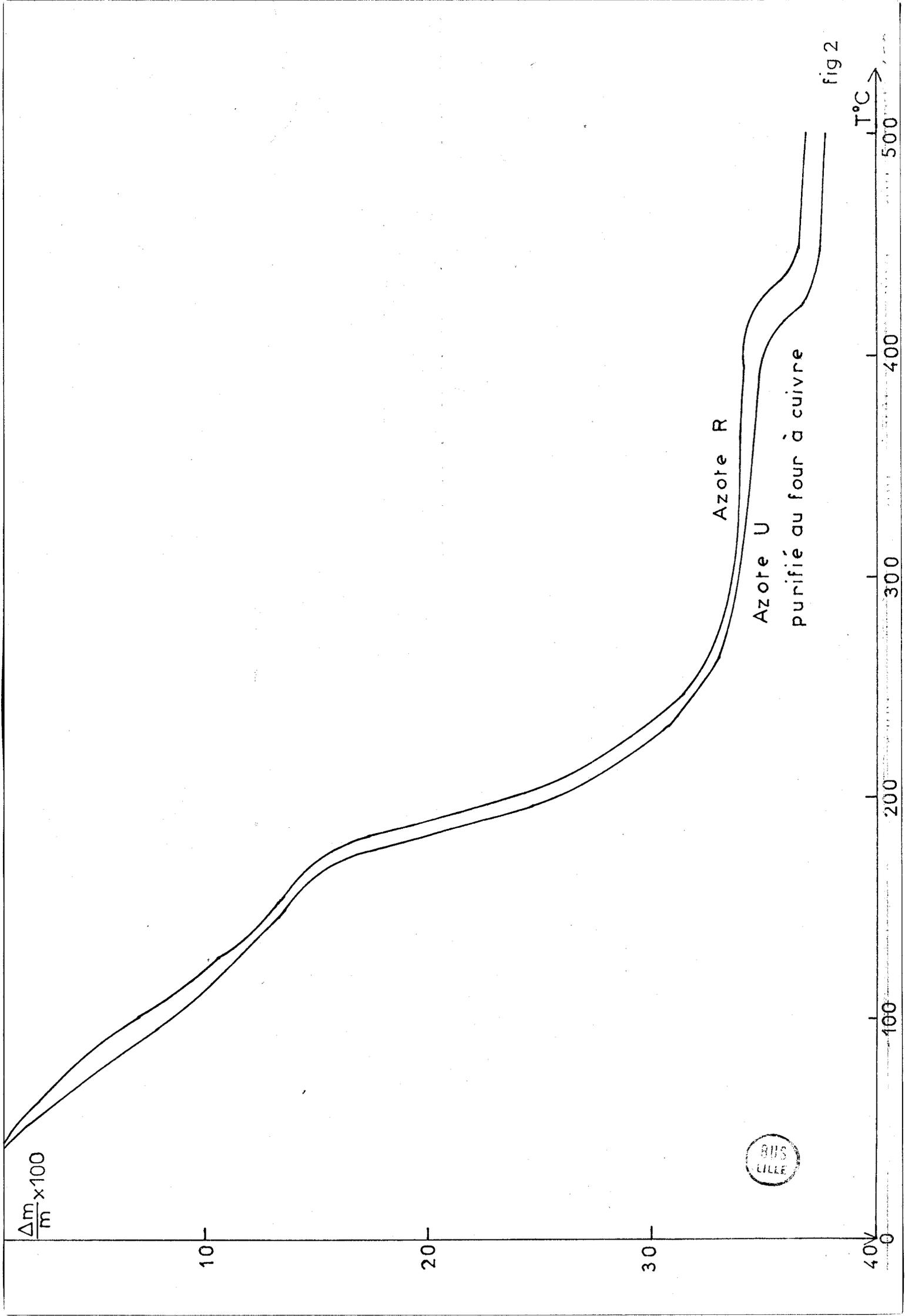


fig 1





$\frac{\Delta m}{m} \times 100$

(C) (B) (A)

10

20

30

40

- (A) Hydroxyde de chrome
- (B) Coprécipité n° 66
- (C) Hydroxyde de cuivre

fig 3

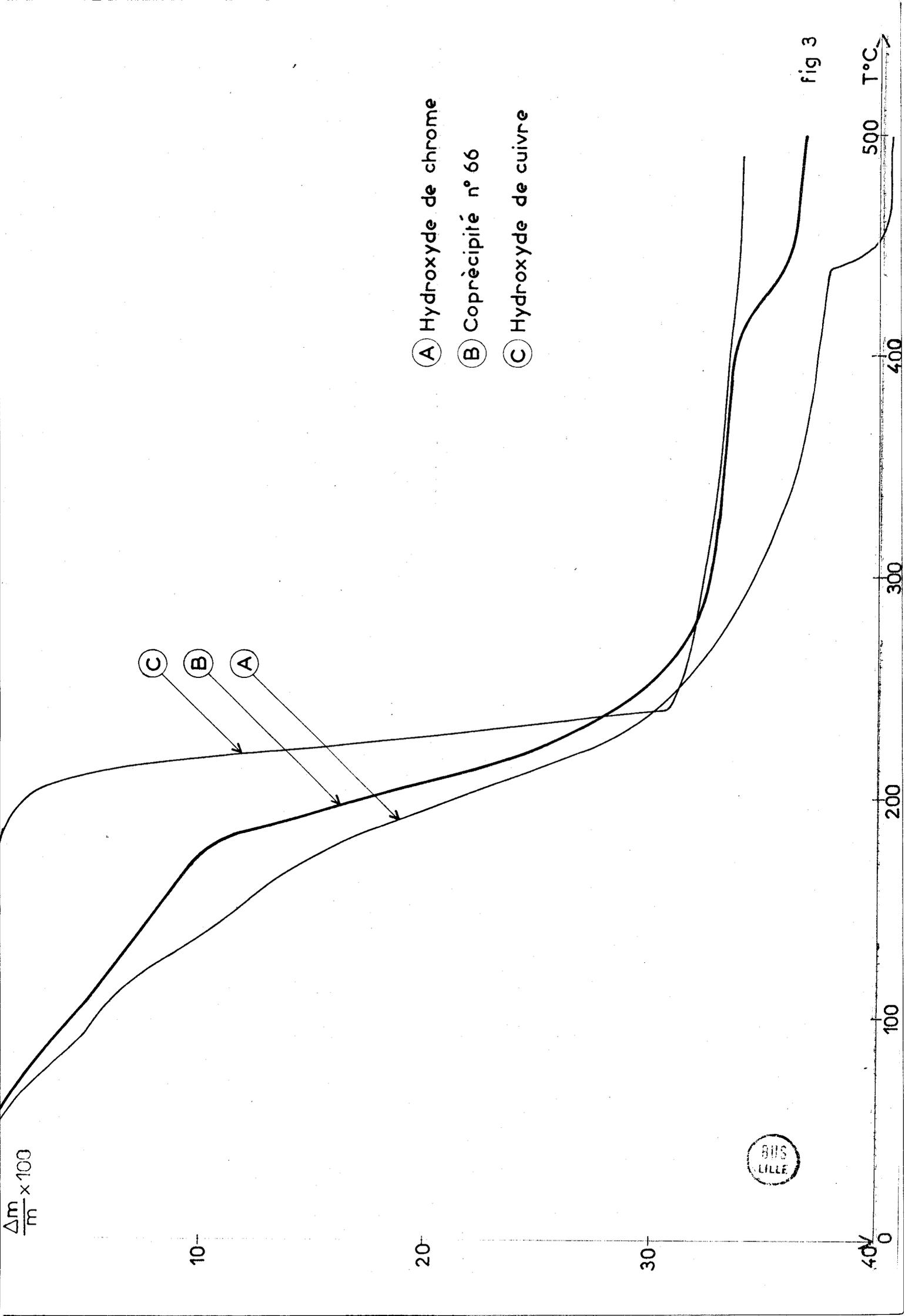
T°C

0

300

400

500



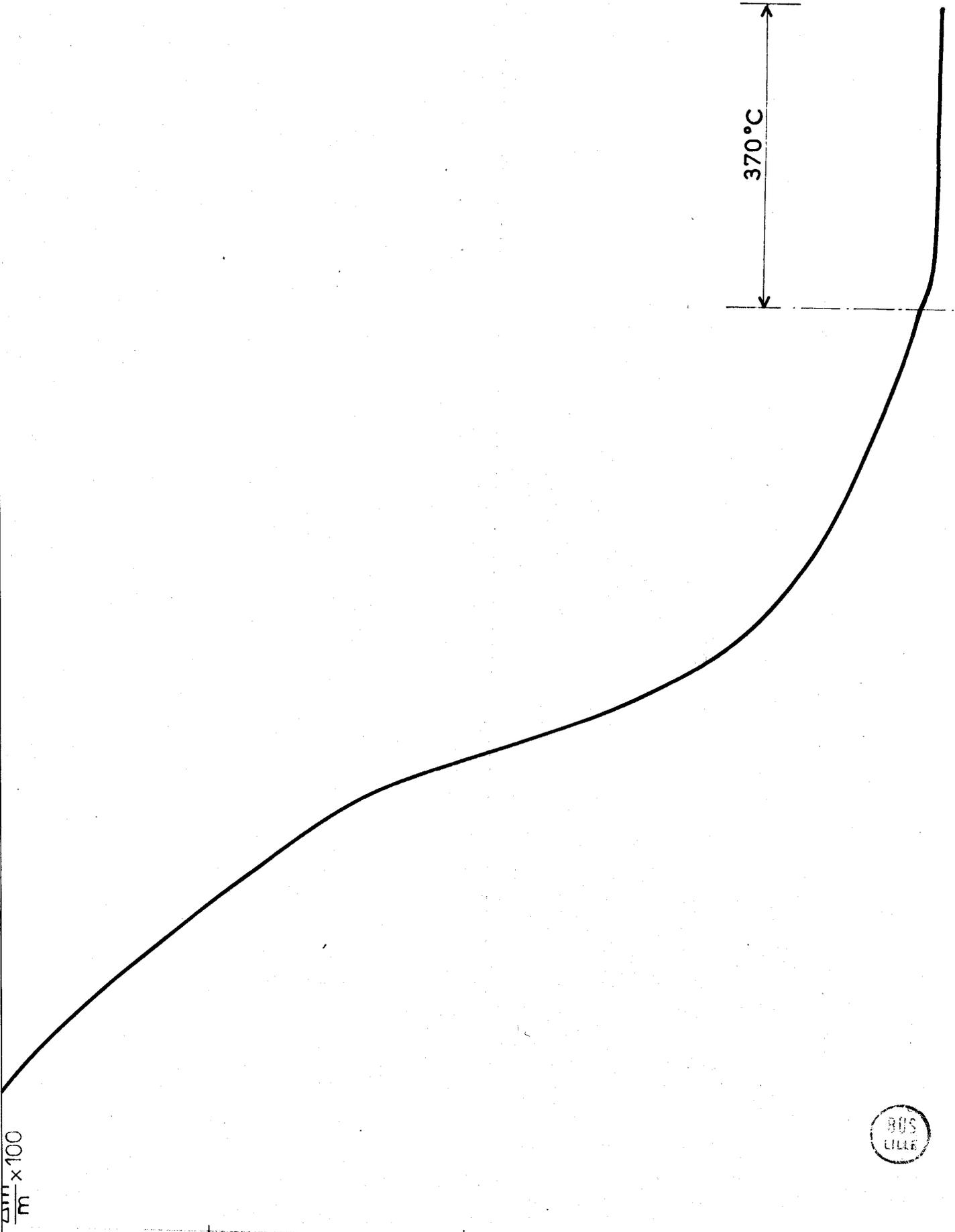
$\frac{\Delta T}{m} \times 100$

10

20

30

40



T°C

0

100

200

300

6

10

14

18

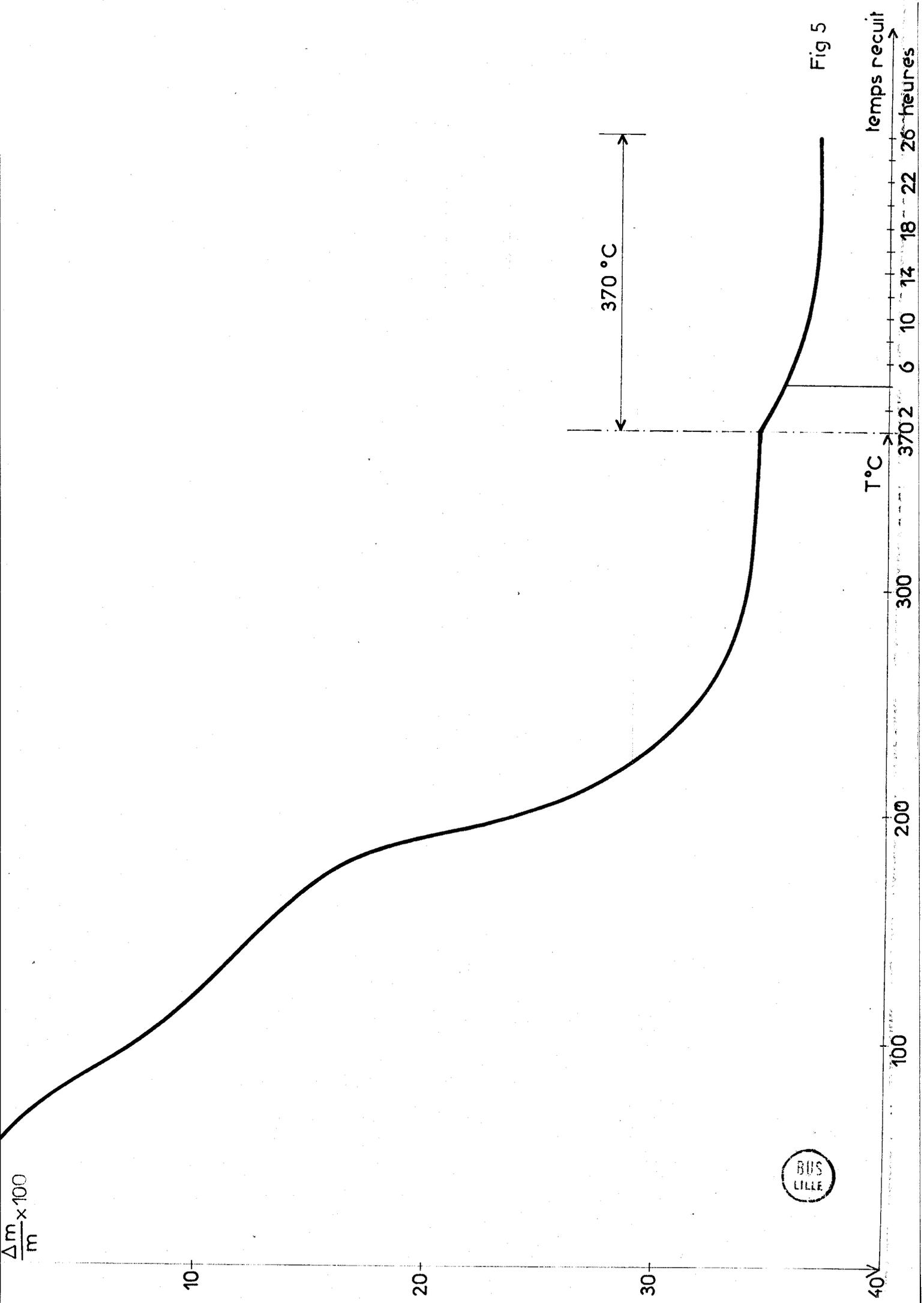
22

temps recuit

heures

Fig 4





BUS  
LILLE

Fig 5

temps recuit  
26 heures

### 3° - Comportement en réduction et oxydation des catalyseurs proprement dits :

Les catalyseurs travaillant à l'état réduit, nous avons soumis divers échantillons calcinés à 370°C à des réductions et oxydations successives sous hydrogène et oxygène purs, séparées par des stabilisations sous azote purifié. Nous ne retiendrons ici que des éléments qualitatifs :

- La réduction comme l'oxydation sous gaz purs à 120 ou 150°C sont des phénomènes extrêmement violents, ce qui se traduit par une forte exothermicité et des vitesses très élevées (4 minutes pour une réoxydation complète, 10 minutes pour l'essentiel d'une réduction). Dans les deux cas, l'échauffement dans la nacelle a été évalué à au moins 40°C.

- La réduction dans ces conditions ne donne pas de valeur stable, ni de perte de poids ayant un sens stoechiométrique net utilisable pour définir la structure.

- La réoxydation ne permet jamais de revenir au poids de départ, même en conditions dures (24 heures sous oxygène pur à 270°C). La réduction irréversible, rapportée au poids de l'échantillon, va de 0,5% pour un catalyseur préalablement calciné 20 heures sous azote, à 1% et plus pour un solide ayant subi la décomposition normale de 4 heures.

- Le catalyseur n° 67 (4 heures à 370°C sous azote), réduit à 120°C sous hydrogène pur, présente aux rayons X un diagramme de diffraction indiquant du cuivre métallique à côté de la phase X dont les raies sont affaiblies. Le même produit, après deux mois de cycles de réduction et d'oxydation à 120°C, puis 150°C et porté finalement à 210°C sous oxygène pur, donne un diagramme très proche de la phase X. Enfin, le n° 68, calciné 20 heures, réduit à 120°C et réoxydé progressivement de 20 à 270°C, présente finalement un diagramme identique à celui de la phase X.

## B - DISCUSSION -

### 1° - Reproductibilité des préparations :

- La figure 1 montre clairement une excellente reproductibilité des décompositions en fonction de la température, avec cependant des différences de taux d'hydratation de départ explicables par des variations de vitesse de précipitation et de temps de contact avec les eaux-mères, d'autant mieux que les pertes de poids globales sont trop importantes pour correspondre à des hydroxydes

simples. Les diverses préparations conduisent aux mêmes structures cristallines.

- La figure 2 permet d'étudier l'influence de l'oxygène résiduel de l'azote "R". Si l'on admet que tout cet oxygène se fixe sur le catalyseur, on calcule une différence finale de 0,6% en poids de départ. On constate effectivement un décalage de 0,8%, mais sensiblement stable, alors qu'il devrait logiquement croître avec le temps, donc la température. L'explication la plus plausible est une variation de l'hydratation de départ, le coprécipité ayant été stocké deux mois de plus avant la manipulation sous azote "U" purifié. Par contre, on peut remarquer que la perte de poids semble facilitée par l'absence d'oxygène au-delà de 300°C. Ce point sera discuté plus loin.

On peut donc constater que la pureté de l'azote "R" est largement suffisante et qu'on obtient des préparations reproductibles. Le taux d'hydratation est sensible aux conditions de précipitation qui ont été normalisées ultérieurement.

## 2° - Interprétation des courbes de décomposition :

L'hydratation de départ des coprécipités étant nettement supérieure à des valeurs stoechiométriques simples, on ne peut donner d'interprétation quantitative des courbes de décomposition. On remarquera cependant plusieurs zones en fonction de la température, interprétées à l'aide des études cristallographiques effectuées au laboratoire (12) :

- jusqu'à 170°C : perte d'eau à partir d'hydroxydes complexes contenant des nitrates,
- à partir de 170°C : décomposition des nitrates restants,
- à partir de 350°C : cristallisation progressive conduisant à la phase X,
- au-delà de 380°C : transition progressive jusqu'à  $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + \text{CuO}$  bien cristallisés vers 450-500°C.

### 3° - Comparaison des coprécipités aux hydroxydes purs :

La figure 3 permet de constater que la courbe de décomposition de l'hydroxyde de cuivre est bien distincte des deux autres et beaucoup plus brutale. La cassure observée à 170-180°C correspond à la décomposition du nitrate basique de cuivre, identifié par rayons X.

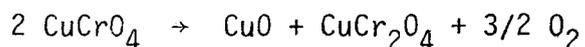
Mise à part l'accentuation de la même cassure pour le coprécipité, l'influence de l'hydroxyde de chrome est majeure sur sa décomposition. Cela s'explique par la facilité de formation de gels très hydratés à base de chrome. Il faut toutefois remarquer l'aspect qualitativement très différent des variations de masse au-delà de 400°C.

### 4° - Calcinations prolongées - Présence de chromate :

- La figure 4 permet de constater, pour l'hydroxyde de chrome, une prolongation sur 24 heures du palier observé en thermogravimétrie de 380 à 440°C, à 0,1% près.

- La figure 5 met en évidence un phénomène particulier aux coprécipités : ce qui paraissait en thermogravimétrie un palier de 330 à plus de 400°C n'est pas stable à 370°C en fonction du temps. On aboutit en 24 heures à une perte de 4,2% en poids du catalyseur proprement dit.

Bien que les décompositions en four et en balance ne soient pas exactement identiques, l'absence de dégagement d'eau constatée à l'humidimètre nous a amené à supposer que cette perte de poids correspond à la réaction :



possible sous azote à cette température. Cela est d'autant plus plausible qu'on a signalé pour des composés similaires la formation de chromates, due à la décomposition des nitrates qui crée une atmosphère très oxydante (14)(15).

Dans cette hypothèse, on aurait affaire à deux phénomènes distincts selon le produit :

- pour l'hydroxyde de chrome : présence d'une "eau de réseau", stable à 370°C, mais éliminable à 440°C ; cette hydratation est compatible avec la littérature (16) ; de plus,  $\text{CrO}_3$  est très instable dès 200°C,

- pour les coprécipités : présence de  $\text{CuCrO}_4$  réductible lentement à  $370^\circ\text{C}$  et plus rapidement au-delà de  $400^\circ\text{C}$ .

De nombreux éléments jouent en faveur de notre hypothèse :

- l'excès d'oxygène remarqué dans les dosages chimiques,
- la légère accentuation de la perte de poids après  $300^\circ\text{C}$  en thermogravimétrie sous azote purifié d'oxygène (figure 2),
- en réduction-oxydation, l'existence d'une perte de poids irréversible, plus faible avec un catalyseur calciné 20 heures,
- la réduction signalée dans la littérature (17) de  $\text{CuCrO}_4$  par chauffage à  $400^\circ\text{C}$  sous azote, en présence de chromite de cuivre.

La thermodynamique permet d'exclure, dans nos conditions opératoires, la réduction de  $\text{CuO}$  en  $\text{Cu}_2\text{O}$  et celle de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  en  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (18). La seule réaction parasite possible serait une réaction à l'état solide entre  $\text{CuO}$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pour former  $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ , mais elle ne se produit pas, même à  $500^\circ\text{C}$  (12).

En fait, la présence de chromate de cuivre a été mise en évidence depuis au laboratoire par spectroscopie infra-rouge et E.S.C.A., parfois par diffraction X, cela pour les préparations habituelles avec décomposition de 4 heures. De plus, une étude I.R. (19) a prouvé que la perte de poids au-delà de  $400^\circ\text{C}$  est associée à la disparition progressive de  $\text{CuCrO}_4$ .

#### 5° - Stabilité de la structure X - Suggestion quant à sa formation :

##### a) Stabilité :

Malgré la brutalité des réactions de réduction et d'oxydation, la structure X s'avère remarquablement stable, à l'état réduit comme à l'état oxydé.

Sans pouvoir à ce stade dire si la stabilisation est due à un effet de surface ou à une incorporation de cuivre, nous pouvons toutefois remarquer la bonne résistance de la phase X quand une partie du cuivre est cristallisée sous forme métallique ; une incorporation complète n'est donc pas nécessaire.

b) Suggestion concernant la formation de la structure X :

La grande similitude de comportement et de structure de nos catalyseurs avec ceux d'ADKINS (2)(3), préparés par décomposition d'un chromate de cuivre ammoniacal, nous incite à penser que la formation de la phase X est liée à la présence de chromate. Le seul support expérimental dont nous disposons est le fait suivant : un catalyseur préparé à partir de chlorures et non de nitrates ne conduit pas à la phase X (19).

Nous signalerons donc quelques points trouvés dans la littérature qui peuvent étayer notre supposition.

LAUBENGAYER et Mc CUNE (13), les premiers à avoir obtenu  $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ , supposent que cet oxyde est une phase métastable intermédiaire entre  $\text{CrO}(\text{OH})$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$ . Or, BURWELL (20) rappelle que la formation de  $\text{CrO}(\text{OH})$  est facilitée par la présence de traces de  $\text{Cr}(\text{VI})$  à  $200^\circ\text{C}$ .

Par ailleurs, SINHA (21)(22) indique que, dans la synthèse de chromites  $\text{MeCr}_2\text{O}_4$  par réaction à l'état solide avec l'oxyde  $\text{MeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$  doit commencer une transformation vers la forme  $\gamma$ , avant de réagir avec  $\text{MeO}$ . Or, CHARCOSSET et al. (23), dans l'étude de la synthèse de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  à partir de  $\text{CuO}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$ , prouvent en milieu oxydant (à l'air) qu'elle passe par l'intermédiaire  $\text{CuCrO}_4$ .

La phase X se forme dans des conditions très étroites de température (12). Que son mode de formation soit purement lié aux propriétés du système oxyde de chrome-oxygène-eau ou à la présence de cuivre, les ions  $\text{Cr}^{6+}$  ont un rôle à jouer. Ce point nous paraît donc plausible, et mériterait une étude plus approfondie.

C - CONCLUSION -

Cette étude préalable a permis de confirmer la reproductibilité d'un mode de préparation de catalyseurs, qui conduit à des produits de structure bien définie, probablement peu hydratés. Ces solides contiennent du chromate de cuivre, qui joue d'ailleurs peut-être un rôle dans leur formation. La phase X s'avère stable et très résistante aux traitements oxydo-réducteurs, même lorsqu'une partie du cuivre se trouve à l'état métallique. Par la suite, nous n'étudierons que des solides préparés selon le mode opératoire décrit page 4, avec une décomposition de 4 heures à  $370^\circ\text{C}$  sous azote.

C H A P I T R E III

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

## MÉTHODE D'ÉTUDE DE SURFACE

### VUE D'ENSEMBLE DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS

-0-

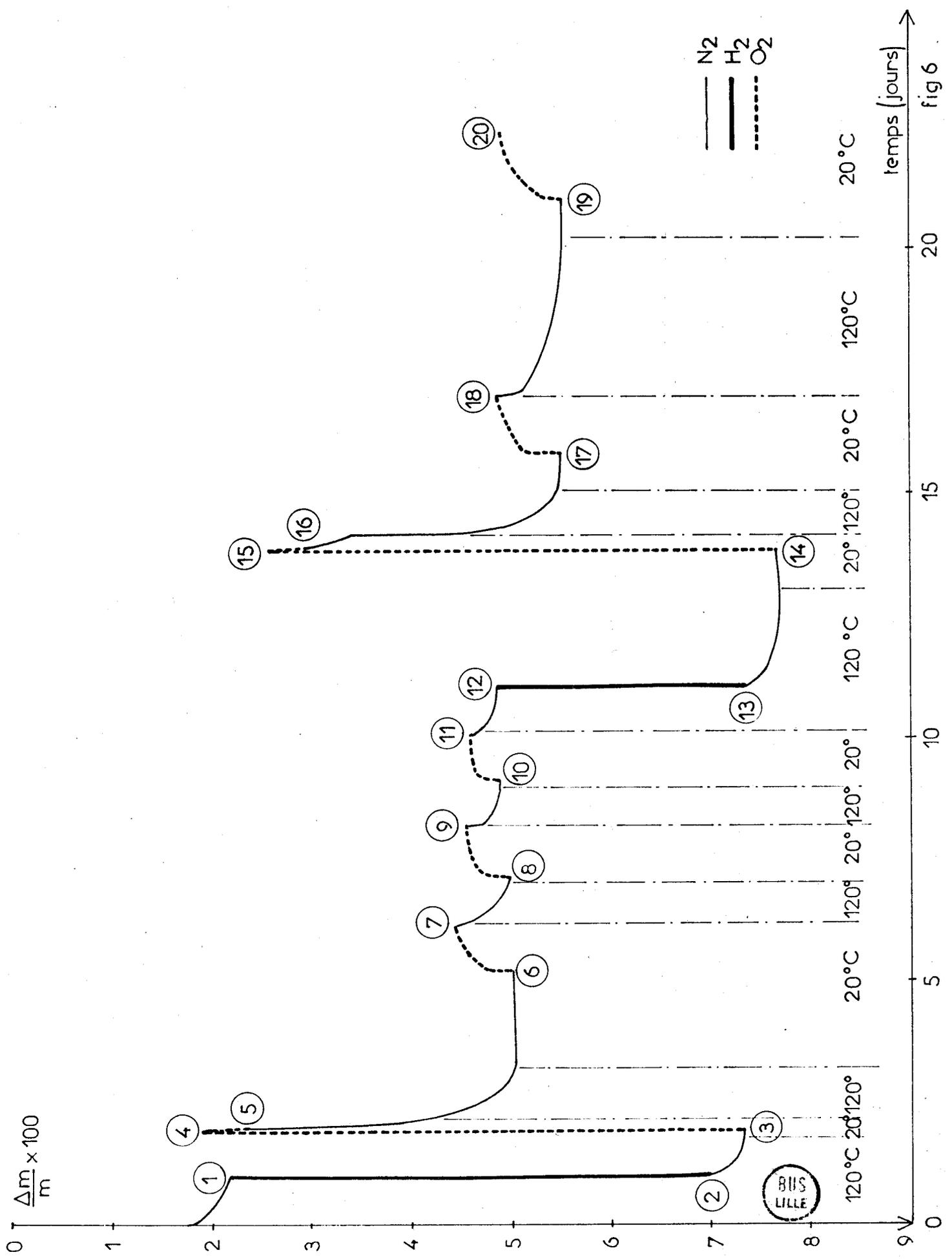
Pour approcher les propriétés chimiques de la surface catalytiquement active, nous avons appliqué la méthode suivante : un échantillon de catalyseur est soumis à des séries d'oxydation par  $O_2$  et de réduction par  $H_2$ , séparées par des désorptions sous  $N_2$ , dans diverses conditions de température et de pression. Celles-ci sont les plus douces possible, en espérant ainsi n'affecter ni l'intérieur du solide, ni son aire spécifique et donc établir une stoechiométrie de surface.

#### A - EXEMPLE DE SEQUENCE -

La figure 6 représente une expérience typique réalisée sur un échantillon de la préparation n° 87. Les gaz ont été utilisés purs au débit de 6 l/h à 120°C pour l'hydrogène et l'azote, à température ambiante pour l'oxygène.

Certaines particularités de la courbe trahissent la complexité des phénomènes. Nous allons discuter un certain nombre de faits, indiquer des hypothèses explicatives et en tirer les conséquences. Les états finals après chaque traitement sont répertoriés par des numéros sur la figure :

- Arrivée à l'état 1 : perte de poids sous azote à 120°C.  
Explication : élimination des gaz atmosphériques adsorbés ( $H_2O$  et  $CO_2$  en particulier) qui ont pu se fixer en surface avant l'expérience.



temps (jours) →

fig 6

$N_2$   
 $H_2$   
 $O_2$

BUS LILLE

- Partant de l'état 3, on a effectué une série de traitements qu'on peut reproduire à peu près quantitativement à partir de l'état 14.

L'explication logique est que les états 3 et 14 sont à peu de choses près identiques.

- La différence de masse entre les états 1 et 2, représentée en valeur absolue  $\Delta_1^2$ , est très supérieure à  $\Delta_{12}^{13}$ . Les états 1 et 12 sont donc très différents.

L'explication probable est double : en 12, les ions  $\text{Cr}^{6+}$  ont disparu, mais la différence  $\Delta_1^{12}$  est trop forte pour que ce soit suffisant. On peut donc penser que, de surcroît, la réoxydation est incomplète.

Celle-ci ayant lieu en 3-4,  $\Delta_1^3$  n'est pas une base de comparaison valable pour discuter les prises de poids sous oxygène.

- Etats 6 à 12: on observe une série d'adsorptions d'oxygène à 20°C, réversibles à 120°C sous azote. On peut remarquer que cette réversibilité n'est pas absolument parfaite.

L'explication probable est la superposition d'une oxydation très lente du réseau à une chimisorption réversible d'oxygène. Les adsorptions réversibles peuvent donner toutefois une mesure valable des seuls phénomènes de surface.

- $\Delta_3^4$  est très supérieure à  $\Delta_{12}^{14}$ , alors que les états 3 et 14 sont identiques. La désorption de l'oxygène réversible ( $\Delta_7^8$  par exemple) est très faible devant  $\Delta_4^6$ . Donc, globalement, pour aller de l'état 3 à l'état 14, états identiques, la prise d'oxygène  $\Delta_3^4$  est supérieure à son élimination apparente par l'hydrogène suivant la réaction  $\text{H}_{2\text{gaz}} + \text{O}_s \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{gaz}}$  figurée par  $\Delta_{12}^{14}$ . En fait, la réduction est supérieure à ce qu'indique  $\Delta_{12}^{14}$ . Elle est probablement faussée par de l'eau adsorbée en 14. Ceci implique qu'il y en ait également en 3, ce qui est en accord avec un départ d'eau de 4 à 5 et de 5 à 6, associé à un léger départ d'oxygène réversible.

Par conséquent, l'eau adsorbée joue un rôle considérable, il est nécessaire de connaître sa teneur.

Remarque : Des effets thermiques sont possibles sur 3-4-5 et 14-15-16 pouvant jouer sur la reproductibilité.

On voit donc la complexité des phénomènes observés ; il y a superposition de réactions :

- réduction du catalyseur et fixation d'eau,
- disparition irréversible de  $\text{Cr}^{6+}$  et réoxydation incomplète,
- désorption simultanée d'eau et d'oxygène,
- adsorption réversible d'oxygène et réoxydation lente.

Or, la thermogravimétrie, méthode globale, ne peut séparer des réactions simultanées (24). On ne peut donc pas établir de conclusion quantitative au vu de cette seule expérience.

## B - EFFETS THERMIQUES -

### 1° - Perturbations apportées :

On avait déjà signalé, au chapitre II, de fortes exothermicités de réaction. Leur importance nous a amené au montage expérimental définitif décrit plus haut qui permet de diluer les gaz réactifs. Nous avons alors pu constater les faits suivants :

- Effet thermique avec l'hydrogène : la variation de masse dépend énormément de la pression d'hydrogène et de la température. De plus, comme le montre la figure 7, on obtient deux états finals différents en conditions égales, à partir du même état initial, selon le mode opératoire : réduction à  $120^{\circ}\text{C}$  par l'hydrogène pur ou d'abord très dilué, puis pur à la même température.
- Effet thermique avec l'oxygène : on a pu remarquer, figure 6, l'importance de la prise de poids sous oxygène après réduction ; sur la base de l'aire spécifique de départ, elle correspond à une molécule d'oxygène pour  $4,14 \text{ \AA}^2$ , valeur supérieure à une

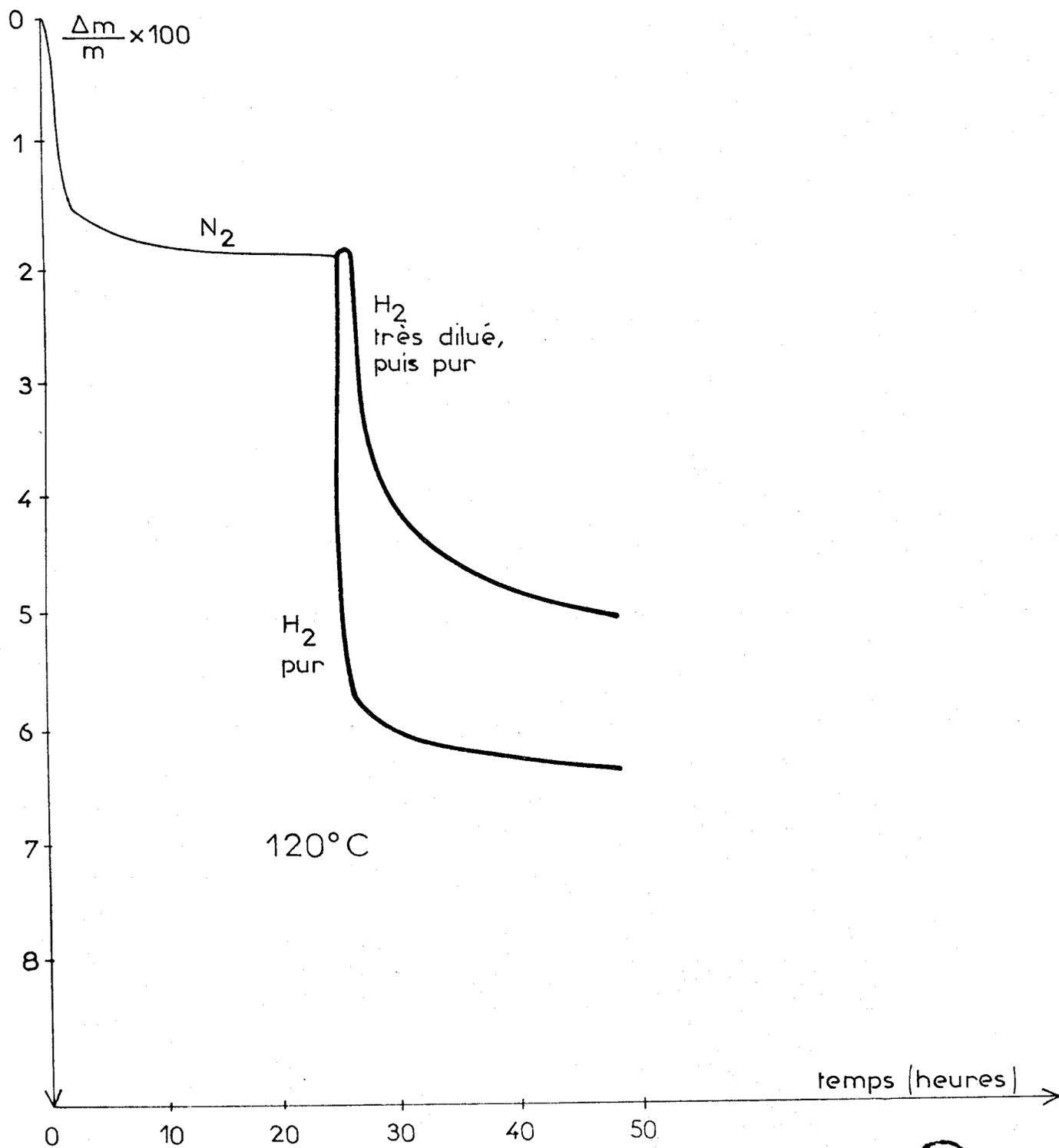


fig 7

monocouche. Là encore, une dilution de départ au 1/10 conduit à un autre état final bien que les conditions de fin de traitement soient identiques : cette prise de poids est, en effet, réduite d'un facteur 2, ce qui se rapproche davantage des phénomènes de surface.

## 2° - Elimination des perturbations :

La dilution a permis de résoudre le problème après quelques tâtonnements. Nous avons systématiquement travaillé sous un débit global de 10 l/h. Les effets thermiques ont été ramenés à des valeurs raisonnables :

- Pour l'hydrogène, par l'emploi d'un protocole systématique de réduction : à 120°C, le catalyseur dégazé est soumis 4 heures à l'hydrogène dilué à environ 58 torrs (la plus faible pression partielle mesurable avec notre appareillage), puis 1 heure à 76 torrs, 1 heure à 150 torrs, 2 heures à 380 torrs et enfin à l'hydrogène pur, donc à pression atmosphérique. On programme ensuite la température à 30°C/h jusqu'à la valeur souhaitée, atteinte après 12 heures de traitement réducteur. On maintient alors le catalyseur 12 heures sous hydrogène pur à cette température, l'ensemble du traitement étant donc étalé sur 24 heures.
- Pour l'oxygène, par l'emploi systématique à la pression partielle de 76 torrs.

## C - VUE D'ENSEMBLE DES PHENOMENES OBSERVES -

On a pu constater la complexité des phénomènes avec la figure 6. L'affinement de l'analyse, ainsi que l'élimination, dans le mêmes temps, des effets thermiques, ont nécessité toute une série d'expériences, en conditions de plus en plus douces.

Par comparaison de ces expériences, on peut surmonter les difficultés d'interprétation. C'est pourquoi elle sont réunies en annexe dans la série de tableaux I qui indiquent les détails expérimentaux pour chaque séquence. Les numéros d'expériences que nous indiquerons dans le texte correspondent à ces tableaux.

C H A P I T R E I V

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

VARIATION AVEC LA TEMPÉRATURE DE LA RÉDUCTION,  
DE L'HYDRATATION ET DE L'AIRE SPÉCIFIQUE DU CATALYSEUR RÉDUIT  
PHASE CATALYTIQUE  
-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

On a vu chapitre III que l'eau adsorbée jouait un rôle considérable. Une déshydratation totale pourrait permettre de déterminer la teneur totale en eau du solide et d'atteindre la stoechiométrie réelle de la réduction. Par ailleurs, on pourrait espérer obtenir des informations sur l'état du solide en conditions proches de la catalyse par une étude systématique des conditions de réduction.

A - MESURE DU CHROMATE - HYDRATATION -

Pour obtenir une stoechiométrie de réduction valable, il faut maîtriser le dosage de  $\text{CuCrO}_4$  et le taux d'hydratation.

1° - Dosage de  $\text{CuCrO}_4$  :

Le chromate est l'espèce thermodynamiquement la plus réductible du catalyseur. Il est donc légitime d'estimer qu'il disparaît entièrement sous hydrogène et que sa réduction irréversible empêche bien de retrouver la masse de départ. Cela conduit à envisager son dosage par réoxydation à 220 ou 270°C sous oxygène dilué.

Ce dosage nécessite l'absence d'adsorption d'oxygène dans ces conditions sur un catalyseur oxydé. L'expérience n° 2 (figure 8) vérifie ce point. La perte de poids globale par traitement à 220 et 270°C est de l'ordre de 1% ;

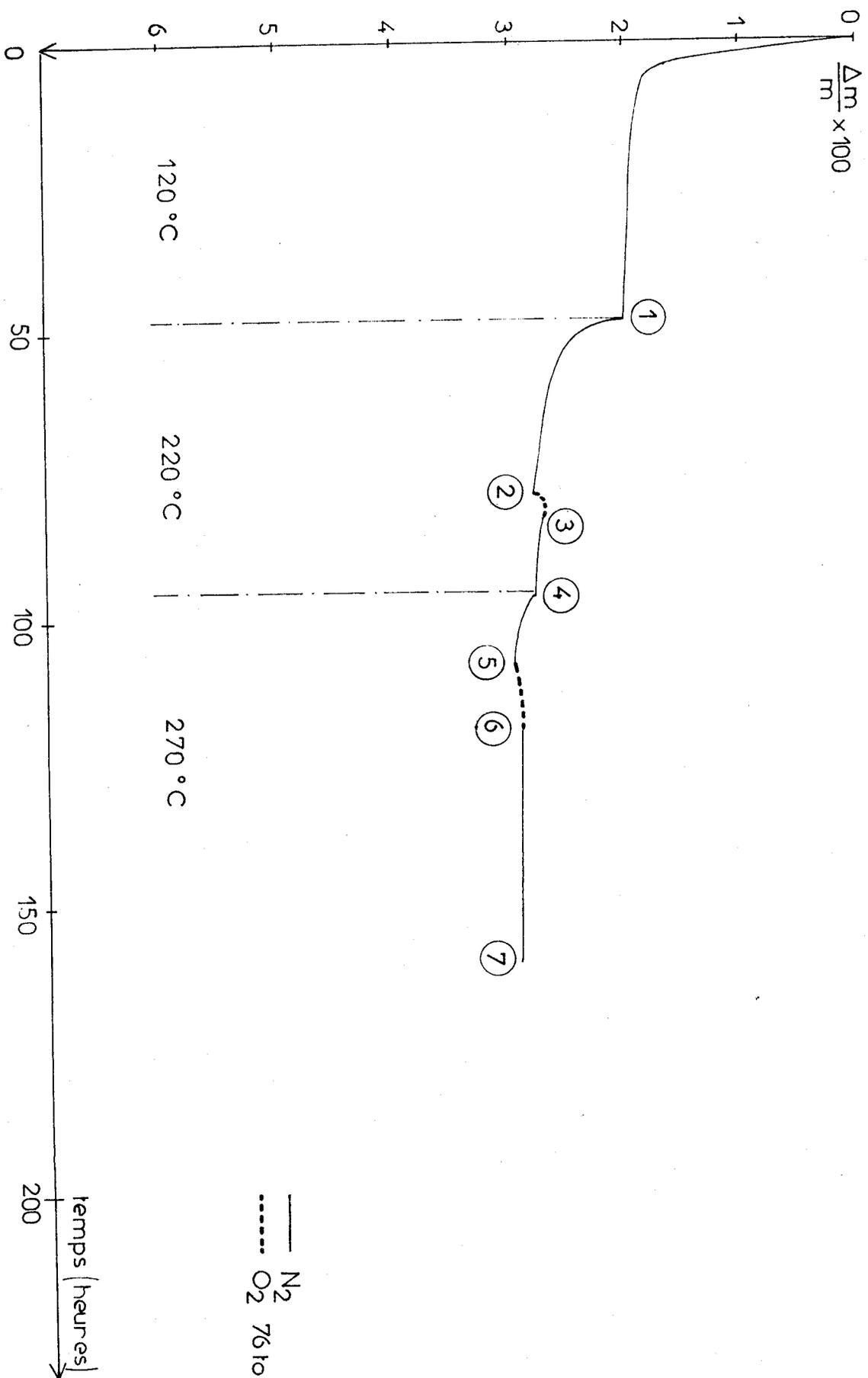


fig 8



on peut l'attribuer à la réaction  $2 \text{CuCrO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{CuCr}_2\text{O}_4 + 3/2 \text{O}_2$ . Sur le même catalyseur (n° 93), la réduction irréversible (expérience 1) conduit à une perte de poids de l'ordre de 1,2%. Les adsorptions d'oxygène à 220 et 270°C (figure 8) ont donc lieu sur un catalyseur oxydé contenant peu de chromate. On peut constater qu'elles sont faibles.

A titre d'information supplémentaire sur la réduction, nous avons procédé à une thermogravimétrie sous hydrogène pur, à une vitesse de programmation assez lente (10°C/h) pour se rapprocher au maximum de l'équilibre thermodynamique. L'échantillon de catalyseur n° 99 a été préalablement dégazé 24 heures à 120°C sous azote : la figure 9 représente la perte de masse, rapportée au catalyseur dégazé, en fonction de la température de 20 à 460°C.

La variation de masse observée sur cette figure à moins de 100°C jusqu'à la rupture de pente est attribuable au départ d'oxygène correspondant à  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ . On obtient 1,3% en poids du catalyseur dégazé.

Pour la même préparation (n° 99) des réoxydations à 220 et 270°C (expériences n°s 3,4,5) ont permis d'évaluer ce poids d'oxygène à 1,2% du catalyseur dégazé, après correction de la faible adsorption d'oxygène observée figure 8. On obtient donc un bon accord entre les deux méthodes.

La valeur de 1,3% équivaut à un excès molaire d'oxygène de 5% par rapport à un composé stoechiométrique contenant uniquement les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ , valeur cohérente avec l'ordre de grandeur signalé au chapitre II.

En d'autres termes, 8,5% des atomes de chrome sont à l'état d'oxydation VI dans le produit de départ. Cela explique que  $\text{CuCrO}_4$  diffracte les rayons X pour certaines préparations.

La qualité du dosage de  $\text{Cr}^{6+}$  étant confirmée, sa présence ne constitue plus une gêne pour la mesure de la stoechiométrie de réduction.

## 2° - Hydratation :

### a) Hydratation de départ :

La perte de poids sous azote à 220 et 270°C (figure 8) a été expliquée par la réduction du chromate, mais pouvait évoquer aussi un départ d'eau. Pour obtenir des stoechiométries réelles de réduction, il nous faut justifier l'hypothèse suivante : le catalyseur ne contient plus d'eau après 24 heures sous azote à 120°C.

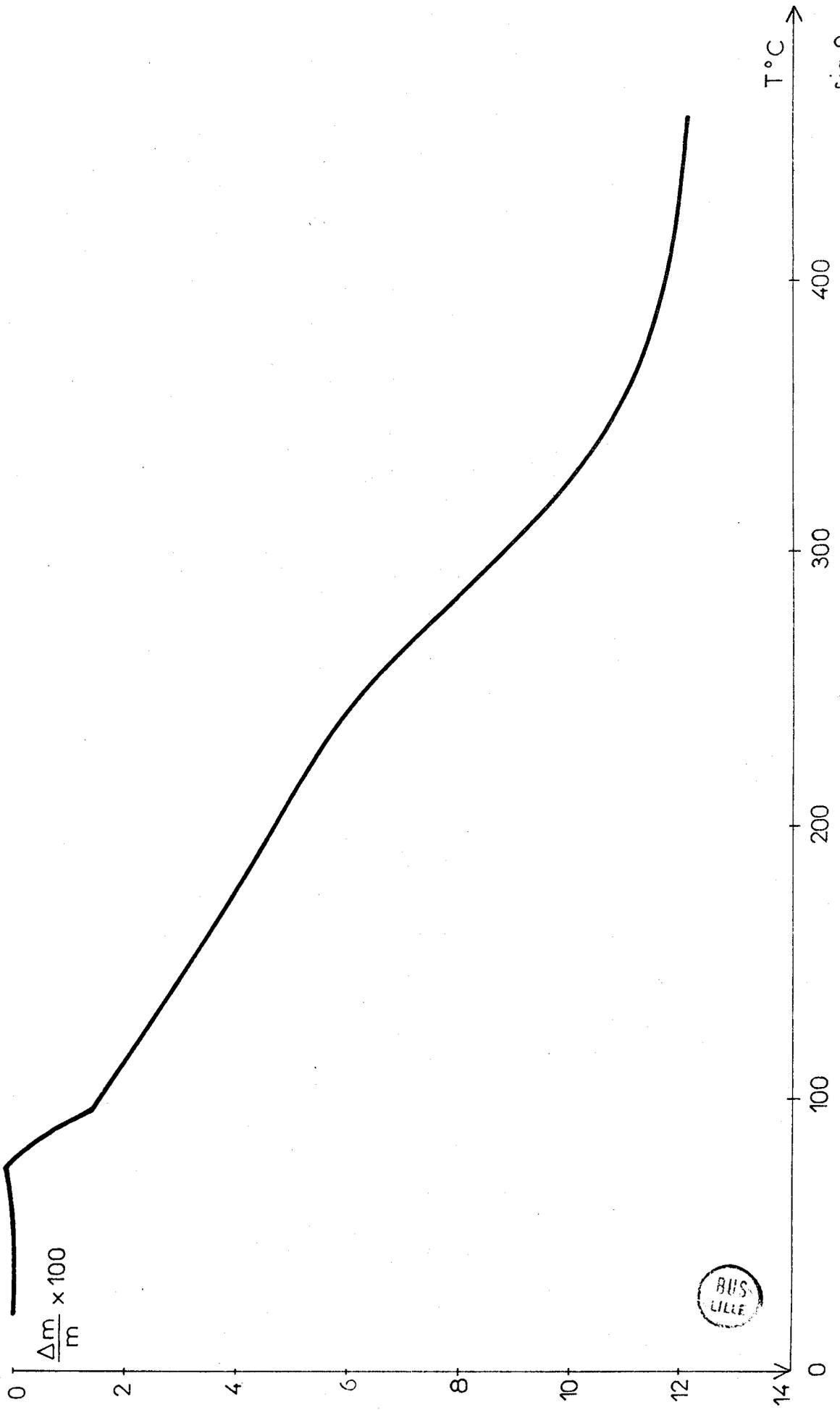


Fig 9

Pour cela, nous disposons d'un argument bibliographique : un hydroxyde de chrome, avec une préparation proche de la nôtre, ne forme pas de composé hydraté au-delà de 300°C s'il contient du magnésium (16).  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pouvant former un spinelle avec  $\text{CuO}$  comme avec  $\text{MgO}$ , on peut supposer un effet du même type.

Nous disposons aussi de plusieurs arguments expérimentaux :

- Le bon accord entre la mesure de  $\text{CuCrO}_4$  par réduction-réoxydation à 270°C et par thermogravimétrie réductrice. S'il y avait de l'eau de réseau, un cycle réduction-réoxydation, en la libérant, majorerait la perte de poids irréversible. Ce n'est pas le cas.
- Les infra-rouges confirment une très forte diminution du signal de l'eau par évacuation sous azote à 120°C (19).
- Enfin, et surtout, la sensibilité de la R.M.N. est d'environ  $10^{18}$  spins/g catalyseur et un signal d'eau faiblement liée disparaît en quelques heures à 120°C sous gaz inerte (25). Cela correspond à moins de 3  $\mu\text{g}$  d' $\text{OH}^-$  pour une prise d'essai de 100 mg.

Nous considérerons donc que les catalyseurs de départ, après 24 heures sous azote à 120°C, sont rigoureusement exempts d'eau.

b) Déshydratation après réduction :

La déshydratation complète peut être atteinte à 300°C sous azote (10)(25), sans risque de réduction supplémentaire (18). Nous avons fixé arbitrairement sa durée à 20 heures. Par la suite, l'expérience n° 13 a confirmé qu'elle était suffisante pour une mesure correcte de l'eau adsorbée, l'erreur sur cette mesure étant de 3,2% par rapport à une déshydratation de 39 heures.

## B - REDUCTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -

La figure 10 regroupe les expériences n°s 6, 7, 8, 9, 10 et 11 (respectivement 10 A', 10 A, B, C, D, E). La représentation est légèrement schématisée, les fluctuations du dégazage préalable, de l'ordre de 0,1% en poids de prise d'essai, étant négligées pour plus de netteté. Le pointillé en bas de la figure correspond à la réduction théorique totale du cuivre.

### 1° - Réductions à température $\leq 210^\circ\text{C}$ :

On constate l'excellent accord, aux erreurs expérimentales près, des taux de réduction, y compris pour la réduction brutale sous hydrogène pur à  $120^\circ\text{C}$  (expérience n° 6). La perte de poids finale la plus grande correspond à la réduction à  $180^\circ\text{C}$ , mais cela reste dans le domaine d'erreur, la réduction à  $210^\circ\text{C}$  conduisant à une valeur plus faible.

La réduction, calculée sur la base de l'expérience n° 13 (déshydratation de 39 heures), s'avère incomplète. 74% de l'oxygène correspondant à  $\text{Cu}^{2+}$  sont éliminés, correction faite de la réduction du chromate. Il y a donc obligatoirement présence de cuivre métallique, la stoechiométrie de réduction en  $\text{Cu}^+$  étant dépassée.

Les possibilités extrêmes sont, par rapport au cuivre total,

- $\text{Cu}^{2+}$  : 26% en moles ;  $\text{Cu}^0$  : 74%, pas de  $\text{Cu}^+$
- $\text{Cu}^+$  : 52% en moles ;  $\text{Cu}^0$  : 48%, pas de  $\text{Cu}^{2+}$

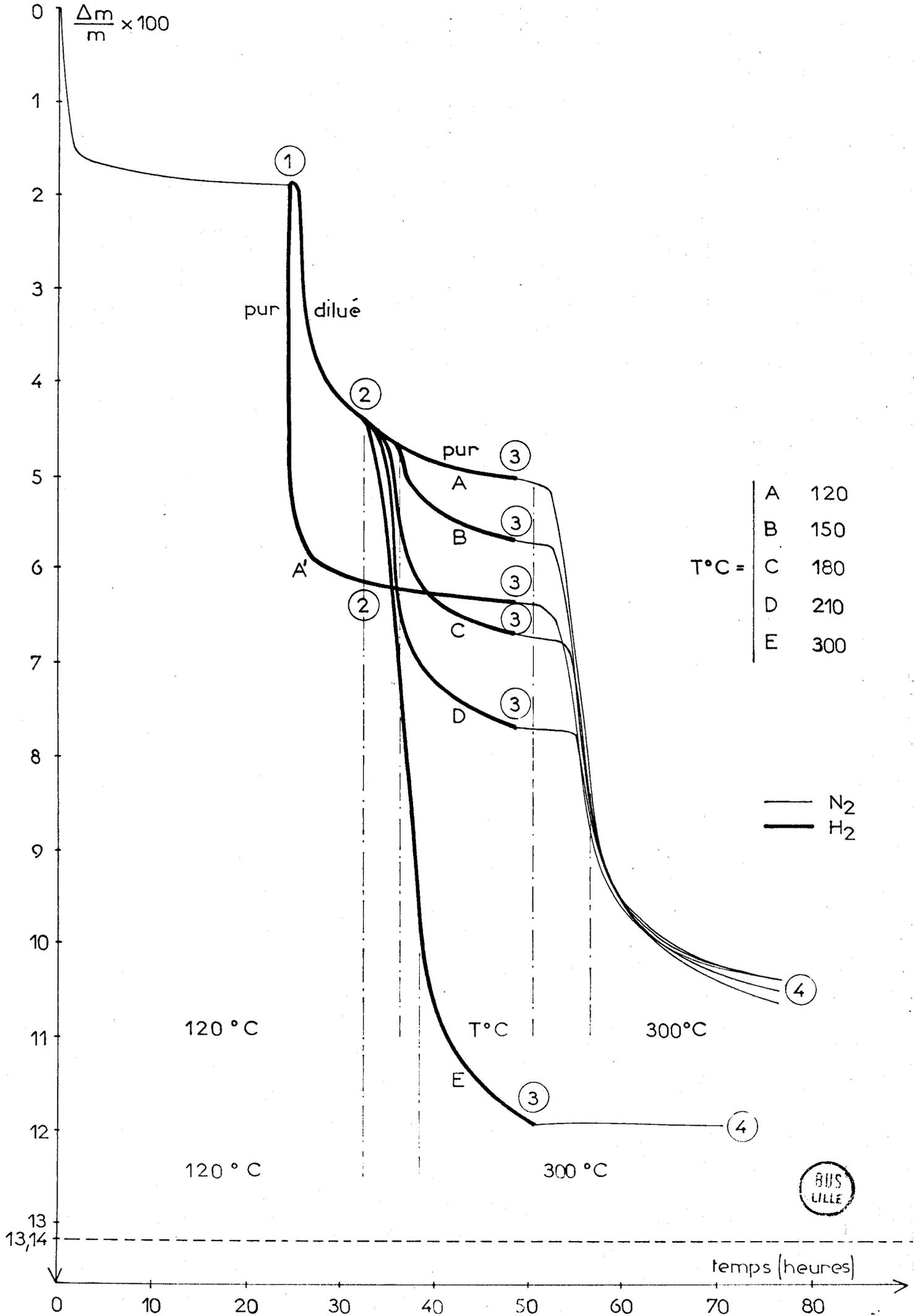
Toutes les répartitions intermédiaires paraissant possibles à ce stade.

### 2° - Réduction à $300^\circ\text{C}$ :

88% de l'oxygène correspondant au cuivre sont éliminés. Vu l'allure de la courbe, on peut considérer qu'avec plus de temps la réduction complète aurait été atteinte. Telle que nous l'avons obtenue, la stoechiométrie de réduction conduit aux possibilités extrêmes :

- $\text{Cu}^{2+}$  : 12% en moles ;  $\text{Cu}^0$  : 88%, pas de  $\text{Cu}^+$
- $\text{Cu}^+$  : 24% en moles ;  $\text{Cu}^0$  : 76%, pas de  $\text{Cu}^{2+}$

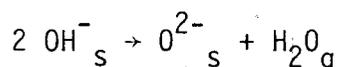
Toutes les répartitions intermédiaires restant possibles.



### C - TAUX D'HYDRATATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -

Nous avons représenté, figure 11, l'hydratation en fonction de la température de traitement sous hydrogène, pour les expériences n<sup>os</sup> 6 à 11 (figure 12). Le calcul a été effectué par mesure de la déshydratation entre la fin de la réduction (état 3) et la fin du traitement à 300°C (état 4).

Le nombre d'ions-g OH<sup>-</sup> a été rapporté à 1g de catalyseur dégazé, en considérant que la désorption d'eau a lieu selon la réaction :



On constate que le taux d'hydratation, pour les réductions contrôlées, décroît linéairement avec la température jusqu'à s'annuler à 300°C. Les réductions à température  $\leq 210^\circ\text{C}$  ayant la même stoechiométrie, cela conduit à penser qu'elles ont lieu assez rapidement à 120°C (moins de 12 heures de traitement), l'hydrogène ne servant plus ensuite qu'à évacuer l'eau dont la désorption est fixée par la température.

La réduction brutale à 120°C conduit à une hydratation équivalente à 12 heures de traitement contrôlé à environ 170°C. L'échauffement durant approximativement moins de 20 minutes porte probablement la température à plus de 170°C sans atteindre une valeur très supérieure à 210°C, si l'on en juge par la réduction finale.

Sur la base de l'aire spécifique de départ, la déshydratation conduit au départ d'une molécule d'eau pour une surface allant de 2,1 à 4 Å<sup>2</sup>, soit manifestement plus d'une monocouche. Cela nous a amené à vérifier la stabilité de l'aire spécifique au cours de la réduction.

### D - AIRE SPECIFIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE -

#### 1° - Mesure :

La manipulation a été effectuée dans une thermobalance analogue à la nôtre, mais permettant en outre la mesure d'aire spécifique par adsorption d'argon selon la méthode B.E.T.. Ce montage ne permet pas de diluer les gaz ; la difficulté a été tournée en remarquant, à l'aide de la thermogravimétrie réductrice (figure 9), qu'on peut contrôler la réduction à moins de 100°C.

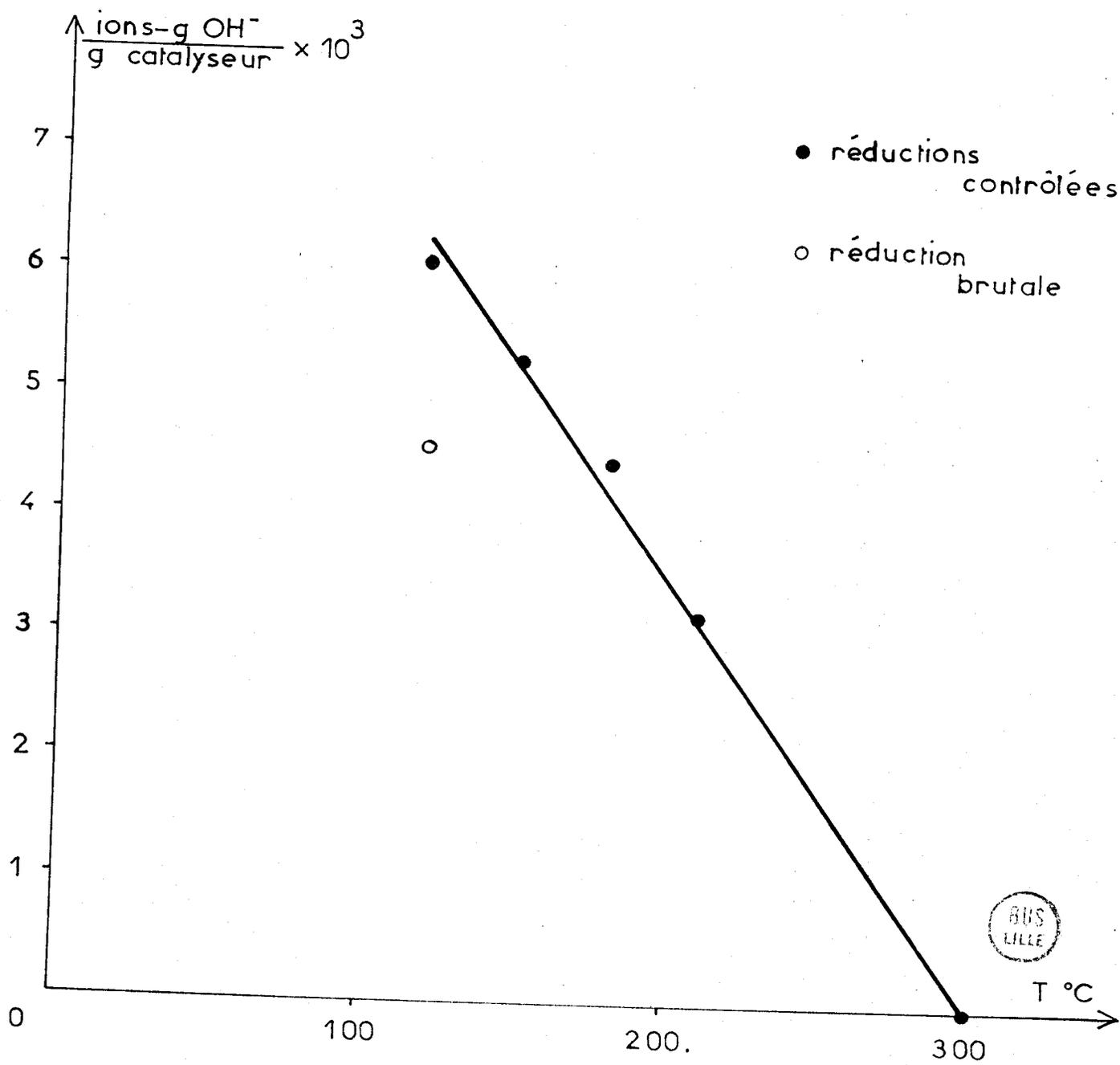


fig 11

Donc, après une réduction douce (3 heures à 90°C), un échantillon du catalyseur n° 99 a été soumis à des traitements de 13 heures sous hydrogène à différentes températures, jusqu'à 210°C, puis à 58 heures de déshydratation à 300°C sous azote. Après chaque traitement, le catalyseur a été stabilisé sous vide à la même température, l'aire spécifique mesurée, puis le gaz réintroduit. Il n'y a eu aucun contact avec l'air. Les résultats sont les suivants :

Conditions	Catalyseur	H <sub>2</sub> 120°C	H <sub>2</sub> 150°C	H <sub>2</sub> 180°C	H <sub>2</sub> 210°C	N <sub>2</sub> 300°C
Aire spécifique m <sup>2</sup> /g	37,9	50,1	50,4	58,4	63,6	66,6

Ces valeurs sont représentées figure 12 en fonction de la température ; on a vu en effet que la réduction est sans doute achevée dès 12 heures de traitement à 120°C sous hydrogène, les autres traitements équivalant à une désorption thermique d'eau. L'aire spécifique de départ est rappelée par une ligne pointillée.

## 2° - Discussion :

### a) Effet de la température :

On voit que la déshydratation d'un catalyseur réduit conduit à des aires spécifiques croissantes. Que la réduction proprement dite conduise à une aire supérieure n'est pas étonnant. Par contre, on pouvait s'attendre à une diminution de l'aire spécifique avec la température par simple frittage, du cuivre métallique en particulier.

Deux explications sont possibles :

- Vu l'importance de l'hydratation après réduction à 120°C, un éclatement des grains peut avoir lieu lors du départ d'eau.
- On peut aussi envisager la formation de micropores au cours de la réduction, analogue à celle observée par réduction d'un chromite de cobalt (26). La déshydratation libérerait progressivement ces pores.

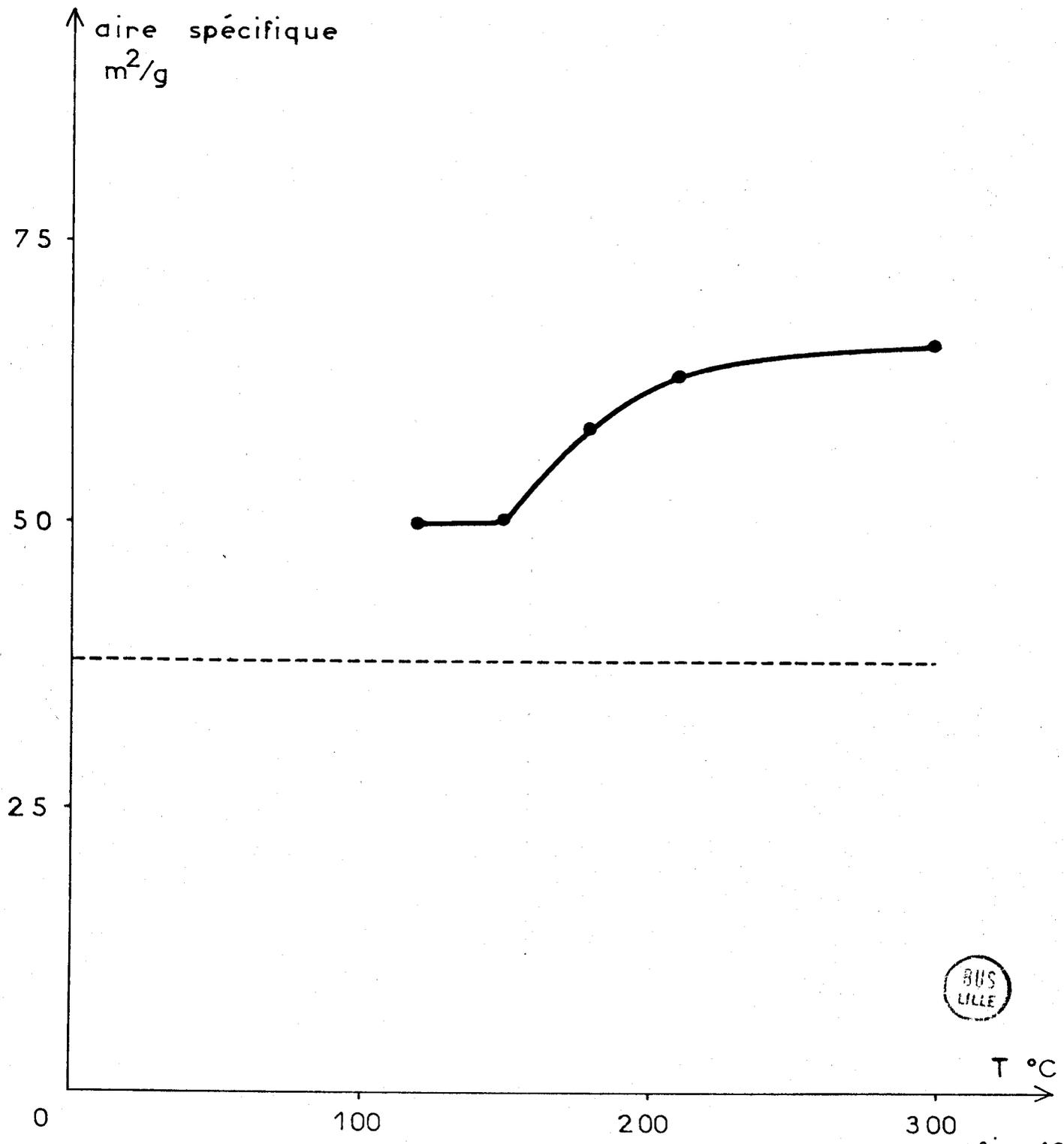


fig 12

b) Taux d'hydratation de surface :

Les traitements étant très analogues, on peut estimer que l'aire spécifique mesurée ci-dessus est très proche de celle des états 3 et 4 des expériences n<sup>os</sup> 7, 8, 9 et 10.

Bien qu'on ait signalé la coexistence d'ions  $\text{OH}^-$  et d'eau moléculaire sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$  (27), l'eau est probablement, dans nos catalyseurs, adsorbée sous forme  $\text{OH}^-$  ; en effet, ces ions ont été observés par E.S.C.A. (28) et le pic du proton observé par R.M.N. est très analogue à celui de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  (25).

Pour les divers taux d'hydratation, rapportés à l'aire spécifique correspondante, on obtient une surface occupée par ion  $\text{OH}^-$  allant de 1,38 à 3,31 Å<sup>2</sup>. La monocouche est donc très largement dépassée, surtout du fait que la présence de grains de cuivre métallique n'est pas du tout prise en compte dans le calcul.

On peut remarquer ici qu'un gramme de catalyseur dégazé contient  $6,35 \times 10^{-3}$  ions-g  $\text{Cr}^{3+}$ . Le taux d'hydratation varie de 6,1 à  $3,2 \times 10^{-3}$  ions-g  $\text{OH}^-$  par gramme de catalyseur entre 120 et 210°C, soit de 0,96 à 0,5  $\text{OH}^-/\text{Cr}^{3+}$  si on considère une répartition homogène des ions  $\text{OH}^-$  dans l'ensemble du réseau.

E - STABILITE DE LA STRUCTURE -

On a pu remarquer, sur la figure 9, une cassure dans la vitesse de perte de poids vers 240°C. Or, le taux d'hydratation varie linéairement avec la température de 120 à 300°C (figure 11). Cela nous amène à interpréter cette cassure à 240°C comme l'apparition d'une réduction supplémentaire, susceptible de détruire la structure. En effet, un cliché de diffraction de rayons X effectué après la thermogravimétrie réductrice (19) indique les deux phases  $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$  et cuivre métallique. Cela ne constitue pas une preuve, la transformation de phase pouvant avoir lieu entre 240 et 460°C. Mais la brusque disparité des taux de réduction entre 210 et 300°C (expériences 10 et 11, figure 10 D et E) confirme que cette cassure est un point singulier.

Ce fait est à rapprocher d'un élément bibliographique; lors de la réduction de  $\text{CuO}$  supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3^\gamma$ , VOGÉ et ATKINS (29) ont constaté le phénomène suivant à 125°C : une partie du cuivre seulement est réductible par

l'hydrogène. Pour arriver à réduction complète, il a fallu monter la température jusqu'à 200°C. Ces auteurs attribuent cela à la combinaison de CuO avec le support, formant un spinelle  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

Nous pouvons donc conclure à l'existence de deux espèces d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans le catalyseur de départ : une partie très facilement réductible et une autre intervenant dans la structure  $\gamma$ . Cette incorporation à la phase X justifie la nécessité, pour réduire cette seconde espèce, de passer vers 240°C une barrière énergétique liée aux énergies de réseau.

#### F - FORME DU CATALYSEUR REDUIT -

Nous avons prouvé que la réduction conduit obligatoirement à du cuivre métallique. Les rayons X (12) l'ont mis en évidence pour une réduction brutale. Nous avons aussi prouvé que la phase est stabilisée par incorporation de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Aucune des techniques utilisées dans notre laboratoire n'a permis d'identifier du  $\text{Cu}^+$ , sauf l'E.S.C.A. (28) à 150°C. Compte tenu des conditions opératoires employées dans ce cas, nous interprétons la présence de  $\text{Cu}^+$  comme un intermédiaire cinétique de la réduction de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$ . Cela est confirmé par le fait que le  $\text{Cu}^+$  n'est plus observable pour des réductions à 180 et 200°C, puisque nous avons prouvé l'équivalence des réductions de 120 à 210°C avec les durées totales de 24 heures que nous utilisons en gravimétrie.

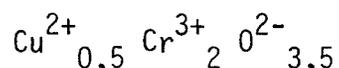
BORESKOV (30), dans l'étude de la réduction par l'hydrogène à 210°C de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  pur, aboutit aux conclusions suivantes : formation d'une phase hydratée évoquant  $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ , l'essentiel du cuivre étant réduit en  $\text{Cu}^0$  et  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Mais il signale que l'oxygène de l'air perturbe les analyses chimiques. De plus, l'E.S.C.A. (28) permet d'interpréter la réduction d'un chromite pur comme la transformation directe de  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{Cu}^0$ .

Enfin, s'il existait deux espèces réduites du cuivre, leurs proportions varieraient considérablement sur une gamme de température aussi large de traitement sous hydrogène (120 à 210°C), entraînant une variation de la masse.

Il est donc clair qu'il existe une seule espèce réduite du cuivre : l'état métallique. Elle peut provenir soit du CuO existant à l'état oxydé de

départ, soit peut-être de la phase  $\gamma$ , mais elle est en tout cas, jusqu'à 240°C, quantitativement indépendante de la température de réduction ; 26% du cuivre sont sous la forme  $\text{Cu}^{2+}$ , 74% sous la forme  $\text{Cu}^0$ .

Nous savons que le catalyseur réduit contient un  $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$  très hydraté stabilisé par incorporation de  $\text{Cu}^{2+}$  et une phase qui doit être considérée comme du cuivre métallique. Cela nous permet de faire une première estimation de la composition de la phase  $\gamma$  à l'état réduit, cela sans tenir compte des  $\text{OH}^-$  pour obtenir une stoechiométrie approximative. On obtient :



Il est maintenant possible d'interpréter numériquement une grande partie des expériences décrites dans les tableaux I. La série de tableaux II, qu'on trouvera en annexe, résume, à chaque fois que le calcul est possible, les quantités des espèces possibles  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et éventuellement  $\text{Cu}^+$ . Ces quantités sont indiquées en pourcentages de la masse du catalyseur dégazé. On y signale aussi les états pour lesquels on dispose d'une mesure d'aire spécifique ou métallique.

--0000000--

C H A P I T R E V

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

## MESURE DE L'AIRE MÉTALLIQUE - DIVISION DU CUIVRE

-0-

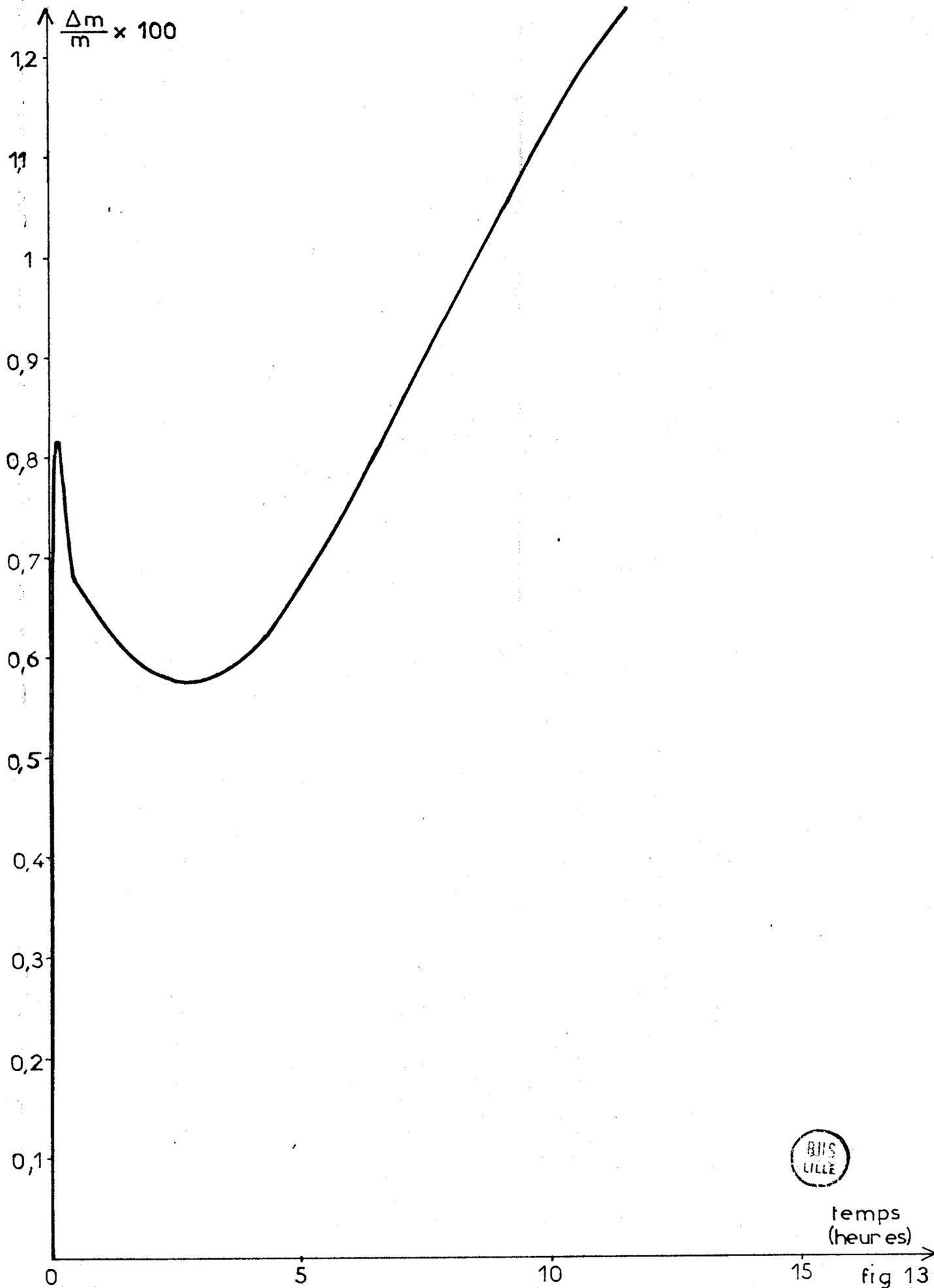
La présence de cuivre métallique étant établie, elle implique un risque au niveau des séquences d'étude du catalyseur : on peut passer de façon continue de la chimisorption à l'oxydation, avec formation d'une nouvelle phase  $\text{Cu}_2\text{O}$  (31)(32)(33).

La mesure de l'aire métallique de catalyseurs au cuivre est donc délicate. La décomposition du protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  a été appliquée à température ambiante (34) ou inférieure à  $60^\circ\text{C}$  (35) pour résoudre ce problème avec différentes techniques. Une méthode employant elle aussi l'adsorption d'oxygène provenant de la décomposition de  $\text{N}_2\text{O}$ , mais à  $90^\circ\text{C}$ , a été mise au point par SCHOLTEN et KONVALINKA (36) et semble efficace sur de nombreux supports. Le  $\text{N}_2\text{O}$  ne s'adsorbant pas sur un  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$  hydraté (37), on pouvait en espérer des résultats intéressants sur nos catalyseurs.

### A - RESULTATS -

#### 1° - Problème lié à l'hydratation :

La figure 13 représente, rapportée au poids du catalyseur n° 99 dégazé, l'action de  $\text{N}_2\text{O}$  sur le solide réduit doucement à  $150^\circ\text{C}$ . Le mode opératoire est celui défini par SCHOLTEN et KONVALINKA (36) : pression partielle 200 torrs,  $90^\circ\text{C}$ . On ne peut que constater la complexité du phénomène : adsorption de  $\text{N}_2\text{O}$ , mais en même temps désorption d'eau. Cet effet n'a pu être éliminé que par déshydratation à  $300^\circ\text{C}$  sous azote.



BHS  
LILLE

temps  
(heures)

fig 13

## 2° - Problème du choix de la température :

Nous avons appliqué la même méthode à un échantillon du catalyseur n° 99, réduit à 150°C, puis déshydraté à 300°C. Les conditions sont les mêmes,  $N_2O$  200 torrs à 90°C. Comme on le voit figure 14, il n'y a aucun palier, ni rupture de pente. Il n'y a aucune discontinuité observable entre l'adsorption d'oxygène et l'oxydation au-delà d'une monocouche. La mesure de l'aire métallique est donc impossible à 90°C, mais nous allons montrer dans le paragraphe suivant qu'à 50°C la procédure utilisée est valable.

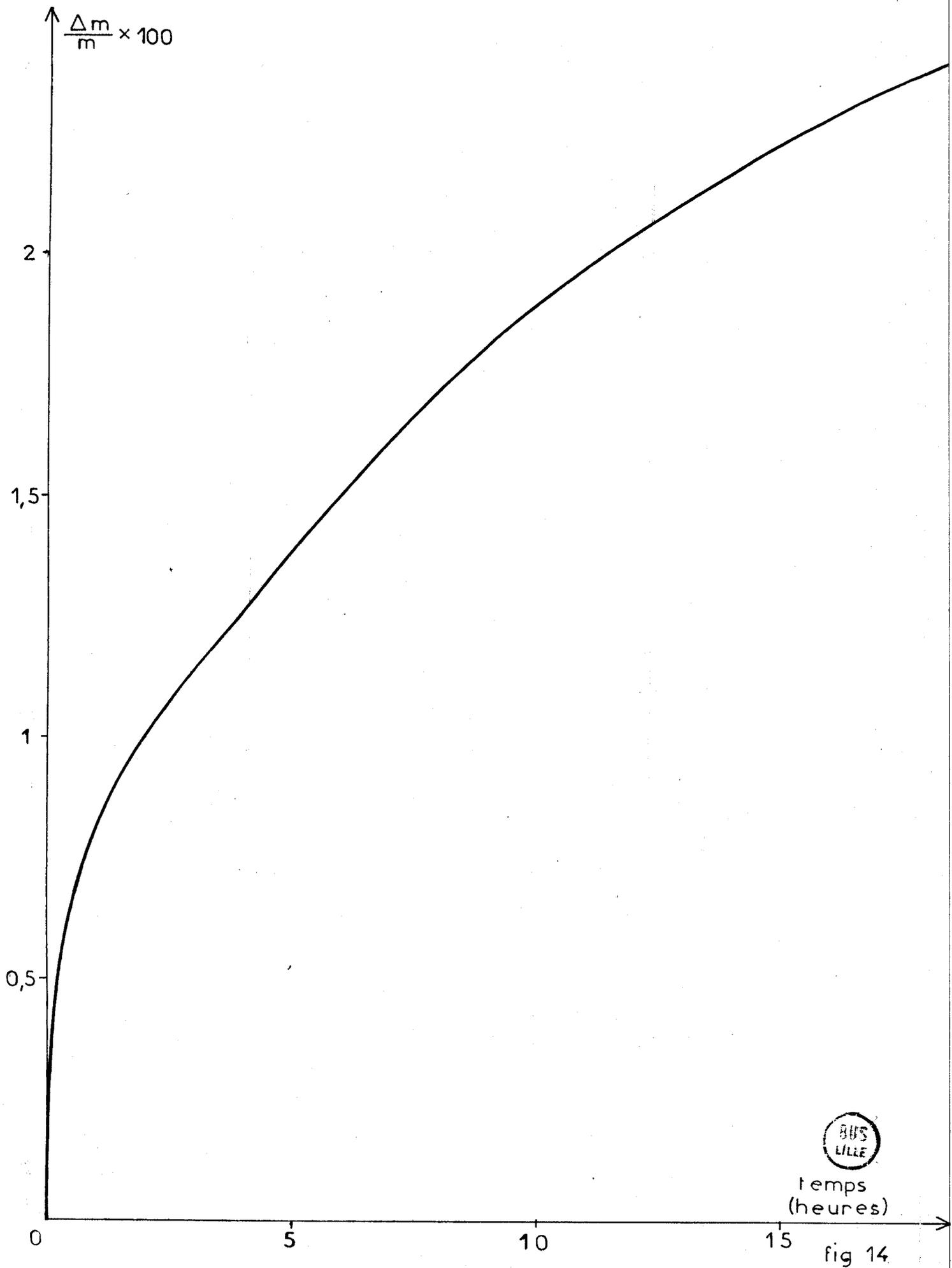
## 3° - Mesure d'aires métalliques :

Les figures 15 à 19 représentent les adsorptions-décompositions de  $N_2O$  sur des échantillons du catalyseur n° 99, dans les états 4 des expériences n°s 6, 7, 8, 10 et 11. Nous n'avons pas fait figurer ici la mesure après réduction à 180°C (expérience n° 9), qui est douteuse. Les variations de poids sont rapportées au catalyseur de départ dégazé.

Le mode opératoire, après de multiples essais, a été fixé ainsi : pression partielle 200 torrs, 50°C. La monocouche d'oxygène est atteinte au palier, puis on observe une oxydation lente. La désorption rapide permet de mesurer l'adsorption réversible non décomposante attribuable aux  $Cr^{3+}$  (37). L'importance de cette dernière rend la mesure très sensible aux fluctuations de pression partielle.

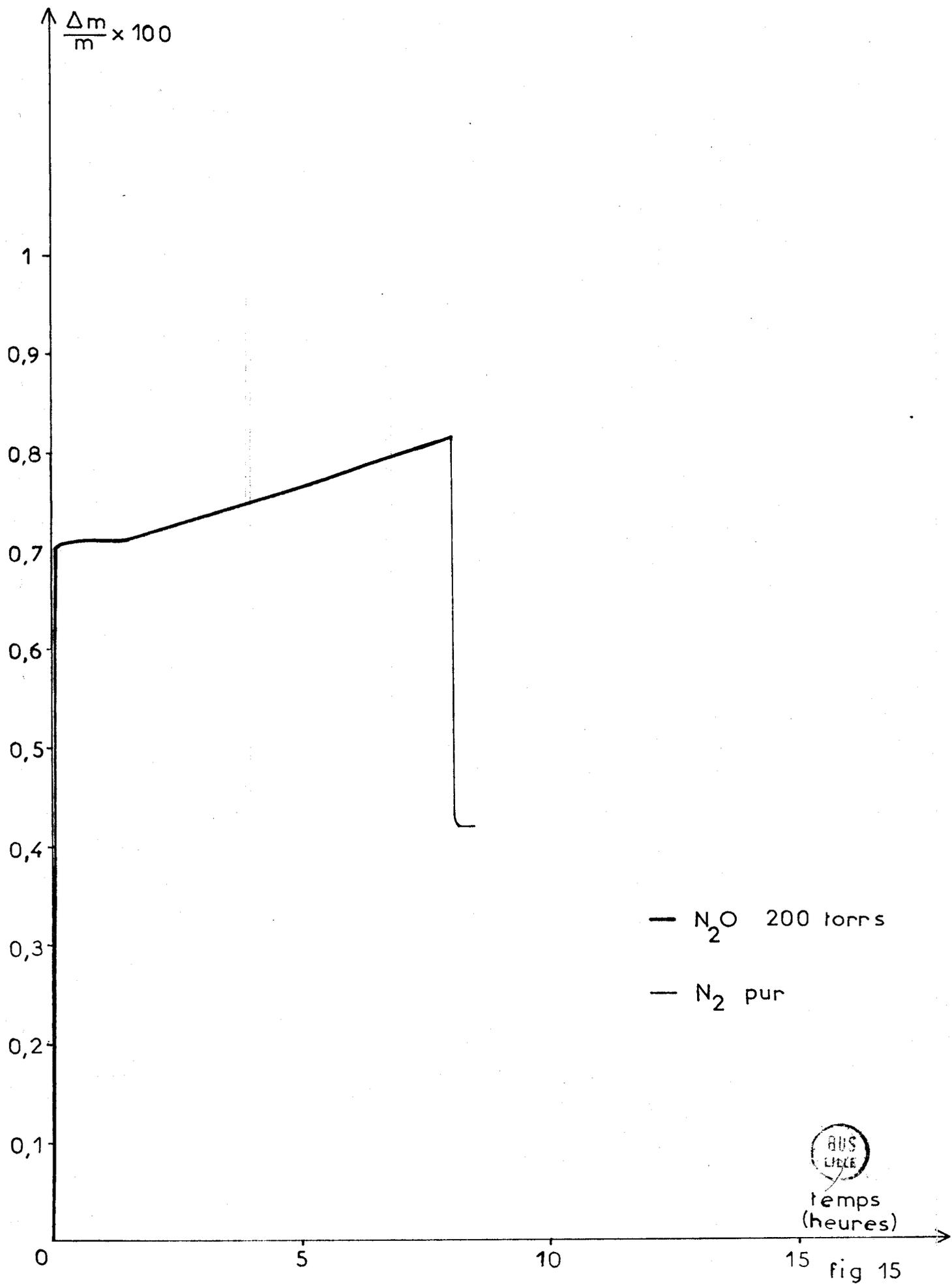
Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant. Le diamètre moyen des particules est donné à titre indicatif ; il représente le diamètre moyen de sphères ou l'arête de cubes.

Conditions de réduction	120°C $H_2$ pur exothermique	120°C	150°C	210°C	300°C
Aire métallique $m^2Cu/g$ catalyseur déshydraté	16,3	18,5	19,4	17,2	17,4
Aire métallique $m^2/gCu$	50	56,8	59,7	53	44,8
Diamètre moyen des particules Å	134	118	113	127	150

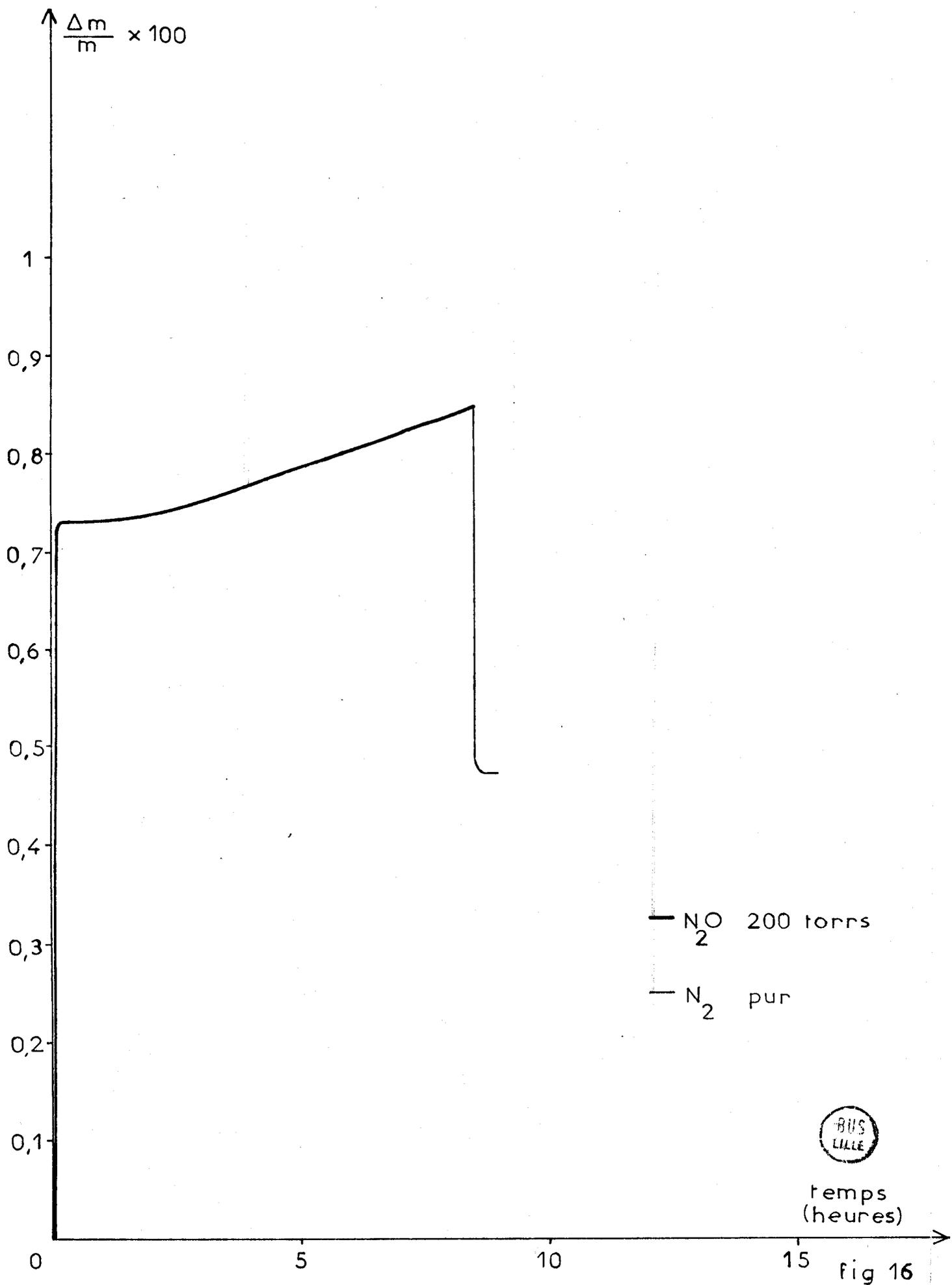


temps  
(heures)

fig 14



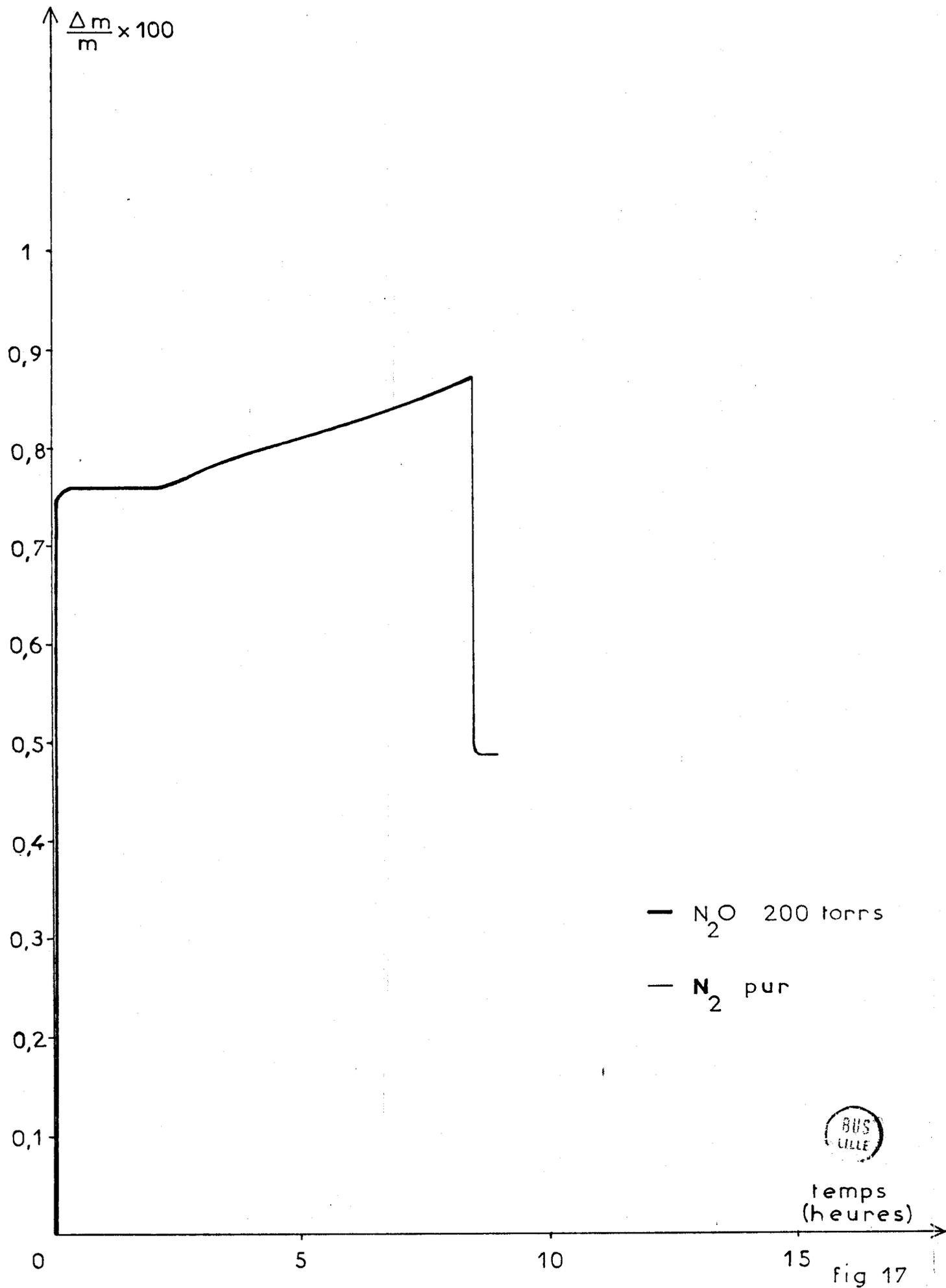
temps (heures)



BUS  
LILLE

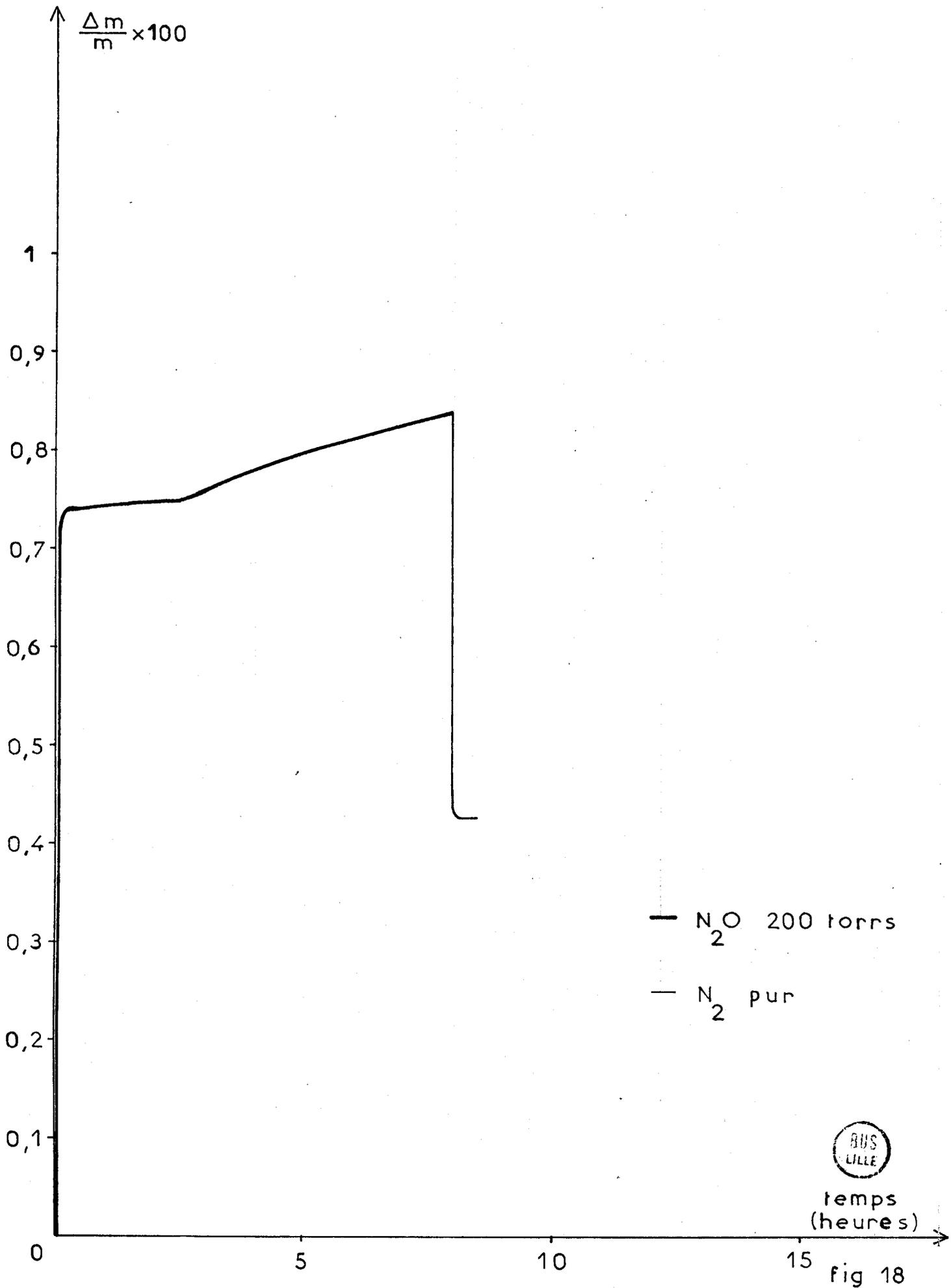
temps  
(heures)

fig 16



temps (heures)

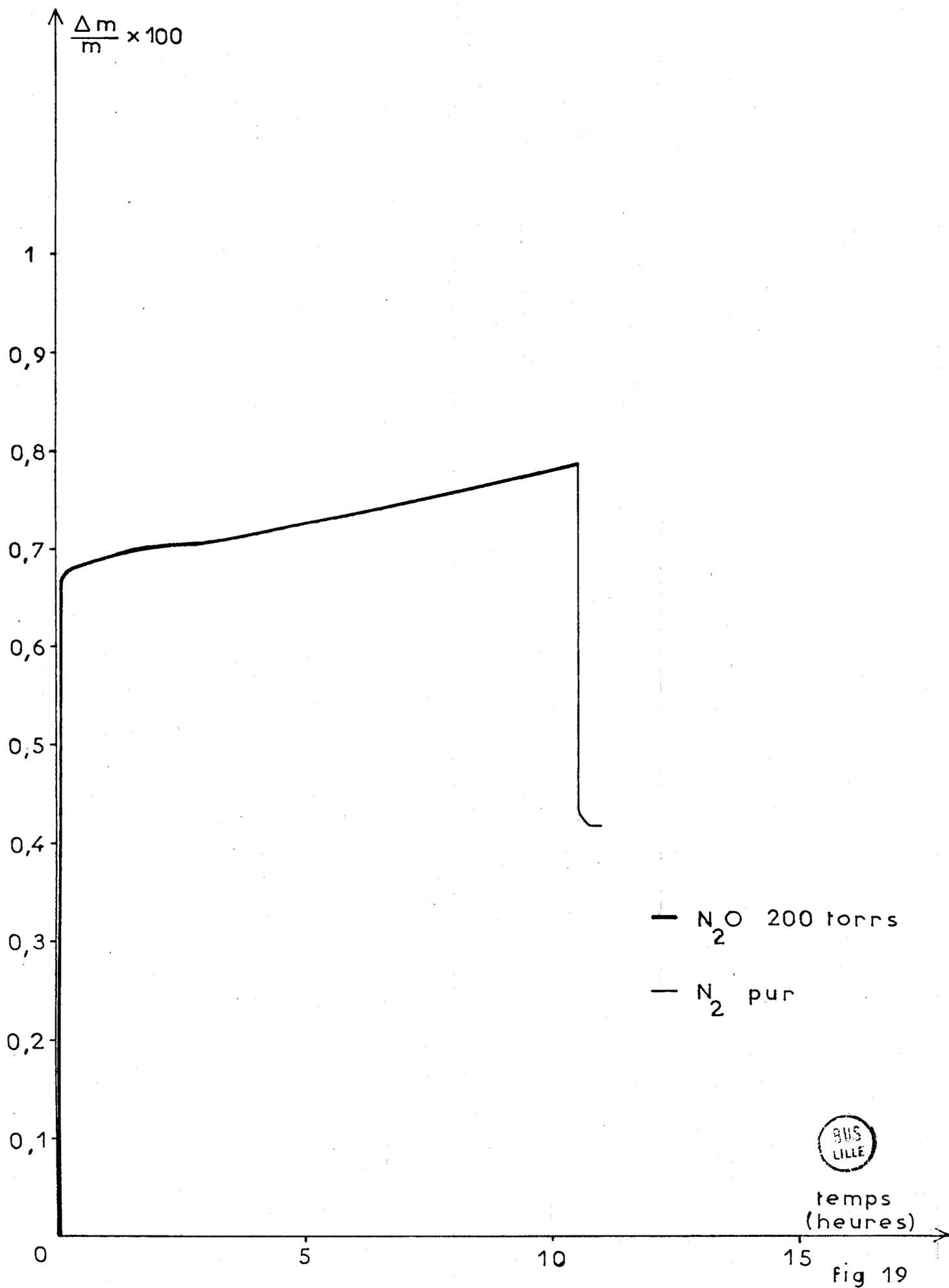
fig 17



BUS  
LILLE

temps  
(heures)

fig 18



BUS  
LILLE

temps  
(heures)

Fig 19

## B - DISCUSSION -

### 1° - Problèmes rencontrés :

La facilité de déshydratation sous l'action d'un oxydant nous a empêché de mener à bien ces mesures dans des conditions favorables. En effet, à 90°C avec  $N_2O$  (figure 13), on observe presque simultanément deux phénomènes qu'on décrira plus loin : adsorption d'oxygène et libération d'eau consécutive. Le seul moyen d'éliminer cet effet parasite est la déshydratation thermique à 300°C. Malheureusement, cette température entraîne, pour des cuivres non supportés, un frittage avec réduction de la surface de 35%, et de la surface active dans la décomposition de  $N_2O$  pouvant aller jusqu'à 60% (31). On peut craindre un effet important sur nos catalyseurs.

La déshydratation à 300°C crée des sites susceptibles d'adsorber réversiblement  $N_2O$  sur  $Cr_2O_3^\alpha$  (37). Cela explique l'importance de l'adsorption réversible, encore accrue par la température peu élevée (50°C). Il nous faut ajouter que la déshydratation à 300°C peut également former des sites chrome susceptibles d'adsorber irréversiblement de l'oxygène.

Malgré ces réserves, la comparaison de valeurs obtenues en conditions égales peut apporter des informations.

### 2° - Exploitation des résultats :

Nous pouvons tout d'abord constater que le cuivre métallique occupe une portion encore importante de la surface après frittage : environ 28%. On remarque un bon accord entre les mesures correspondant aux réductions à 120 et 150°C : la dispersion s'affaiblit pour la réduction à 210°C et, nettement plus, pour la réduction à 300°C.

Le point essentiel est l'écart entre le catalyseur réduit brutalement à 120°C et ceux soumis à une réduction contrôlée à 120 et 150°C. La réduction exothermique conduit à une dispersion du cuivre intermédiaire entre les valeurs obtenues par traitements à 210 et 300°C. Le frittage dû aux 20 heures de déshydratation sous azote à 300°C a probablement un effet uniformisant. L'agglomération du cuivre en quelques minutes lors du "flash thermique" est donc considérable, puisqu'elle est encore nette après le traitement à 300°C.

3° - Evaluation de la dimension des grains de cuivre avant la déshydratation :

On peut présumer un frittage de l'ordre de 35% (31). Cela ramènerait la dimension des grains de cuivre à un diamètre moyen de l'ordre de 73 Å, valeur déjà obtenue pour de très bonnes dispersions de cuivres sur alumine (38).

On peut chercher une indication avec le "pic" d'adsorption de la figure 13 ; après correction de la partie réversible (30 µg), on obtient 38,4 m<sup>2</sup> Cu/g catalyseur de départ, soit 118 m<sup>2</sup>/gCu et un diamètre moyen de particules de 57 Å. Notons que l'adsorption réversible de N<sub>2</sub>O sur le chrome est très faible dans ces conditions ; de plus, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>γ est sans doute trop hydroxylé pour fixer irréversiblement de l'oxygène (37). Ce résultat est compatible avec un frittage réduisant la surface métallique, mesurable par N<sub>2</sub>O, de 50% et correspond à l'étonnante valeur de 76% de l'aire spécifique du catalyseur.

D'autres éléments, qualitatifs, confirment une très haute dispersion :

- l'adsorption d'oxygène après réduction, bien que susceptible de dépasser la surface, est d'autant plus grande que les conditions de réduction sont plus douces,
- en R.M.N. (25), le signal du cuivre, qui nécessite un minimum d'effet collectif et donc d'agglomération, n'est pas visible après réduction prolongée à 120°C ; ce signal apparaît légèrement à 150°C et devient net seulement à 180°C. C'est en accord avec la limite de l'effet métallique, qui se situe vers des tailles de grains de l'ordre de la centaine d'Angströms(33).

On peut envisager d'améliorer l'étude de l'aire en cuivre métallique de deux manières :

- réduction par l'oxyde de carbone : mais cela risque de modifier nettement des propriétés où l'hydratation joue un grand rôle,
- détermination de la surface métallique par adsorption d'oxygène à -136°C (39) : on peut espérer éviter la désorption d'eau à cette température.

4° - Stoechiométrie de surface :

Ces résultats permettent, pour quelques expériences, d'évaluer la stoechiométrie de surface. Ne connaissant malheureusement pas l'effet de l'oxygène sur l'aire spécifique, nous le supposons faible .

On prendra pour le cuivre la valeur mesurée après déshydratation. La monocouche sera évaluée, comme pour la mesure d'aire métallique, à  $0,8 \times 10^{19}$  atomes d'oxygène par  $m^2$  de cuivre. Pour le réseau  $Cr_2O_3\gamma$ , une moyenne des plans cristallographiques d'une structure spinelle permet d'obtenir la valeur de  $2U \text{ \AA}^2$  pour un site  $Cr^{3+}$  (19). Le taux maximal d'hydratation, en surface, est de  $3 \text{ OH}^-/\text{site } Cr^{3+}$  (20). Cela permet d'attribuer la valeur de  $6,7 \text{ \AA}^2$  à un ion  $\text{OH}^-$ .

Les tableaux III, situés en annexe, indiquent en termes de monocouches les adsorptions d' $O^{2-}$  et d' $\text{OH}^-$  pour les états où elles sont évaluables, en considérant que les  $O^{2-}$  se fixent uniquement sur le cuivre métal et les  $\text{OH}^-$  sur les  $Cr^{3+}$ . Ce point sera justifié ultérieurement. L'aire métallique, pour la réduction à  $180^\circ\text{C}$ , est évaluée par la moyenne des mesures à  $150$  et  $210^\circ\text{C}$ .

--0000000--

C H A P I T R E VI

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

## INTERACTIONS AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE

### LIAISON ENTRE LES QUANTITÉS D'EAU ET D'OXYGÈNE ADSORBÉES

-0-

#### A - INTERACTION AVEC L'OXYGÈNE -

Il est très difficile de désorber l'oxygène fixé à température ambiante sur le cuivre métallique (40), à cause de la formation d'une couche superficielle d'oxyde  $Cu_2O$  (31)(32). En plus de l'adsorption réversible signalée au chapitre III (figure 6), on pouvait s'attendre à une fixation irréversible d'oxygène sur le catalyseur réduit.

L'eau jouant un grand rôle dans le solide réduit, il était aussi intéressant d'étudier l'influence de l'hydratation sur les deux formes d'adsorption d'oxygène.

#### 1° - Adsorption d'oxygène - Effet de l'hydratation :

##### a) Adsorption irréversible :

L'expérience n° 13 (figure 20) permet d'étudier l'action de l'oxygène dilué à température ambiante sur le catalyseur n° 99, après réduction à 150°C et 39 heures de déshydratation à 300°C. On observe effectivement une adsorption (états 5 à 6) ; la plus grande partie de l'oxygène adsorbé reste liée au catalyseur, une quantité plus faible étant désorbable sous azote à 120°C (états 6 à 7).

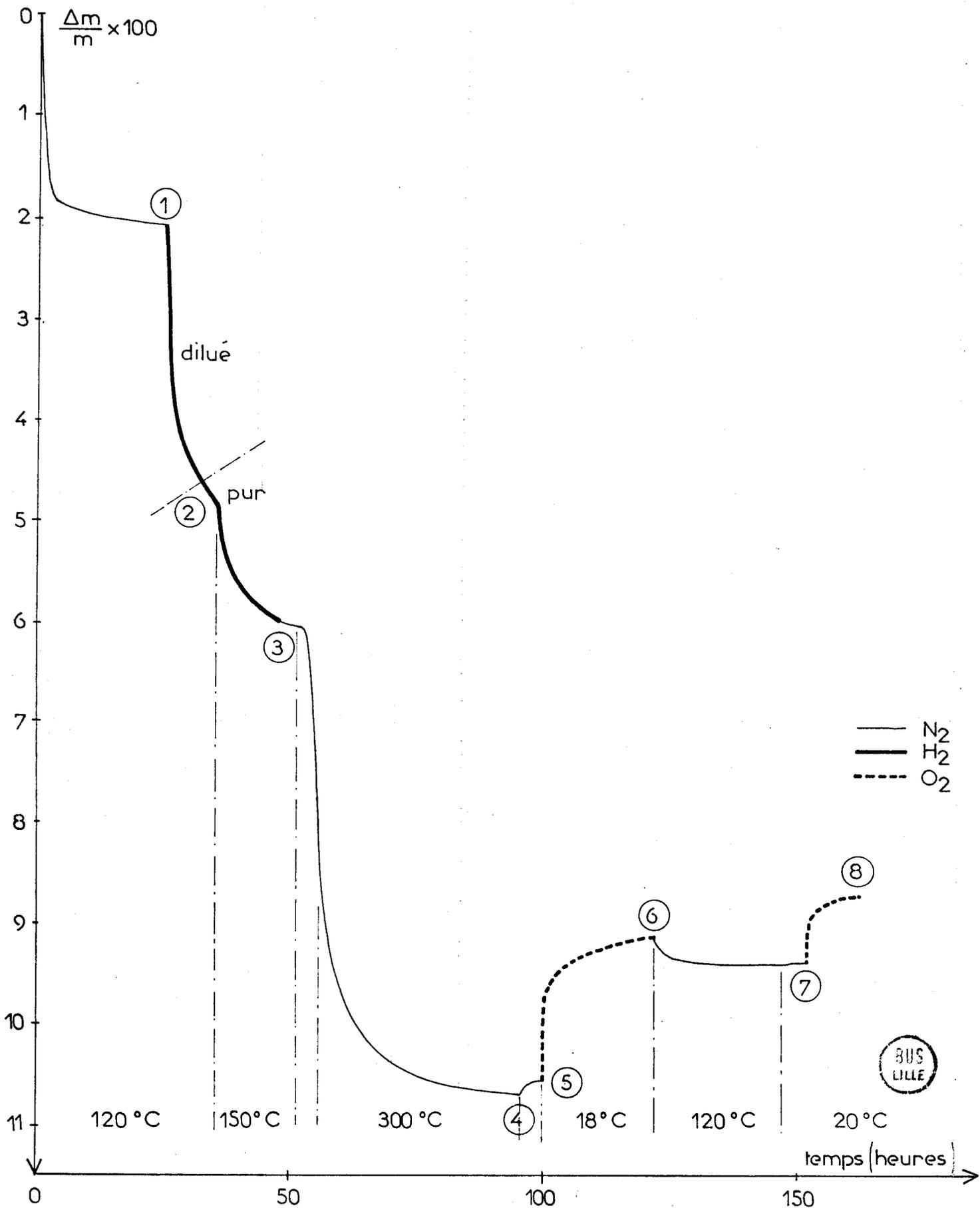
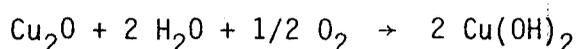


fig 20

Les expériences n<sup>os</sup> 14 et 15 sont réunies sur la figure 21 (respectivement A et B, les origines des temps sont décalées de 50 heures pour plus de clarté). Elles apportent des informations concernant l'effet de l'hydratation sur l'adsorption d'oxygène. Leur comparaison permet de déterminer, après déshydratation, la quantité d'oxygène fixée irréversiblement.

On pouvait supposer un effet de l'eau sur l'adsorption irréversible d'oxygène ; en effet, la réaction suivante est possible (41) :



$\text{Cu}(\text{OH})_2$  conduisant par déshydratation ultérieure à  $\text{CuO}$ .

La comparaison des figures 20 et 21 permet de conclure à l'absence d'un effet marqué de l'hydratation sur l'adsorption irréversible d'oxygène : l'accord quantitatif est bon ; la quantité d'oxygène fixée irréversiblement après déshydratation est légèrement plus faible, ce qu'on peut attribuer au frittage du cuivre lors du traitement à 300°C sous azote. Cependant, les valeurs sont assez proches pour qu'on puisse estimer avoir aussi formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$  lors de l'action de l'oxygène sur un catalyseur hydraté. La monocouche est nettement dépassée (expériences n<sup>os</sup> 13 et 15, tableaux III) ; il y a formation d'une couche d'oxyde sur les grains de cuivre.

#### b) Adsorption réversible :

Il est difficile de conclure sur l'effet de l'hydratation : l'adsorption réversible semble nettement supérieure sur un catalyseur hydraté, mais les irrégularités de mesure de cette partie réversible lors de l'expérience n<sup>o</sup> 13 (figure 20) ne permettent pas une comparaison sûre.

L'observation directe de cette adsorption réversible d'oxygène avait permis d'envisager, au chapitre III (figure 6), une étude de la surface seule par ce moyen. L'oxygène ne s'adsorbe pas sur des  $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$  hydratés (27), s'ils n'ont pas subi une activation à température au moins égale à 200°C (20). Nous avons pu vérifier aussi (expérience n<sup>o</sup> 5) que le catalyseur non réduit n'adsorbe pas d'oxygène à température ambiante. L'adsorption réversible d'oxygène peut donc s'interpréter comme une chimisorption faible sur la couche mince de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formée irréversiblement sur les grains de cuivre.

$$\frac{\Delta m}{m} \times 100$$

A

B

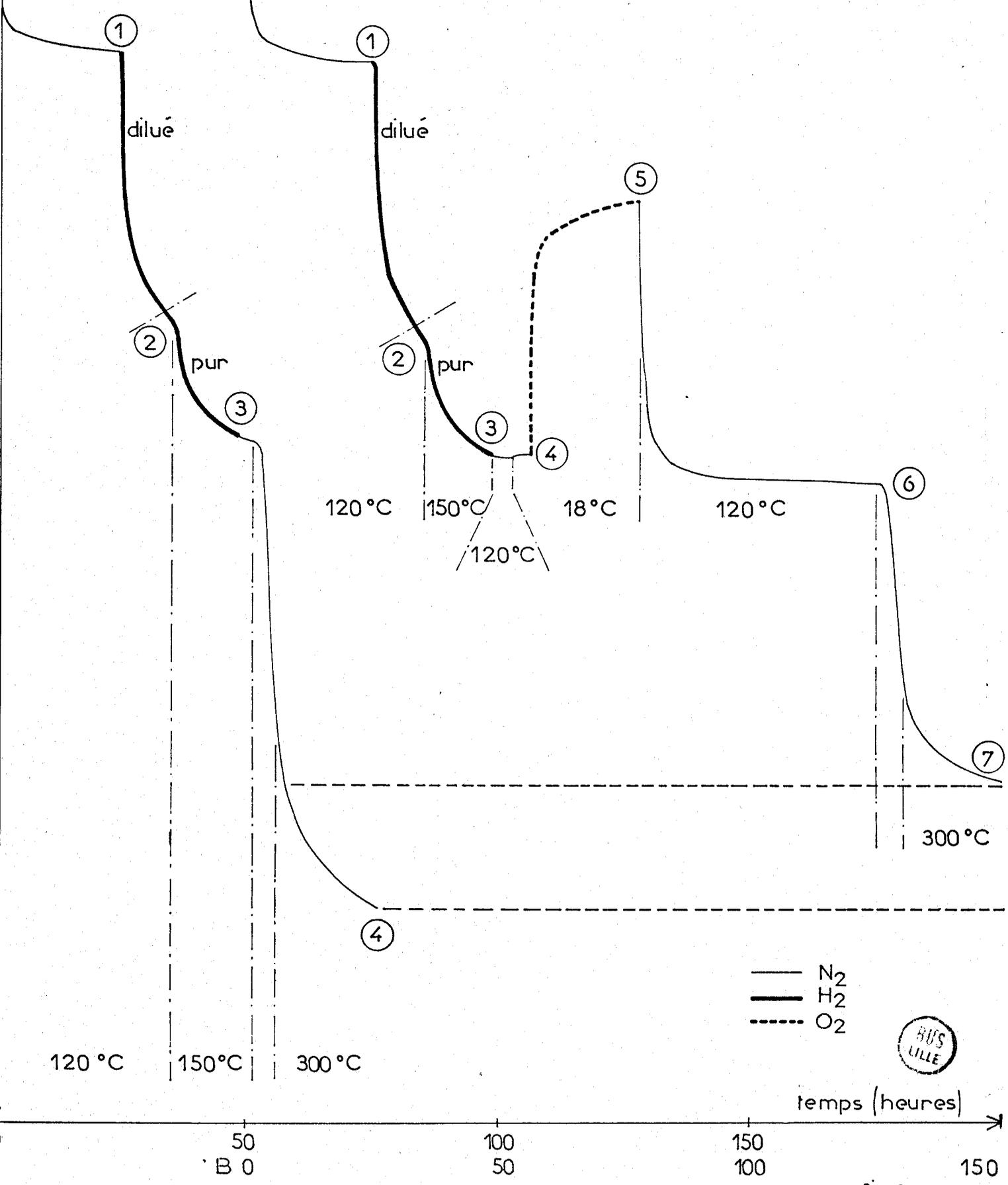


fig 21

L'évaluation de cette adsorption réversible d'oxygène dans l'expérience n° 15 (cf. tableaux III) indique 2,9 monocouches d'oxygène sur le cuivre pour un catalyseur hydraté. Cette évaluation a été faite sur la base d'un atome d'oxygène pour deux atomes de cuivre, avec l'aire métallique mesurée après déshydratation. Une adsorption non dissociative d'oxygène moléculaire peut donc correspondre à 1,45 monocouche, ce qui, après correction du frittage, cadre bien avec un phénomène de surface. L'emploi de l'adsorption réversible d'oxygène pour évaluer l'aire métallique du cuivre est donc plausible. Malheureusement, un étalonnage fait défaut.

## 2° - Effet de l'adsorption d'oxygène sur l'hydratation :

La comparaison des expériences 14 et 15 (figures 21 A et B) a permis de mesurer la quantité d'oxygène fixée irréversiblement par le catalyseur réduit hydraté. Elle est indiquée sur la figure par l'écart entre les deux lignes pointillées.

Par comparaison de cette quantité avec l'adsorption totale d'oxygène (21 B, états 4 à 5), on peut constater que les quantités d'oxygène fixées réversiblement et irréversiblement sont du même ordre de grandeur.

Il est donc clair que la partie réversible de l'adsorption d'oxygène ne suffit pas à rendre compte de la perte de poids observée entre les états 5 et 6. Pour rendre compte du bilan en masse entre les états 4 et 6, il faut nécessairement qu'il y ait désorption d'une partie de l'eau contenue dans le catalyseur, entre les états 5 et 6. Cela est confirmé par la diminution de la perte de poids lors de la déshydratation finale à 300°C.

D'autre part, il est probable que l'oxygène réversible désorbe en 5-6, puisqu'on a déjà observé, figures 6 et 20, une désorption d'oxygène dans les mêmes conditions (120°C sous azote). Donc la quantité d'eau désorbée en 5-6 est sensiblement égale à la quantité d'oxygène adsorbée irréversiblement, les masses en 4 et 6 étant très proches.

La fixation irréversible d'oxygène favorise donc à 120°C la désorption d'une quantité sensiblement égale d'eau, désorption que ne se produisait pas auparavant à la même température.

## B - INTERACTION AVEC L'HYDROGENE -

### 1° - Confirmation de l'effet de l'adsorption d'oxygène sur l'hydratation :

Les expériences n<sup>os</sup> 16, 17 et 18 (figures 22, 23 et 24) apportent des informations supplémentaires sur le phénomène que nous venons de signaler (liaison entre l'adsorption irréversible d'oxygène et le taux d'hydratation du catalyseur). Elles permettent en outre d'observer des adsorptions irréversibles d'hydrogène et leur effet sur l'adsorption d'oxygène.

La liaison entre l'adsorption d'oxygène et l'hydratation est confirmée par les expériences n<sup>os</sup> 16 et 17. En effet, la perte de poids des états 4 à 5 des figures 22 et 23 s'avère à nouveau très supérieure à l'adsorption réversible d'oxygène, mesurée figure 22 par les variations de masse entre les états 5, 6 et 7, et 12 et 13, figure 23 par la différence de masse des états 10 et 11.

Cela implique de nouveau la désorption à 120°C d'eau en quantité équivalente à l'oxygène fixé irréversiblement pour respecter le bilan en masse. Cependant, on peut vérifier sur les deux figures (états 2 à 3) que le taux d'hydratation était stable à 120°C avant l'adsorption irréversible d'oxygène.

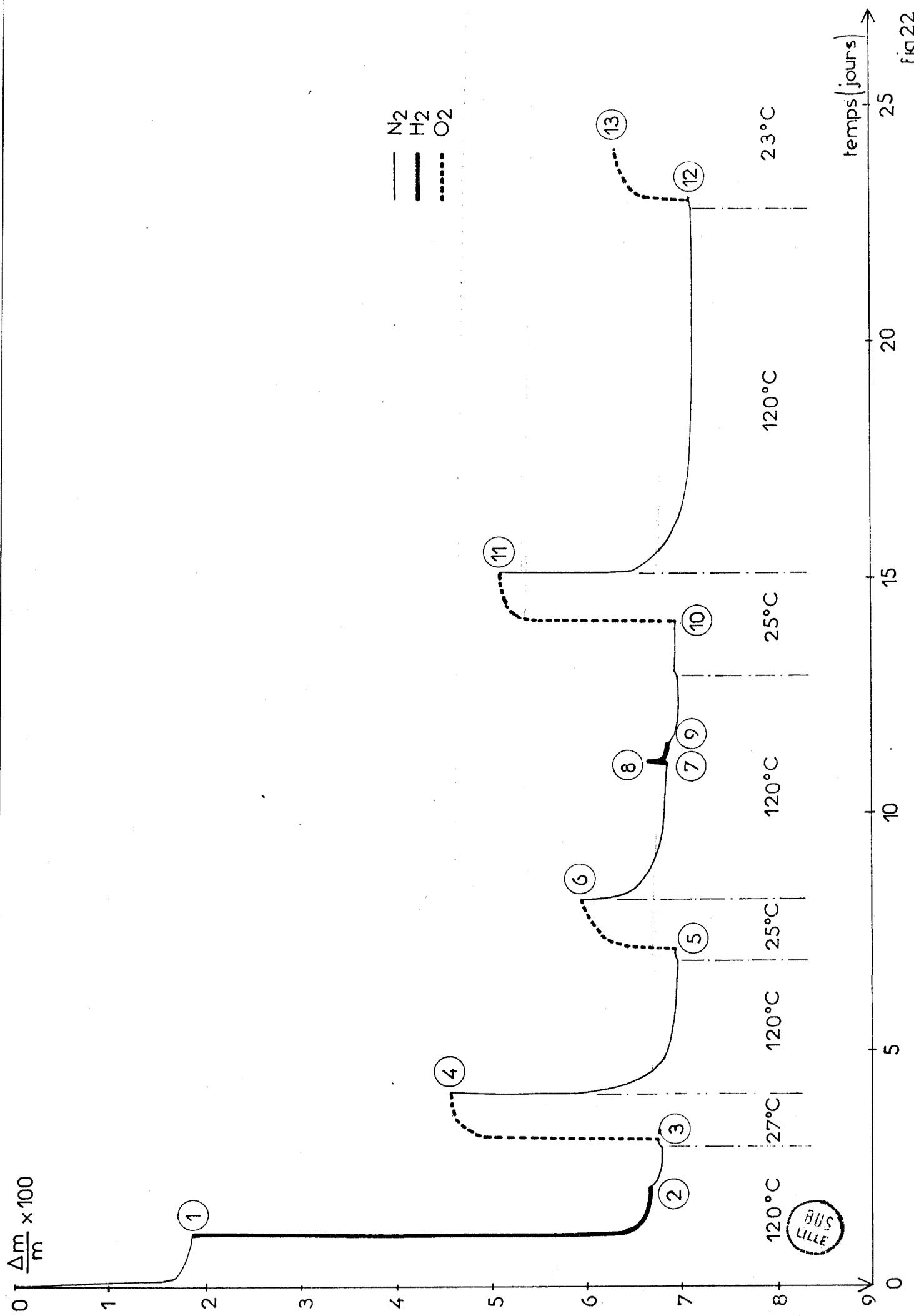
### 2° - Effet de l'hydrogène

Une adsorption irréversible d'hydrogène, sur un catalyseur ayant fixé auparavant de l'oxygène, est supposable d'après la figure 22 (états 7 à 9) et la figure 23 (états 5 à 7). Elle est confirmée par l'expérience n<sup>o</sup> 18, figure 24 : l'hydrogène se fixe entre les états 5 et 6 et désorbe partiellement entre les états 6 et 7.

Cette chimisorption d'hydrogène

- n'est pas suivie d'une désorption d'eau,
- permet à nouveau une adsorption d'oxygène qui s'additionne à l'adsorption réversible,
- rend à nouveau possible le phénomène observé après la réduction initiale : une quantité d'eau correspondant à cette nouvelle adsorption irréversible d'oxygène se désorbe à nouveau. On peut en effet interpréter les pertes de poids des états 11 à 12, figure 22, et 9 à 10, figures 23 et 24, comme les variations de masse des états 4 à 5 de ces trois expériences.

$\frac{\Delta m}{m} \times 100$



BUS LILLE

Fig 22

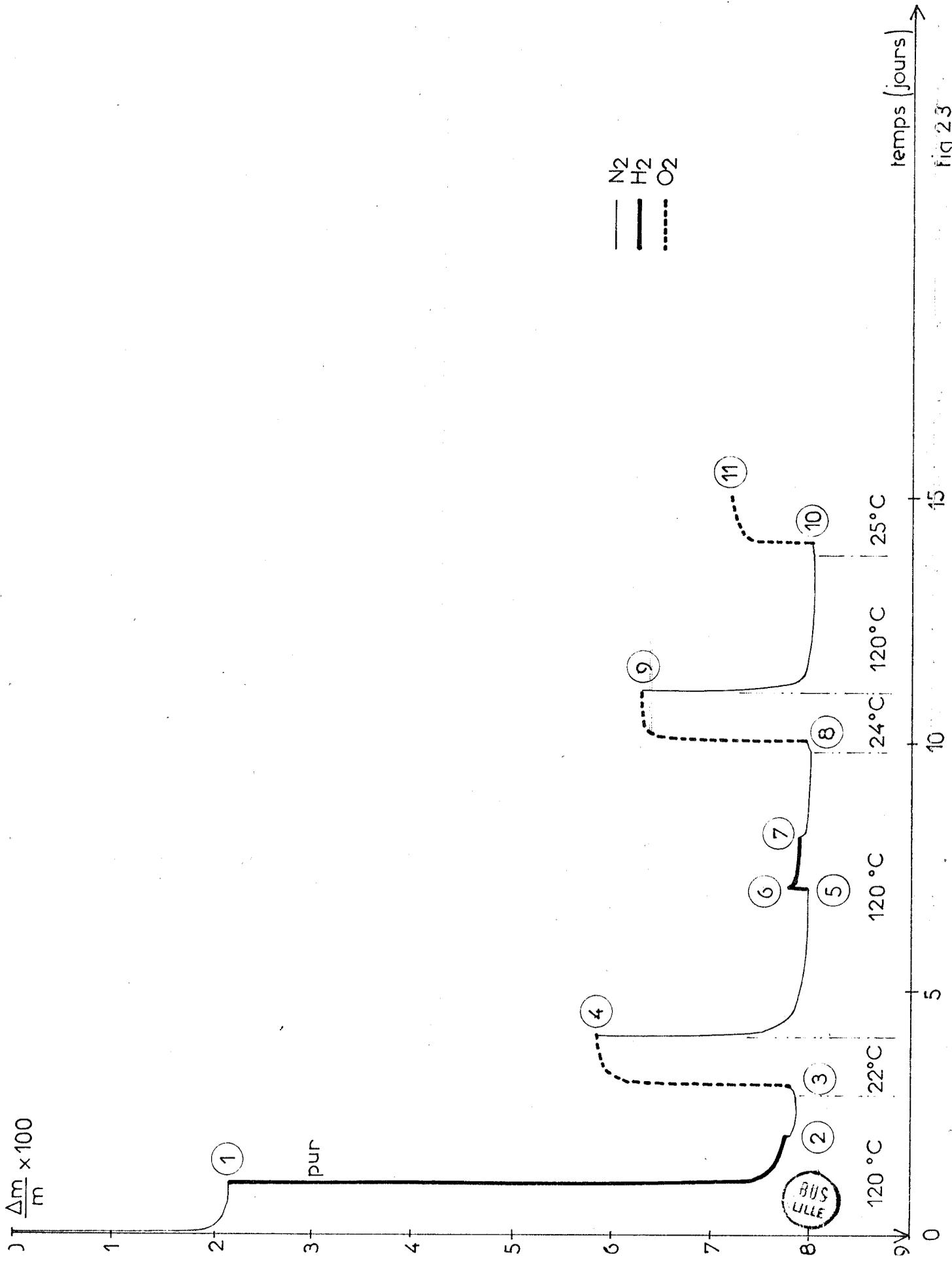


Fig 23

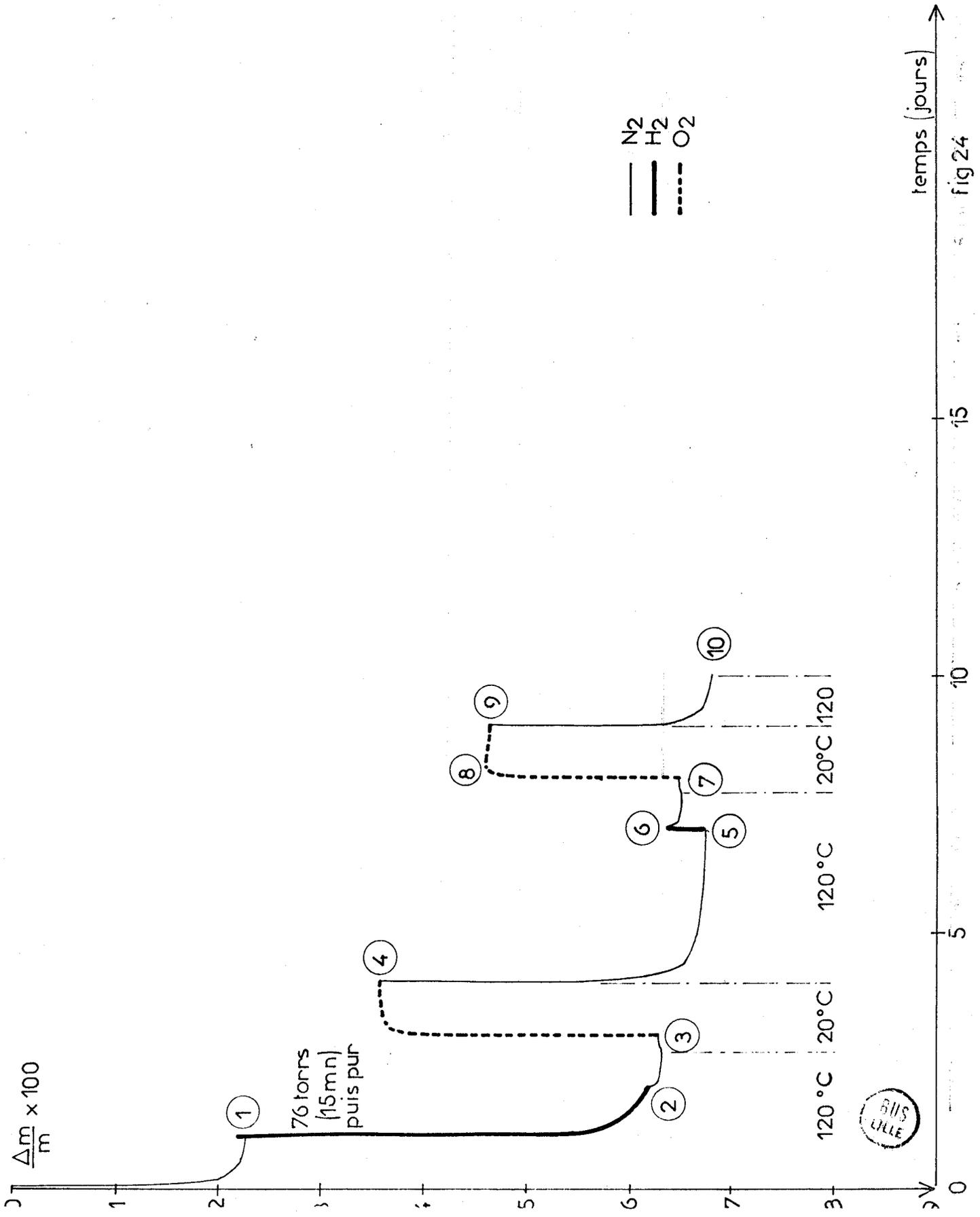


fig 24

L'explication logique est la suivante : l'hydrogène réduit la couche superficielle d'oxyde formée auparavant sur les grains de cuivre, l'eau formée par cette réduction reste liée au catalyseur, restaurant ainsi l'état obtenu par la première réduction.

### C - LIAISON ENTRE LES QUANTITES D'EAU ET D'OXYGENE ADSORBEES -

L'eau ne s'adsorbe pas sur le cuivre métallique et il est très probable que l'oxygène s'adsorbe uniquement sur les sites cuivre, puisqu'il ne peut s'adsorber sur des  $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$  hydratés (20)(27). L'expérience n° 12 a permis de confirmer l'absence d'adsorption d'oxygène sur un  $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$  dans nos conditions opératoires.

L'interaction entre les adsorptions d'eau et d'hydrogène a donc lieu sur des sites différents. Pour affirmer son existence, il nous faut d'abord exclure une explication pouvant porter sur les mêmes sites.

#### 1° - Elimination d'une autre hypothèse :

A la simple vue des figures 22 à 24, on est tenté d'expliquer les phénomènes observés entre les états 3, 4 et 5 par la présence, après la première réduction, d'hydrogène adsorbé sous forme oxydable dans le catalyseur.

Selon cette hypothèse, il se passerait ceci : états 3 à 4, adsorption réversible d'oxygène et oxydation de l'hydrogène qui formerait un excès d'eau adsorbé ; états 4 à 5, désorption simultanée de l'oxygène réversible et de l'excès d'eau. L'adsorption d'hydrogène sur du cuivre métallique est possible, mais très faible à des températures inférieures à 300°C (42). On a signalé une adsorption faible à température ambiante, mais réversible en 10 minutes sous vide (43). L'hydrogène adsorbé sur nos catalyseurs résistant à 24 heures de purge sous azote, nous pouvons exclure toute chimisorption sur le cuivre métallique.

L'hydrogène oxydable adsorbé ne pourrait donc être fixé que sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3^\gamma$ . Dans un travail récent, BURWELL et STEC (44), passant en revue les adsorptions d'hydrogène sur les oxydes métalliques, n'indiquent que deux formes oxydables : l'hydrogène moléculaire aux basses températures et les ions  $\text{H}^-$ . Ceux-ci peuvent provenir d'une adsorption dissociative de l'hydrogène (20)(45) et se fixer sur les  $\text{Cr}^{3+}$ .

L'intérêt de cette hypothèse est le suivant : les mêmes sites  $\text{Cr}^{3+}$  fixent l'oxygène par oxydation des  $\text{H}^-$  et désorbent l'eau excédentaire ainsi formée.

Elle se heurte, outre l'absence des mêmes phénomènes sur  $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$ , à une contradiction majeure : le bilan en masse entre les états 3 et 5 impliquerait une réversibilité parfaite de l'adsorption d'oxygène et nous avons mis en évidence, dans la première partie de ce chapitre, une importante adsorption irréversible d'oxygène sur le cuivre métallique.

Nous pouvons donc exclure cette hypothèse, ce qui oblige à admettre l'interaction entre des sites différents.

## 2° - Interaction entre sites $\text{Cu}^0$ et $\text{Cr}^{3+}$ :

Remarquons tout d'abord que le phénomène est réversible : la réduction de l'oxygène fixé superficiellement sur le cuivre métallique restaure l'hydratation des sites chrome. L'interaction est limitée en conditions extrêmes : toute l'eau de réduction n'est pas fixée, puisqu'on observe une perte de poids sous hydrogène. Cela évoque un excès de cuivre réductible, la limite maximale d'hydratation observée dans nos conditions opératoires étant très proche de  $\text{CrO}(\text{OH})$ . De même, on peut supposer qu'une réoxydation complète n'est pas nécessaire pour obtenir une déshydratation totale.

Mises à part ces conditions extrêmes, l'adsorption d'oxygène sur le cuivre provoque la désorption d'eau liée à des sites chrome ; il est donc probable que ces sites cuivre et chrome sont très voisins. On peut distinguer deux sortes de sites chrome : les premiers gardent les  $\text{OH}^-$  adsorbés, les seconds les désorbent sous l'influence de l'oxygène fixé sur le cuivre, ou réadsorbent les  $\text{OH}^-$  formés par une nouvelle réduction de l'oxygène fixé sur le cuivre.

Les différentes déshydratations en fonction de la température montrent que le nombre de sites du premier type varie avec la température. Nous n'avons pas assez d'informations pour conclure à une variation thermique du nombre de sites du second type.

Cependant, les expériences n°s 16, 17 et 18 (figure 22, 23, 24) peuvent apporter une information. Ces expériences ont coïncidé avec la résolution des problèmes thermiques, et l'échauffement lors de la réduction varie de l'une à l'autre. L'ensemble des quantités d'oxygène adsorbées croît avec l'adoucissement des conditions de réduction. La désorption d'eau étant sensi-

blement égale à l'adsorption irréversible d'oxygène, elle croît donc probablement aussi avec l'adoucissement de la réduction. Ceci est peut-être lié à un frittage moins poussé, amenant un meilleur contact entre les sites cuivre et chrome du second type.

--0000000--

## CONCLUSION GENERALE

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

### A - FAITS ETABLIS -

Ce travail a permis d'établir un certain nombre de faits :

1° - On peut préparer de façon reproductible un catalyseur d'hydrogénation sélective de diènes, contenant du  $\text{Cr}^{6+}$ . Sa structure  $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$  résiste aux traitements sous hydrogène jusqu'à  $240^\circ\text{C}$ .

2° - Le catalyseur réduit est un cuivre métallique très dispersé sur un support  $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$  fortement hydraté, stabilisé par incorporation de  $\text{Cu}^{2+}$ .

3° - Le catalyseur est susceptible de transformations texturales profondes selon les conditions thermiques : le cuivre s'agglomère alors que l'aire spécifique globale augmente par déshydratation quand on élève la température.

4° - L'eau adsorbée joue un rôle très important.

5° - Les fonctions des sites cuivre et chrome sont différentes, mais non indépendantes, puisque l'adsorption d'oxygène sur le cuivre provoque un départ d'eau retenue par les  $\text{Cr}^{3+}$  dans des conditions où elle devrait rester liée.

Au vu de ces faits, il est légitime de penser que les outils mis en place lors de ce travail, adsorptions d'oxygène et de  $N_2O$ , peuvent être exploités pour déterminer les états de surface. Cela implique des séries de mesures et la résolution des problèmes qu'elles peuvent soulever. Des thermogravimétries réductrices lentes peuvent aussi apporter des informations : à titre d'exemple, on peut signaler que ce type d'expérience indique la présence de  $Cr^{6+}$  en quantité nettement plus abondante dans un catalyseur de rapport  $Cu/Cr = 1,5$ .

## B - ACTIVITE CATALYTIQUE -

- La phase active est très probablement du cuivre métal supporté sur  $Cr_2O_3\gamma$ . La préparation effectuée dans notre laboratoire présente l'originalité de former  $Cr_2O_3\gamma$  dès le départ, à l'état oxydé.

Il nous semble très net que ce catalyseur, travaillant à basse température, est très différent de ceux utilisés en conditions dures pour l'hydrogénation d'esters en alcools lourds. Ces catalyseurs réduits à haute température ( $275^\circ C$ ) sont probablement effectivement des cuivres métalliques (10), mais en grains plus gros, et sur un support  $Cr_2O_3\alpha$ . L'eau s'y comporte comme un simple poison. Par contre, pour le solide que nous avons étudié, le cuivre est très divisé et a des propriétés particulières du fait de son interaction avec le support. L'eau joue un rôle important puisqu'elle intervient dans cette interaction.

- Nous pouvons ajouter une suggestion concernant la liaison entre la présence de diène et la réduction. En présence de diène, avec un catalyseur commercial non préréduit, DUFAU (46) observait une période d'induction de 90 minutes. Après un prétraitement de 4 heures sous hydrogène en l'absence de diène, cette période était portée à 200 minutes, puis revenait à zéro pour des prétraitements plus longs. L'activité ne redevenait identique à la

valeur sans prétraitement qu'après une réduction de 20 heures sous hydrogène. Cela conduisait DUFAU à envisager une action du diène sur la réduction.

Le mécanisme d'adsorption des pentadiènes proposé par ADJAKLY (11) implique la formation d'un anion pentadiényle avec fixation d'un proton sur un atome d'oxygène de surface. Si l'on admet que le diène peut s'adsorber sur la surface du catalyseur avant réduction, nos résultats permettent de proposer une explication des phénomènes observés par DUFAU :

- présence de diène au départ : la période d'induction correspond à un minimum de réduction du catalyseur,
- prétraitement : la réduction sature les ions  $\text{Cr}^{3+}$  d'hydroxyles dès 4 heures sous hydrogène, les diènes ajoutés ensuite, par manque d'ions  $\text{O}^{2-}$  disponibles en surface, ne peuvent s'adsorber et il faut un prétraitement suffisamment long pour déshydrater complètement les sites de surface.

#### C - PROLONGEMENTS LOGIQUES -

Les suites logiques de ce travail nous semblent être :

- au point de vue de l'activité catalytique, la recherche d'une corrélation entre les qualités d'activité et de sélectivité, et les deux paramètres : hydratation du solide et dimension des grains de cuivre,
- au point de vue de l'étude du solide, l'emploi de diverses techniques d'analyse pour étudier l'influence des différents rapports cuivre/chrome et du promoteur manganèse sur le catalyseur et ses propriétés de surface.

B I B L I O G R A P H I E

-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-0-

- (1) W. HERTL et R.J. FARRAUTO  
J. Catal. 29, 352 (1973).
- (2) H. ADKINS et R. CONNOR  
J. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).
- (3) H. ADKINS, E.E. BURGOYNE et H.J. SCHNEIDER  
J. Am. Chem. Soc. 72, 2626 (1950).
- (4) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON  
J. Am. Oil Chem. Soc. 50, 310 et 317 (1973).
- (5) Brevet d'invention n° 1.345.236 (France), Société Nikki  
Kagaku Kabushiki Kaisha, France.
- (6) J.D. STROUPE  
J. Am. Chem. Soc. 71, 569 (1949).
- (7) P.W. SELWOOD, F.N. HILL et H. BOARDMAN  
J. Am. Chem. Soc. 68, 2055 (1946).
- (8) J. BRIHTA, D. VRANJICAN et B. PENDE  
Arkiv. Kem. 25, 121 (1953).  
Chem. Abstr. 48, 11166 (1954).
- (9) I. RABES et R. SCHENCK  
Z. Elektrochem. 52, 37 (1948)  
Chem. Abstr. 43, 6336 (1949).

- (10) B. MIYA, F. HOSHINO et I. IWASA  
J. Catal. 5, 401 (1966).
- (11) F. ADJAKLY  
Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, n° 184 (1976).
- (12) G. WROBEL, P. WALTER et J.P. BEAUFILS  
C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C, 283, 335 (1976).
- (13) A.W. LAUBENGAYER et H.W. Mc.CUNE  
J. Am. Chem. Soc. 74, 2362 (1951).  
2
- (14) I. SCHULZ, I. EBERT et J. SCHEVE  
Z. anorg. allg. Chem. 346, 66 (1966).
- (15) J. ESCARD, I. MANTIN et R. SIBUT-PINOTE  
Bull. Soc. Chim. Fr. 10, 3403 (1970).
- (16) J. DEREN, J. HABER, A. PODGORECKA et J. BURZYK  
J. Catal. 2, 161 (1963).
- (17) H. CHARCOSSET, V. LEVINTA et Y. TRAMBOUZE  
C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C, 273, 1254 (1971).
- (18) A.G. ZALAZINSKII, V.F. BALAKIREV, N.M. CHEBOTAEV et  
G.I. CHUFAROV  
Russ. J. Phys. Chem. 43, 1514 (1969).
- (19) G. WROBEL,  
Communication personnelle.
- (20) R.L. BURWELL Jr., G.L. HALLER, K.C. TAYLOR et J.F. READ  
Adv. Catal. 20, 1 (1969), Academic Press.
- (21) G.I. FINCH et K.P. SINHA  
Proc. R. Soc. London, Ser. A, 239, 145 (1957).
- (22) K.P. SINHA et A.B.P. SINHA  
J. Phys. Chem. 61, 758 (1957).

- (23) H. CHARCOSSET, P. TURLIER et Y. TRAMBOUZE  
J. Chim. Phys. 61, 1249 et 1257 (1964).
- (24) P. BARRET  
L'Actualité Chimique 1, 15 (1977).
- (25) F. AISSI et M. GUELTON  
Communication personnelle.
- (26) P. BRACCONI et L.C. DUFOUR  
J. Phys. Chem. 79, 2395 (1975).
- (27) a) A. ZECCHINA, S. COLUCCIA, E. GUGLIELMINOTTI et G. GHIOTTI  
J. Phys. Chem. 75, 2774 (1971).  
b) A. ZECCHINA, S. COLUCCIA, L. CERRUTI et E. BORELLO  
ibidem 75, 2783 (1971).
- (28) A. D'HUYSSER, A. LUCHETTI, G. WROBEL et J.P. BONNELLE  
Soumis à publication au Journal de Microscopie et  
Spectroscopie Electroniques.
- (29) H.H. VOGÉ et L.T. ATKINS  
J. Catal. 1, 171 (1962).
- (30) E.E. RACHKOVSKII et G.K. BORESKOV  
Kinet. Katal. 11, 1249 (1970).
- (31) R.M. DELL, F.S. STONE et P.F. TILEY  
Trans. Faraday Soc. 49, 195 et 201 (1953).
- (32) T.N. RHODIN  
Adv. Catal. 5, 40 (1953) Academic Press.
- (33) J.E. GERMAIN  
Catalyse Hétérogène, 149 et 216 (1959), Dunod, Paris.
- (34) T.H. OSINGA, B.G. LINSEN et W.P. VAN BEEK  
J. Catal. 7, 277 (1967).

- (35) B. DVORAK et J. PASEK  
J. Catal. 18, 108 (1970).
- (36) J.J.F. SCHOLTEN et J.A. KONVALINKA  
Trans. Faraday Soc. 65, 2465 (1969).
- (37) A. ZECCHINA, L. CERRUTI et E. BORELLO  
J. Catal. 25, 55 (1972).
- (38) M.B. TAGHAVI  
Thèse de Troisième Cycle, Lyon, n° 381 (1974).
- (39) A.A. VASILEVICH, G.P. SHPIRO, A.M. ALEKSEEV, T.A. SEMENOVA,  
M.I. MARKINA, T.A. VASILEVA et O.G. BUDKINA  
Kinet. Katal. 16, 1571 (1975).
- (40) W.W. RUSSEL et L.G. GHERING  
J. Am. Chem. Soc. 57, 2544 (1935).
- (41) T. ROBERT, M. BARTEL et G. OFFERGELD  
Surf. Sci. 33, 123 (1972).
- (42) D.A. CADENHEAD et N.J. WAGNER  
J. Catal. 21, 312 (1971).
- (43) J.R. ANDERSON  
Structure of Metallic Catalysts, 435 (1975), Academic Press.
- (44) R.L. BURWELL Jr. et K.S. STEC  
J. Colloid Interface Sci. 58, 54 (1977).
- (45) P.W. SELWOOD  
J. Am. Chem. Soc. 92, 39 (1970).
- (46) G. DUFAU  
Thèse de Troisième Cycle, Lille, n° 435 (1974).

A N N E X E

-0-0-0-0-0-0-0-0-

## TABLEAUX I

Toutes les expériences ont été réalisées avec des gaz dilués. Les pressions partielles utilisées sont indiquées, sauf pour l'azote toujours employé à pression atmosphérique. Le débit global est toujours fixé à 10 l/h.

Pour la majorité des expériences, les réductions par l'hydrogène ont été menées selon le protocole systématique décrit page 19. Pour simplifier les tableaux, ce traitement sera symbolisé :  $120^{\circ}\text{C}, 58 \rightarrow 380 \text{ torrs}, 8\text{h}, 1 \text{ atm}, t_1^{\text{h}} / 120^{\circ}\text{C} \rightarrow T^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}, t_2^{\text{h}} / T^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}, t_3^{\text{h}}$ .

De même, les programmations à  $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$  sous azote de  $T^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$  seront schématisées  $T \rightarrow 300^{\circ}\text{C}, t_1^{\text{h}}$ .

### EXPERIENCE n° 1 - CATALYSEUR n° 93

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	$\text{N}_2$	$20^{\circ}\text{C}, 1\text{h} / 120^{\circ}\text{C}, 18\text{h} / 20^{\circ}\text{C}, 4,5\text{h}$	$20^{\circ}\text{C}$	2,377
2	$\text{O}_2$	$20^{\circ}\text{C}, 76 \text{ torrs}, 0,5\text{h} / 20^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}, 23\text{h}$	$20^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}$	2,375
3	$\text{N}_2$	$20^{\circ}\text{C}, 2\text{h} / 120^{\circ}\text{C}, 33,5\text{h}$	$120^{\circ}\text{C}$	2,440
4	$\text{H}_2$	$120^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}, 21\text{h}$	$120^{\circ}\text{C}, 1 \text{ atm}$	8,141
5	$\text{N}_2$	$120^{\circ}\text{C}, 18\text{h} / 20^{\circ}\text{C}, 6\text{h}$	$20^{\circ}\text{C}$	8,198
6	$\text{O}_2$	$20^{\circ}\text{C} \rightarrow 270^{\circ}\text{C}, 76 \text{ torrs}, 40\text{mn} / 270^{\circ}\text{C}, 76\text{torrs}, 4\text{h}$	$270^{\circ}\text{C}, 76 \text{ torrs}$	3,554



EXPERIENCE n° 2 (FIGURE 8) - CATALYSEUR N° 93

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 1,5h/120°C, 47h	120°C	2,014
2	N <sub>2</sub>	220°C, 29,5h	220°C	2,840
3	O <sub>2</sub>	220°C, 76 torrs, 5h	220°C, 76 torrs	2,736
4	N <sub>2</sub>	220°C, 12h	220°C	2,806
5	N <sub>2</sub>	270°C, 12h	270°C	3,067
6	O <sub>2</sub>	270°C, 76 torrs, 12h	270°C, 76 torrs	2,941
7	N <sub>2</sub>	270°C, 40,5h	270°C	2,979

EXPERIENCE N° 3 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 23h	120°C	1,040
2	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 24h	120°C	5,810
3	N <sub>2</sub>	120°C, 23,5h	120°C	5,912
4	O <sub>2</sub>	120→220°C, 76 torrs, 0,5h/220°C, 76 torrs, 3,5h/270°C, 76 torrs, 0,5h	270°C, 76 torrs	2,100



EXPERIENCE N° 4 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,422
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58 torrs, 24h	120°C, 58 torrs	4,076
3	N <sub>2</sub>	120°C, 22h	120°C	4,292
4	O <sub>2</sub>	120→220°C, 76 torrs, 0,5h/220°C, 76 torrs, 1,5h/270°C, 76 torrs, 0,5h	270°C, 76 torrs	2,483

EXPERIENCE N° 5 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Température, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 23h	120°C	1,667
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torrs, 8h, 1atm, 3h/120→150°C, 1 atm, 1h/150°C, 1 atm, 12h	150°C, 1 atm	5,483
3	N <sub>2</sub>	150°C, 1,5h/120°C, 21h	120°C	5,533
4	O <sub>2</sub>	120→220°C, 76 torrs, 0,5h/220°C, 76torrs, 2,5h	220°C, 76 torrs	2,618



EXPERIENCE N° 4 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,422
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58 torr, 24h	120°C, 58 torr	4,076
3	N <sub>2</sub>	120°C, 22h	120°C	4,292
4	O <sub>2</sub>	120→220°C, 76 torr, 0,5h/220°C, 76 torr, 1,5h/270°C, 76 torr, 0,5h	270°C, 76 torr	2,483

EXPERIENCE N° 5 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Température, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 23h	120°C	1,667
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torr, 8h, 1atm, 3h/120→150°C, 1 atm, 1h/150°C, 1 atm, 12h	150°C, 1 atm	5,483
3	N <sub>2</sub>	150°C, 1,5h/120°C, 21h	120°C	5,533
4	O <sub>2</sub>	120→220°C, 76 torr, 0,5h/220°C, 76 torr, 2,5h	220°C, 76 torr	2,618



EXPERIENCE N° 6 (FIGURE 10 A') - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,905
2	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 8h	120°C, 1 atm	6,143
3	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 16h	120°C, 1 atm	6,362
4	N <sub>2</sub>	120°C, 2h/120→300°C, 6h/300°C, 20h	300°C	10,390

EXPERIENCE N° 7 (FIGURE 10 A) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,900
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torrs, 8h	120°C, 380 torrs	4,398
3	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 16h	120°C, 1 atm	5,017
4	N <sub>2</sub>	120°C, 2h/120→300°C, 6h/300°C, 20h	300°C	10,399



EXPERIENCE N° 8 (FIGURE 10 B) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,857
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torrs, 8h	120°C, 380 torrs	4,361
3	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 3h/120→150°C, 1 atm, 1h/150°C, 1 atm, 12h	150°C, 1 atm	5,656
4	N <sub>2</sub>	150°C, 3h/150→300°C, 5h/300°C, 20h	300°C	10,331

EXPERIENCE N° 9 (FIGURE 10 C) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,911
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torrs, 8h	120°C, 380 torrs	4,412
3	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 2h/120→180°C, 1 atm, 2h/180°C, 1 atm, 12h	180°C, 1 atm	6,708
4	N <sub>2</sub>	180°C, 4h/180→300°C, 4h/300°C, 20h	300°C	10,626



EXPERIENCE N° 10 (FIGURE 10 D) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,930
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torr, 8h	120°C, 380 torr	4,439
3	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 1h/120→210°C, 3h/210°C, 1 atm, 12h	210°C, 1 atm	7,710
4	N <sub>2</sub>	210°C, 5h/210→300°C, 3h/300°C, 20h	300°C	10,524

EXPERIENCE N° 11 (FIGURE 10 E) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,908
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torr, 8h	120°C, 380 torr	4,421
3	H <sub>2</sub>	120→300°C, 1 atm, 6h/300°C, 1 atm, 12h	300°C, 1 atm	11,940
4	N <sub>2</sub>	300°C, 20h	300°C	11,947



EXPERIENCE N° 12  $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$  (n° 95) décomposé 4h à 370°C

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	$\text{N}_2$	20°C, 17h 120°C, 28h	120°C	1,263
2	$\text{H}_2$	120°C, 1 atm, 3,5h/170°C, 1 atm, 23h/220°C, 1 atm, 9h/120°C, 1 atm, 14h	120°C, 1 atm	1,391
3	$\text{N}_2$	120°C, 18h/23°C, 5h	23°C	1,405
4	$\text{O}_2$	23°C, 76 torrs, 23h	23°C, 76 torrs	1,346

EXPERIENCE N° 13 (FIGURE 20) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	$\text{N}_2$	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	2,079
2	$\text{H}_2$	120°C, 58-380 torrs, 8h, 1 atm, 3h	120°C, 1 atm	4,816
3	$\text{H}_2$	120-150°C, 1 atm, 1h/150°C, 1 atm, 12h	150°C, 1 atm	6,019
4	$\text{N}_2$	150°C, 3h/150-300°C, 5h/300°C, 39h	300°C	10,675
5	$\text{N}_2$	300-18°C, 1,5h/18°C, 3h	18°C	10,550
6	$\text{O}_2$	18°C, 76 torrs, 21h	18°C, 76 torrs	9,141
7	$\text{N}_2$	18°C, 1h/120°C, 25h/20°C, 5h	20°C	9,383
8	$\text{O}_2$	20°C, 76 torrs, 10h	20°C, 76 torrs	8,739



EXPERIENCE N° 14 (FIGURE 21 A) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,857
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torrs, 8h, 1 atm, 3h	120°C, 1 atm	4,575
3	H <sub>2</sub>	120→150°C, 1 atm, 1h/150°C, 1 atm, 12h	150°C, 1 atm	5,656
4	N <sub>2</sub>	150°C, 3h/150→300°C, 5h/300°C, 20h	300°C	10,331

EXPERIENCE N° 15 (FIGURE 21 B) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 24h	120°C	1,945
2	H <sub>2</sub>	120°C, 58→380 torrs, 8h, 1 atm, 3h	120°C, 1 atm	4,731
3	H <sub>2</sub>	120→150°C, 1 atm, 1h/150°C, 1 atm, 12h	150°C, 1 atm	5,862
4	N <sub>2</sub>	150→120°C, 0,25h/120°C, 3,75h/19°C, 4h	19°C	5,845
5	O <sub>2</sub>	19°C, 76 torrs, 20h	19°C, 76 torrs	3,322
6	N <sub>2</sub>	19°C, 1,5h/120°C, 46h	120°C	6,119
7	N <sub>2</sub>	120→300°C, 6h/300°C, 20h	300°C	9,125



EXPERIENCE N° 16 (FIGURE 22) - CATALYSEUR N° 93

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 25h	120°C	1,861
2	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 25h	120°C, 1 atm	6,678
3	N <sub>2</sub>	120°C, 19,5h/27°C, 4,5h	20°C	6,754
4	O <sub>2</sub>	27°C, 76 torrs, 23,5h	27°C, 76 torrs	4,577
5	N <sub>2</sub>	27°C, 1h/120°C, 67h/25°C, 5h	25°C	6,952
6	O <sub>2</sub>	25°C, 76 torrs, 24h	25°C, 76 torrs	5,933
7	N <sub>2</sub>	25°C, 0,5h/120°C, 69h	120°C	6,870
8	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 5 mn	120°C, 1 atm	6,659
9	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 10,5h	120°C, 1 atm	6,864
10	N <sub>2</sub>	120°C, 35h/25°C, 28h	25°C	6,936
11	O <sub>2</sub>	25°C, 76 torrs, 24h	25°C, 76 torrs	5,090
12	N <sub>2</sub>	25°C, 1h/120°C, 185h/23°C, 5,5h	23°C	7,109
13	O <sub>2</sub>	23°C, 76 torrs, 24,5h	23°C, 76 torrs	6,325



EXPERIENCE N° 17 (FIGURE 23) - CATALYSEUR N° 93

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 1,5h/120°C, 23,5h	120°C	2,182
2	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 24h	120°C, 1 atm	7,756
3	N <sub>2</sub>	120°C, 20h/22°C, 5h	22°C	7,813
4	O <sub>2</sub>	22°C, 76 torrs, 22,5h	22°C, 76 torrs	5,847
5	N <sub>2</sub>	22°C, 1h/120°C, 71,5h	120°C	7,975
6	H <sub>2</sub>	120°C, 150 torrs, 10 mn	120°C, 150 torrs	7,769
7	H <sub>2</sub>	120°C, 1 atm, 24,5h	120°C, 1 atm	7,900
8	N <sub>2</sub>	120°C, 42,5h/24°C, 5,5h	24°C	7,962
9	O <sub>2</sub>	24°C, 76 torrs, 22,5h	24°C, 76 torrs	6,288
10	N <sub>2</sub>	24°C, 1h/120°C, 67h/25°C, 4,5h	25°C	8,017
11	O <sub>2</sub>	25°C, 76 torrs, 24h	25°C, 76 torrs	7,182



EXPERIENCE N° 18 (FIGURE 24) - CATALYSEUR N° 93

Etat final n°	Gaz utilisé	Températures, pressions et durées intermédiaires	Température et pression finales	$\Delta m$ : perte de poids % prise d'essai
1	N <sub>2</sub>	20°C, 0,5h/120°C, 23h	120°C	2,267
2	H <sub>2</sub>	120°C, 76 torr, 15 mn/120°C, 1 atm, 24h	120°C, 1 atm	6,209
3	N <sub>2</sub>	120°C, 18h/20°C, 6h	20°C	6,290
4	O <sub>2</sub>	20°C, 76 torr, 24h	20°C, 76 torr	3,584
5	N <sub>2</sub>	20°C, 1h/120°C, 71h	120°C	6,740
6	H <sub>2</sub>	120°C, 76 torr, 12 mn/120°C, 1 atm, 9 mn	120°C, 1 atm	6,366
7	N <sub>2</sub>	120°C, 17,5h/20°C, 6h	20°C	6,506
8	O <sub>2</sub>	20°C, 76 torr, 4h	20°C, 76 torr	4,602
9	O <sub>2</sub>	20°C, 76 torr, 20h	20°C, 76 torr	4,644
10	N <sub>2</sub>	20°C, 1h/120°C, 23h	120°C	6,823



## TABLEAUX II

Ces tableaux rassemblent les espèces existant dans les catalyseurs pour chaque état final, après un rappel succinct du traitement qui y conduit. Chaque espèce est évaluée en pourcentage du poids du catalyseur dégazé, pour les expériences où le calcul est possible.

Un astérisque signale les états finals pour lesquels on dispose d'une mesure d'aire spécifique.

Un <sup>0</sup> signale les états pour lesquels on a pu mesurer une aire métallique en cuivre.

X : espèce non existante.

Remarques :

- On a considéré que l'oxygène sur les catalyseurs réduits forme uniquement  $\text{Cu}^+$ .
- Pour les mesures de  $\text{CuCrO}_4$  par réduction et oxydation à 220 ou 270°C (expériences 3, 4 et 5), nous avons représenté la légère adsorption d'oxygène comme une formation de  $\text{Cr}^{6+}$ , afin de simplifier les tableaux. Cela n'a pas de justification expérimentale, les degrés d'oxydation +4 et +5 sont possibles.

### EXPERIENCE N° 2 (FIGURE 8) - CATALYSEUR N° 93

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	X	X	26,7	X
2	N <sub>2</sub> - 220°C	1,0	32,0	40,3	X	X	25,9	X
3	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 220°C	1,3	31,7	40,3	X	X	26,0	X
4	N <sub>2</sub> - 220°C	1,0	32,0	40,3	X	X	25,9	X
5	N <sub>2</sub> - 270°C	0,4	32,6	40,3	X	X	25,6	X
6	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 270°C	0,9	32,1	40,3	X	X	25,8	X
7	N <sub>2</sub> - 270°C	0,6	32,4	40,3	X	X	25,7	X



EXPERIENCE N° 3 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
2	H <sub>2</sub> - 1 atm, 120°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	4,1
4	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 270°C	0,4	32,6	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	25,6	<del>          </del>

EXPERIENCE N° 4 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
2	H <sub>2</sub> - 58 torrs, 120°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	6,1
4	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 270°C	0,4	32,6	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	25,6	<del>          </del>



EXPERIENCE N° 5 - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
2	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 150°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	4,9
4	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 220°C	0,6	32,4	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	25,7	<del>          </del>

EXPERIENCE N° 6 (FIGURE 10 A') - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3	H <sub>2</sub> - 1 atm, 120°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	4,1
4	O <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	ε

EXPERIENCE N° 7 (FIGURE 10 A) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3*	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 120°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	5,5
4*	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	ε

EXPERIENCE N° 8 (FIGURE 10 B) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3*	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 150°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	4,8
4*0	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	ε

EXPERIENCE N° 9 (FIGURE 10 C) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3*	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 180°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	4,0
4*	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	ε

EXPERIENCE N° 10 (FIGURE 10 D) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3*	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 210°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	2,9
4*0	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	ε



EXPERIENCE N° 11 (FIGURE 10 E) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 300°C	<del>          </del>	33,0	4,8	<del>          </del>	35,5	16,5	ε
4 <sup>0</sup>	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	4,8	<del>          </del>	35,5	16,5	ε

EXPERIENCE N° 13 (FIGURE 20) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3*	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 150°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	5,0
4* <sup>0</sup>	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	<del>          </del>
5	N <sub>2</sub> - 300 → 18°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	0,1
6	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 18°C	<del>          </del>	33,0	10,5	11,4	18,4	19,3	0,1
7	N <sub>2</sub> - 120°C	<del>          </del>	33,0	10,5	9,5	20,3	19,1	0,1
8	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 20°C	<del>          </del>	33,0	10,5	14,7	15,1	19,8	0,1



EXPERIENCE N° 14 (FIGURE 21 A) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1*	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3*	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 150°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	5,0
4*0	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	0,2

EXPERIENCE N° 15 (FIGURE 21 B) - CATALYSEUR N° 99

Etat final n°	Rappel du traitement	Cr <sup>6+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>0</sup>	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O
1	N <sub>2</sub> - 120°C	2,8	30,2	40,3	<del>          </del>	<del>          </del>	26,7	<del>          </del>
3	réd. H <sub>2</sub> contrôlée 150°C	<del>          </del>	33,0	10,5	<del>          </del>	29,8	17,9	5,0
5	O <sub>2</sub> - 76 torrs, 18°C	<del>          </del>	33,0	10,5	20,4	9,4	20,5	5,0
6	N <sub>2</sub> - 120°C	<del>          </del>	33,0	10,5	11,1	18,7	19,3	3,3
7	N <sub>2</sub> - 300°C	<del>          </del>	33,0	10,5	11,1	18,7	19,3	0,2



### T A B L E A U X   I I I

En considérant que les  $O^{2-}$  se fixent uniquement sur le cuivre et les  $OH^-$  uniquement sur les  $Cr^{3+}$ , ces deux espèces sont exprimées en termes de monocouches. On rappelle les aires spécifiques et métalliques en  $m^2/g$  de catalyseur.

EXPERIENCE N° 7 (FIGURE 10 A)

Etat final n°	Rappel du traitement	Aire spécifique	Aire métallique	$O^{2-}$	$OH^-$
3	réd. $H_2$ 120°C	50,1	18,5	0	7,8

EXPERIENCE N° 8 (FIGURE 10 B)

Etat final n°	Rappel du traitement	Aire spécifique	Aire métallique	$O^{2-}$	$OH^-$
3	réd. $H_2$ 150°C	50,4	19,4	0	6,9

EXPERIENCE N° 9 (FIGURE 10 C)

Etat final n°	Rappel du traitement	Aire spécifique	Aire métallique	$O^{2-}$	$OH^-$
3	réd. $H_2$ 180°C	58,4	18,3	0	4,5

EXPERIENCE N° 10 (FIGURE 10 D)

Etat final n°	Rappel du traitement	Aire spécifique	Aire métallique	$O^{2-}$	$OH^-$
3	réd. $H_2$ 210°C	63,6	17,2	0	2,8

## EXPERIENCE N° 13 (FIGURE 20)

Etat final n°	Rappel du traitement	Aire spécifique	Aire métallique	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
3	réd. H <sub>2</sub> 150°C	50,4	19,4	0	7,2
4	N <sub>2</sub> - 300°C	66,6	19,4	0	0
5	N <sub>2</sub> - 300-20°C	66,6	19,4	0	0,1
6	O <sub>2</sub> -76 torrs,18°C	66,6	19,4	3,4	0,1
7	N <sub>2</sub> - 120°C	66,6	19,4	2,9	0,1
8	O <sub>2</sub> -76 torrs,20°C	66,6	19,4	4,6	0,1

## EXPERIENCE N° 14 (FIGURE 21 A)

Etat final n°	Rappel du traitement	Aire spécifique	Aire métallique	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
3	réd. H <sub>2</sub> 150°C	50,4	19,4	0	7,2
4	N <sub>2</sub> - 300°C	66,6	19,4	0	0,2

## EXPERIENCE N° 15 (FIGURE 21 B)

Etat final n°	Rappel du traitement	Aire spécifique	Aire métallique	O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
3	réd. H <sub>2</sub> 150°C	50,4	19,4	0	7,2
5	O <sub>2</sub> -76 torrs,18°C	50,4	19,4	6,3	7,2
6	N <sub>2</sub> - 120°C	50,4	19,4	3,4	4,8
7	N <sub>2</sub> - 300°C	66,6	19,4	3,4	0,2

