

50376
1983
237

N° d'ordre : 570

50376
1983
237

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

en vue de l'obtention du titre de

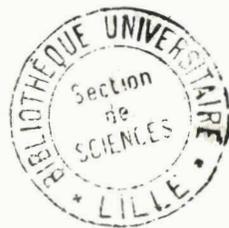
Docteur ès Sciences Physiques

par

Geneviève WROBEL-CAILLIERET

Maître-Assistant

**MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DANS LES ETATS
OXYDE ET REDUIT D'UNE PHASE SPINELLE A BASE DE CUIVRE ET
DE CHROME UTILISEE EN HYDROGENATION SELECTIVE DE DIENES**



Soutenue le 21 janvier 1983 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	Mme	G.	DALMAI	Président
	MM.	J.P.	BONNELLE	Rapporteur
		B.	DELMON	Rapporteur
		M.	LENGLET	Rapporteur
		J.	HEUBEL	Examineur

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

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

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

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

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

.../...

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCO Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A Jean, Cathy, Nathalie et Sandrine

A mes Parents

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, sur un sujet proposé initialement par Monsieur le Professeur J.P. BEAUFILS.

Je remercie Monsieur J.P. BONNELLE, Directeur de ce laboratoire, de m'avoir permis de mener à bien ce travail en créant une équipe sympathique et dynamique autour du sujet "chromite de cuivre". Ses conseils avisés ont toujours été les bienvenus et je lui suis reconnaissante de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Mes remerciements vont également à Madame G. DALMAI, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'a confortée, lors de fructueuses discussions, dans les interprétations avancées, notamment en microscopie électronique, et qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury.

Monsieur B. DELMON, Directeur du Groupe de Physico-Chimie Minérale et de Catalyse de l'Université de Louvain-la-Neuve (Belgique), a bien voulu examiner de façon approfondie le contenu de ce travail et participer au Jury. Je tiens à lui présenter, à cette occasion, mes hommages les plus respectueux.

Qu'il me soit permis de remercier particulièrement ici Monsieur M. LENGLET, Directeur du laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux de Rouen, qui a accepté d'être rapporteur de ce mémoire et de participer au Jury. Sa collaboration et son dynamisme ont été pour moi très précieux et ont permis de faire avancer le travail de façon décisive.

Je suis très honorée de la présence, dans ce Jury, de Monsieur J. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale à l'Université de Lille I, et le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à l'examen de ce mémoire.

Ce mémoire est le résultat d'un ensemble de travaux étroitement imbriqués les uns dans les autres. A cette occasion, je voudrais remercier tous les membres de l'équipe "chromite de cuivre" et particulièrement ceux dont la contribution a été pour moi la plus directe : Messieurs A. D'HUYSSER, C.F. AISSI, M. GUELTON et M. DAAGE.

Je voudrais mentionner spécialement l'aide précieuse que m'ont apportée Madame C. GUELTON pour la préparation des catalyseurs et la mesure des aires spécifiques, et Monsieur P. VANDERHEYDEN pour les travaux photographiques.

J'ai beaucoup apprécié l'aide de Madame C. CHOAIN et de Messieurs J.C. MARCHAL, M. CLEMENT et D. CLAEYS dans les différentes phases de mon travail.

Je voudrais également remercier Mesdames N. STRATMAINS et L. SAINLEGER pour leur contribution à la réalisation du mémoire et leur dévouement, ainsi que Monsieur B. LOYER.

Enfin, il m'est tout particulièrement agréable d'évoquer l'ambiance sympathique créée par l'ensemble de mes camarades de laboratoire.

TABLE DES MATIERES

	<u>PAGE</u>
INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	4
 <u>PREMIERE PARTIE :</u>	
"OBTENTION ET CARACTERISATION D'OXYDES MIXTES DE CUIVRE ET DE CHROME"	
<u>CHAPITRE I : PREPARATIONS D'OXYDES MIXTES DE CUIVRE ET DE CHROME.....</u>	7
I.1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES - MODE DE PREPARATION ADOPTÉ.....	7
I.2. STRUCTURE DES SOLIDES PURS ET MIXTES Cu-Cr-O CONNUS.....	10
I.3. PREPARATION DES OXYDES PURS.....	12
I.3.1. Oxyde de cuivre.....	12
I.3.2. Oxyde de chrome.....	18
I.4. PREPARATION DES OXYDES MIXTES.....	23
I.5. CONCLUSION.....	31
BIBLIOGRAPHIE.....	32
 <u>CHAPITRE II : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLIDES OBTENUS....</u>	35
II.1. INTRODUCTION.....	35
II.2. ETUDE TEXTURALE ET STRUCTURALE.....	36
II.2.1. Résultats déduits de la diffraction X et de mesures d'adsorption.....	36
II.2.2. Microscopie et diffraction électroniques...	38
II.3. EVOLUTION DES SOLIDES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DES COPRECIPITES.....	45
II.3.1. Analyse cristallographique.....	45
II.3.2. Spectroscopie infra-rouge.....	51

.../...

II.4. PRESENCE D'IONS Cr^{6+} DANS LES ECHANTILLONS.....	54
II.4.1. Evolution de la quantité d'ions Cr^{6+} avec le rapport Cu/Cr.....	54
II.4.2. Présence d'ions Cr^{6+} dans la phase spinelle.	54
II.4.3. Origine de la présence d'ions Cr^{6+} dans les solides.....	57
II.5. CONCLUSION.....	63
BIBLIOGRAPHIE.....	64
<u>CHAPITRE III</u> : DISTRIBUTION IONIQUE ET PROPOSITION DE FORMULES.	65
III.1. INTRODUCTION.....	65
III.2. MISE EN EVIDENCE DE L'ION Cr^{3+} EN ENVIRONNEMENT TETRAEDRIQUE.....	65
III.3. MISE EN EVIDENCE DE L'ION Cu^{2+} DANS DEUX TYPES D'ENVIRONNEMENTS.....	72
III.4. DETERMINATION DES FORMULES BRUTES.....	74
III.5. DISTRIBUTION IONIQUE.....	75
III.6. ASPECT MAGNETIQUE.....	78
III.7. CONCLUSION.....	84
BIBLIOGRAPHIE.....	85
CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE.....	87

DEUXIEME PARTIE :

"ETUDE DE L'ETAT REDUIT"

INTRODUCTION.....	89
<u>CHAPITRE I</u> : COMPORTEMENT DES SOLIDES LORS DE DIVERS TRAITEMENTS OXYDO-REDUCTEURS - MISE EN EVIDENCE D'UNE ESPECE HYDROGENE PARTICULIERE INTERVENANT EN CATALYSE.....	91
I.1. INTRODUCTION.....	91
I.2. THERMOGRAVIMETRIE.....	92

.../...

.../...

I.3. EXISTENCE DE DEUX ESPECES D'HYDROGENE - RELATION AVEC LA CATALYSE.....	100
I.3.1. Aspect qualitatif.....	100
I.3.2. Dosage de l'espèce H*.....	105
I.4. DOMAINE D'EXISTENCE DE L'ESPECE H*.....	107
I.5. CONCLUSION.....	110
<u>CHAPITRE II</u> : ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES DIFFERENTS ETATS.....	111
II.1. INTRODUCTION.....	111
II.2. ETUDE TEXTURALE ET CRISTALLOGRAPHIQUE.....	112
II.2.1. Diffraction X.....	112
II.2.2. Microscopie et diffraction électroniques....	112
II.2.3. Mesures d'adsorption.....	117
II.2.4. Etude de l'état déshydraté à 300°C (Etat VI)	119
II.3. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE.....	119
II.4. SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE.....	122
II.5. ETAT DE L'ENSEMBLE DU CUIVRE A L'ETAT REDUIT - EFFET DE L'OXYDATION.....	126
II.5.1. Spectroscopie de photoélectrons.....	126
II.5.2. Susceptibilité magnétique.....	127
II.6. INTERPRETATION DES DIAGRAMMES GRAVIMETRIQUES.....	131
II.7. CONCLUSION.....	133
<u>CHAPITRE III</u> : PROPOSITION ET JUSTIFICATION DE FORMULES A L'ETAT REDUIT.....	135
III.1. INTRODUCTION.....	135
III.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION.....	136
III.3. DETERMINATION DE LA TENEUR EN IONS OH ⁻ DES ECHANTILLONS REDUITS.....	138
III.4. CALCUL DE LA QUANTITE DE CUIVRE REDUIT.....	147
III.4.1. Méthode gravimétrique.....	147
III.4.2. Calculs effectués à partir des résultats S.P.X.....	148

.../...

.../...

III.5. FORMULES ET DISCUSSION.....	149
III.6. ETAT OXYDE.....	151
III.7. ETUDE DES SOLIDES APRES TRAITEMENT SOUS AZOTE A 300°C.....	153
III.7.1. Etat V.....	153
III.7.2. Etat VII.....	154
III.8. EXPLOITATION QUANTITATIVE DES MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE.....	155
III.9. CONCLUSION.....	156

CHAPITRE IV : CORRELATION STRUCTURE-ACTIVITE - NATURE DU SITE ACTIF 157

IV.1. INTRODUCTION.....	157
IV.2. AIRE METALLIQUE.....	157
IV.2.1. Mode opératoire.....	157
IV.2.2. Résultats et discussion.....	160
IV.2.3. Exploitation des résultats sur le plan structural.....	162
IV.3. INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES STRUCTURAUX SUR L'ACTIVITE.....	164
IV.3.1. Activité et sélectivité des catalyseurs.....	164
IV.3.2. Essais de corrélation entre l'activité et différents paramètres texturaux et structuraux.....	166
IV.4. MECANISME DE LA REACTION D'HYDROGENATION.....	169
IV.5. CONCLUSION.....	170
CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE.....	171
BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE.....	174
CONCLUSION GENERALE.....	177
ANNEXE.....	A1 à A8

INTRODUCTION GENERALE

- = 0 0 0 0 0 = -

Le catalyseur appelé "chromite de cuivre" ou "oxyde mixte de cuivre et de chrome" est largement employé, soit seul, soit avec adjonction d'autres cations métalliques, déposé ou non sur supports classiques : alumine ou silice en particulier.

Il peut être utilisé à des fins tout à fait différentes. C'est un catalyseur d'oxydation pour la combustion de CO et d'hydrocarbures tels C_2H_4 ou C_3H_8 (1 à 5).

A ce titre, il pourrait servir pour la purification des gaz d'échappement automobiles. Le "chromite de cuivre" a été largement étudié dans le cadre de la conversion de CO (6 à 12) et de la synthèse du méthanol (13-14). Il est alors souvent associé au zinc. L'adsorption des différents constituants par le catalyseur a été décrite et la nature des sites actifs recherchée.

Le "chromite de cuivre" est enfin un catalyseur d'hydrogénation. Il a été mis au point initialement par Adkins (15) qui en a fait usage dans des réactions en phase liquide sous fortes pressions. Il s'agit essentiellement d'hydrogénations d'aldéhydes ou cétones en alcools et de dérivés nitrés en amines. Ces différentes classes de réactions ont fait l'objet d'études plus récentes en vue d'en préciser les mécanismes (16-17-18) reliés éventuellement à la nature du solide (19-20). Parmi les réactions d'hydrogénation, celle des huiles alimentaires tient une place importante. A l'état brut celles-ci sont constituées de triglycérides d'acides gras. A l'inverse des graisses animales, elles ne contiennent pas d'esters acides gras saturés, mais sont formées d'un mélange d'esters mono et polyinsaturés parmi lesquels figurent l'oléate (une liaison C=C), le linoléate (deux liaisons C=C conjuguables) et le linoléate (trois liaisons C=C conjuguables). Les effets indésirables des esters saturés sont bien connus sur le plan diététique. D'un autre côté, la présence de linoléate dans l'huile pose des problèmes de stockage : par oxydation à l'air et sous l'influence de la lumière, elle provoque le phénomène de rancissement. Il s'avère donc nécessaire d'hydrogéner sélectivement les huiles brutes de façon à supprimer ou du moins réduire considérablement la proportion de triènes sans faire apparaître de composés saturés.

A ce titre, les catalyseurs au cuivre se sont révélés particulièrement intéressants. Bien que moins actifs que leurs homologues au nickel largement employés par ailleurs dans l'industrie, ils possèdent une bien meilleure sélectivité.

Différents catalyseurs au cuivre ont été testés par Koritala et coll.(21-22) dans l'hydrogénation de l'huile de soja. Le cuivre est soit échangé sur tamis moléculaires, soit supporté par certaines alumines ou silices, soit introduit par coprécipitation avec le chrome. Ultérieurement, la même équipe a mis en évidence le caractère particulier des catalyseurs "chromite de cuivre" par rapport à des catalyseurs contenant du nickel, du platine ou du palladium(23).

Selon ces auteurs, la conjugaison des doubles liaisons précède l'hydrogénation. De plus, l'intense isomérisation des doubles liaisons conjuguées qui se produit pendant l'hydrogénation est spécifique des catalyseurs au cuivre(24-25). La répartition du deutérium dans les produits lors de la deutération du méthyl linoléate conduit à penser que le "chromite de cuivre" a un comportement spécifique vis-à-vis de l'hydrogène(23).

L'influence de l'hydrogène a également été notée par Mukherjee et Coll.(26) qui rapportent une plus grande performance d'un catalyseur chromite de cuivre additionné de baryum, lorsque celui-ci est traité préalablement par l'hydrogène.

Il faut noter qu'il y a une grande variété de catalyseurs dits "chromite de cuivre" selon les proportions de cuivre et de chrome et les conditions de préparation. Certains additifs peuvent entrer dans leur composition : ce sont essentiellement le manganèse et le baryum.

De nombreux auteurs se sont attachés à définir le site actif dans le cadre de l'hydrogénation. Pour Adkins, la forme active serait Cu^{2+} . Okkersee et Coll.(27) utilisant Cu-Mg-SiO_2 dans l'hydrogénation en phase gaz du cyclohexène indiquent que l'activité est plutôt reliée aux cristallites de cuivre métal. Par contre, Derouane et Coll.(28), utilisant un catalyseur similaire dans l'hydrogénation de l'éthylène, penchent vers une activité des ions Cu^{2+} de surface. Johansson et Lundin(29) concilient les différents points de vue en montrant qu'il existe plusieurs domaines d'activité dans l'hydrogénation des huiles de soja et de colza reliées à des états de réduction différents du chromite de cuivre(29) et

que le catalyseur idéal consiste en petits cristallites de cuivre métal recouvrant partiellement une couche de cuivre oxydé⁽³⁰⁾. Teichner et Coll.⁽³¹⁾ soulignent l'effet de support sur le cuivre lors de l'hydrogénation sélective du cyclopentadiène et les auteurs attribuent l'activité catalytique aux seuls sites métalliques en interaction avec le support (alumine, silice ou magnésie).

C'est l'aspect particulier du "chromite de cuivre" observé dans les hydrogénations sélectives de polyènes qui a retenu également notre attention. Toute étude mécanistique complète en catalyse hétérogène demande une bonne connaissance du solide, de l'interface solide fluide et des produits de réaction. Dans un but de simplification, nous avons hydrogéné des molécules modèles simples (isoprène, pentadiène 1-3 cis, 1-3 trans et 1-4) sous pression atmosphérique. De ce fait, les problèmes de diffusion dus à la phase liquide disparaissent. Le travail présenté ici se situe dans ce cadre général et a trait plus particulièrement à la connaissance du solide "chromite de cuivre".

Le mémoire se divise en deux parties : l'une consacrée à l'obtention et la caractérisation d'oxydes mixtes Cu-Cr-O, la deuxième à l'étude des catalyseurs à l'état réduit et à l'interaction avec le milieu réactionnel, en vue de définir la nature des sites actifs et de proposer un mécanisme de réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. HERTL, R.J. FARRAUTO, J. Catal. 29, 352 (1973).
- (2) W.L. MORGAN, R.J. FARRAUTO, J. Catal. 31, 140 (1973).
- (3) A.D. TERESHCHENKO, G.E. YUZEFOVICH, V.M. VLASENKO, Kin. Catal. 18 (6), 1481 (1977).
- (4) G.E. YUZEFOVICH, R.P. GURA, React. Kinet. Catal. Lett. 6, 175 (1977).
- (5) Y.F. YU YAO, J.T. KUMMER, J. Catal. 46, 388 (1977).
- (6) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V. Sh. GRUVER, Kin. Catal. 10 (2), 294 (1969).
- (7) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V. Sh. GRUVER, Kin. Catal. 10 (4), 862 (1969).
- (8) B. MIYA, F. HOSNINO, I. IWASA, J. Catal. 5, 401 (1966).
- (9) J. ESCARD, I. MANTIN, R. SIBUT-PINOTE, Bull. Soc. Chim. Fr. 3403 (1970).
- (10) V.I. SHARKINA, G.I. SALOMATIN, E.A. BOEVSKAYA, Kin. Catal. 19 (6); 1598 (1978).
- (11) V.V. GRIGOR'EV, G.A. DANTSIG, V.S. SOBOLEVSKII, N.F. VORONTSOVA, Kin. Catal. 19 (5), 1352 (1978).
- (12) V.E. OSTROVSKII, A.A. DYATLOV, Kin. Catal. 20 (4), 958 (1979).
- (13) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BULKO, J. Catal. 56-407 (1979).
- (14) O. YU. PRUDNIKOVA, O.V. MAKAROVA, T.M. YUR'EVA, React. Kin. Catal. Lett. 14 (4), 413 (1980).
- (15) H. ADKINS, R. CONNOR, J. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931).
- (16) J. JENCK, J.E. GERMAIN, J. Chim. Phys. 75, 810 (1978).
- (17) J. JENCK, J.E. GERMAIN, J. Catal. 65, 141 (1980).
- (18) G. SEO, H. CHON, J. Catal. 67, 424 (1981).
- (19) J. HABER, S.A.M. EL. KHATIB, H. PIEKARSKA-JADOWSKA, Bull. Acad. Pol. Sci. 25, 729 (1977).
- (20) J. HABER, H. PIEKARSKA-SADOWSKA, Bull. Acad. Pol. Sci. 26, 975 (1978).
- (21) S. KORITALA, H.J. DUTTON, J.A.O.C.S. 43, 86 (1966).

- (22) S. KORITALA, H.J. DUTTON, J.A.O.C.S. **43**, 556 (1966).
- (23) S. KORITALA, E. SELKE, H.J. DUTTON, J.A.O.C.S. **50**, 310 (1973).
- (24) S. KORITALA, C.R. SCHOLFIED, J.A.O.C.S. **47**, 262 (1970).
- (25) S. KORITALA, J.A.O.C.S. **47**, 463 (1970).
- (26) K.D. MUKHERJEE, I. KIEWITT, M. KIEWITT, J.A.O.C.S. **52**, 282 (1975).
- (27) C. OKKERSEE, A. DE JONGE, J.W.E. COENEN, A. ROZENDAAL, J.A.O.C.S. **44**, 152 (1967).
- (28) E.G. DEROUANE, J.P. PIRARD, G.A. LHOMME, E. FABRY VOLDERS, Proc. Intern. Symp. Relations between Het. and Hom. Cat. Phenomena, Elsevier, Amsterdam 1975, p. 275.
- (29) L.E. JOHANSSON, S.T. LUNDIN, J.A.O.C.S. **56** (12), 974 (1979).
- (30) L.E. JOHANSSON, S.T. LUNDIN, Ibid. **56** (12), 987 (1979).
- (31) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK, S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. Fr. I, 285 (1978).

PREMIERE PARTIE

OBTENTION ET CARACTERISATION D'OXYDES MIXTES
DE CUIVRE ET DE CHROME

--0000000--

CHAPITRE I

PREPARATIONS D'OXYDES MIXTES
DE CUIVRE ET DE CHROME

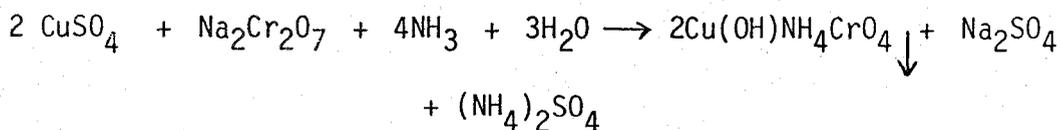
- = 0 0 0 0 0 = -

I.1. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES - MODE DE PREPARATION ADOPTE

Nous avons vu que les catalyseurs Cu-Cr-O sont souvent appelés à tort "chromite de cuivre" car il est rare que le chromite de cuivre stoechiométrique intervienne seul dans la composition du solide.

Adkins et coll.⁽¹⁾ ont les premiers préparé un tel catalyseur à partir du bichromate d'ammonium et du nitrate de cuivre en milieu ammoniacal. Le précipité marron obtenu était séché à l'air et décomposé. Le stade suivant consistait en une mise en suspension dans une solution d'acide acétique à 10%. Le solide final était obtenu après un nouveau séchage. Les mêmes auteurs ont ensuite comparé la préparation initiale à d'autres solides obtenus, soit par mélange mécanique, soit par décomposition des nitrates de cuivre et de chrome, soit par coprécipitation à partir d'un mélange des nitrates et de carbonate d'ammonium⁽²⁾. Seul le dernier mode de préparation fournissait un catalyseur d'activité comparable au premier. L'adjonction d'ions Ba²⁺, Ca²⁺ ou Mg²⁺ favorisait la stabilisation du catalyseur vis-à-vis de la réduction.

Calingaert et Edgar⁽³⁾ ont suivi le même mode opératoire en utilisant comme réactif le sulfate de cuivre et le bichromate de sodium. L'analyse du précipité les a conduits à proposer la formule Cu(OH)NH₄CrO₄ selon :



borohydrure de sodium. Dans les deux cas, la température de décomposition était de 350°C.

Les catalyseurs industriels, eux non plus, ne possèdent pas tous le même rapport atomique Cu/Cr. Les fabricants indiquent la composition des différents solides comme suit :

					Cu/Cr
Girdler G13	53% CuO	39% Cr ₂ O ₃			1,3
G22	42% CuO	40% Cr ₂ O ₃	12% BaO		1
T953	40,1% Cu	31,6% Cr	3,7% Cd		1,3
T970	36,6% Cu	32,7% Cr	6,2% Mn		0,9
Harshaw Cu1106P	40% CuO	47% Cr ₂ O ₃	10% BaO		0,8
Cu0202P	82% CuO	17% Cr ₂ O ₃			4,6

Le rapport atomique Cu/Cr a été calculé pour chacun d'eux d'après les données fournies.

Devant cette grande disparité, il nous a semblé utile de procéder à une étude systématique des différents paramètres pouvant intervenir dans la préparation des catalyseurs Cu-Cr-O.

Il ressort de la bibliographie que l'interaction cuivre-chrome au niveau de la préparation doit avoir une grande importance. C'est d'ailleurs l'un des points qui a retenu particulièrement notre attention. Or Dzisko⁽⁹⁾ dans une étude générale de préparations de catalyseurs classe les méthodes en vue d'étendre au maximum l'interaction entre ions comme suit :

coprécipitation >> précipitation sur un gel = dépôt par adsorption >
 imprégnation sans adsorption > mélange "humide" > précipitation
 sur support inerte > mélange des constituants secs.

Nous avons, pour notre part, choisi la coprécipitation qui nous semble par ailleurs la méthode la plus simple pour faire varier aisément les proportions de cuivre et de chrome dans le solide. Le coprécipité séché est ensuite décomposé thermiquement.

Les solides étant destinés à la catalyse, il est prudent d'éviter la présence de tout élément qui pourrait ne pas s'éliminer par la suite, tels que le chlore et le soufre, dès le stade de la coprécipitation.

C'est pour cette raison que notre choix s'est porté sur les nitrates d'une part, et sur l'ammoniaque comme agent précipitant d'autre part.

Lors de la coprécipitation, plusieurs facteurs interviennent tels le pH, la température, la concentration des solutions et leurs proportions respectives. Les conditions de décomposition du précipité ont elles aussi leur importance ; les paramètres en sont la température de fin de décomposition la vitesse à laquelle cette température est atteinte et l'atmosphère dans laquelle elle s'effectue.

En résumé, le mode général de préparation adopté est le suivant : coprécipitation des hydroxydes de cuivre et chrome par l'ammoniaque à partir des nitrates, filtration et lavage abondant du précipité, séchage à l'étuve à 70-80°C pendant 12h et décomposition thermique à la température souhaitée pendant 4h dans la majorité des cas⁽¹⁰⁾.

L'influence des paramètres énoncés plus haut a été contrôlée systématiquement par diffraction X des solides obtenus après décomposition thermique et, dans certains cas, au stade du précipité. Parallèlement, la fixation de la totalité des ions Cu^{2+} et Cr^{3+} sur les solides a été vérifiée et des mesures d'aires spécifiques ont été effectuées.

I.2. STRUCTURE DES SOLIDES PURS ET MIXTES Cu-Cr-O CONNUS

Les composés connus susceptibles d'être présents dans les produits finaux sont CuO , éventuellement Cu_2O , Cr_2O_3 , CuCrO_4 , CuCr_2O_4 et $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Les caractéristiques structurales de chacun d'eux sont résumées dans le tableau I.

Comme les environnements des ions joueront dans la suite du mémoire un rôle important, il est utile de les préciser dans chaque cas.

Dans CuO , l'ion Cu^{2+} est en site octaédrique déformé puisqu'entouré de 4 ions O^{2-} proches voisins dans un plan et de 2 autres plus éloignés.

Dans Cu_2O , l'ion Cu^+ a comme proches voisins 2 ions O^{2-} selon une disposition linéaire.

$\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$ est isomorphe du corindon $\text{Al}_2\text{O}_3^\alpha$. Le système peut être décrit comme un empilement hexagonal compact d'anions O^{2-} dans lequel les ions Cr^{3+} occupent 2/3 des sites octaédriques.

TABLEAU I

COMPOSE	SYSTEME CRISTALLIN	GROUPE D'ESPACE	PARAMETRES
CuO	Monoclinique	C 2/c	a = 4,684 Å ; b = 3,425 Å ; c = 5,129 Å β = 99°28'
Cu ₂ O	Cubique	Pn 3m	a = 4,2696 Å
Cr ₂ O ₃ α	Hexagonal	R 3̄ c	a = 4,954 Å ; c = 13,584 Å
CuCrO ₄	Orthorhombique	C mcm	a = 5,426 Å ; b = 8,925 Å ; c = 5,878 Å ⁽¹¹⁾ a = 5,457 Å ; b = 9,025 Å ; c = 5,822 Å ⁽¹²⁾
CuCr ₂ O ₄	Quadratique	I 4 ₁ /amd	a = 8,532 Å ; c = 7,788 Å
Cu ₂ Cr ₂ O ₄	Hexagonal		a = 2,975 Å ; c = 17,096 Å
Cr ₂ O ₃ γ	Cubique		a = 8,36 Å

Dans le chromate cuivrique CuCrO₄, le chrome à l'état d'oxydation 6 est en position tétraédrique et le cuivre en site octaédrique.

Le chromite cuivrique CuCr₂O₄ qui nous intéresse particulièrement est un spinelle. Les atomes d'oxygène forment un empilement cubique compact légèrement déformé. Chaque cellule unité contient 8 molécules. 8 des 64 sites tétraédriques et 16 des 32 sites octaédriques sont occupés par des cations. Le chromite de cuivre se présente sous deux formes cristallines: quadratique à basse température et cubique à haute température, la température de transition étant située entre 560 et 600°C selon les auteurs⁽¹³⁻¹⁴⁾. Il est classé par de nombreux auteurs, comme tous les chromites de métaux divalents, parmi les spinelles dits "normaux" dans lesquels les ions trivalents occupent les sites octaédriques et les ions divalents les sites tétraédriques. La possibilité d'inversion, c'est-à-dire de passage d'une partie des Cr³⁺ en sites tétraédriques et de Cu²⁺ en sites octaédriques a été envisagée par quelques auteurs : Miyahara et Ohnishi⁽¹⁵⁾ d'après une étude cristallographique, Kohlmuller

et O'maly⁽¹⁶⁾ par mesures de susceptibilités magnétiques. Plus récemment, Arsène et Lenglet⁽¹⁷⁾ ont mis en évidence une inversion partielle par spectroscopie de réflectance diffuse.

Aux composés stables et connus, il faut ajouter l'existence d'un oxyde de chrome $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ cubique décrit par Laubengayer⁽¹⁸⁾. Cet oxyde est instable et n'a jamais pu être isolé seul. Certains auteurs le suggèrent comme intermédiaire de réaction lors du passage de l'état amorphe à l'oxyde $\text{Cr}_2\text{O}_3\alpha$ cristallisé⁽¹⁹⁾ ou lors de réactions à l'état solide^(20,21). $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ est décrit comme un spinelle lacunaire au même titre que $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$, $\text{Mn}_2\text{O}_3\gamma$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$. D'après des calculs d'intensité de raies de diffraction, Sinha⁽²⁰⁾ préconise la présence de vacances cationiques en sites octaédriques selon la formule $\text{Cr}^{3+}[\text{Cr}_{5/3}^{3+} \square_{1/3}]\text{O}_4^{-2}$, comme pour les autres spinelles cités.

I.3. PREPARATION DES OXYDES PURS

Certains paramètres relatifs à la préparation d'oxydes mixtes retenus au paragraphe I.1. tels la température et le pH de précipitation, ainsi que la température de décomposition, ont été envisagés dans le cas des oxydes purs afin de procéder le plus systématiquement possible. De plus, ces oxydes purs servant de référence par la suite, leur élaboration a fait l'objet d'analyses par différentes techniques : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, diffraction X et spectroscopie I.R... Les réactifs utilisés pour les précipitations sont les nitrates de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de qualité R.P. pour analyses et l'ammoniaque R.P. de densité 0,90. Nous avons uniquement employé des solutions de nitrates diluées (0,1 ou 0,2M) pour ces préparations. L'ammoniaque R.P. est dilué à 20%, ce qui correspond à une molarité de 2,89M.

I.3.1. Oxyde de cuivre

La figure 1 montre que, lors de l'addition d'ammoniaque à une solution de nitrate de cuivre, le palier de précipitation est rapidement atteint quelle que soit la température imposée comprise entre 20 et 60°C. A 80°C, dès pH = 4,5, le précipité formé se décompose et on obtient, dès ce stade, de l'oxyde CuO noir. Le pH de fin de précipitation se situe entre 6 et 6,5. Dès la cessation de formation du précipité, il y a redissolution du cuivre sous forme d'ion cupritétramine selon la

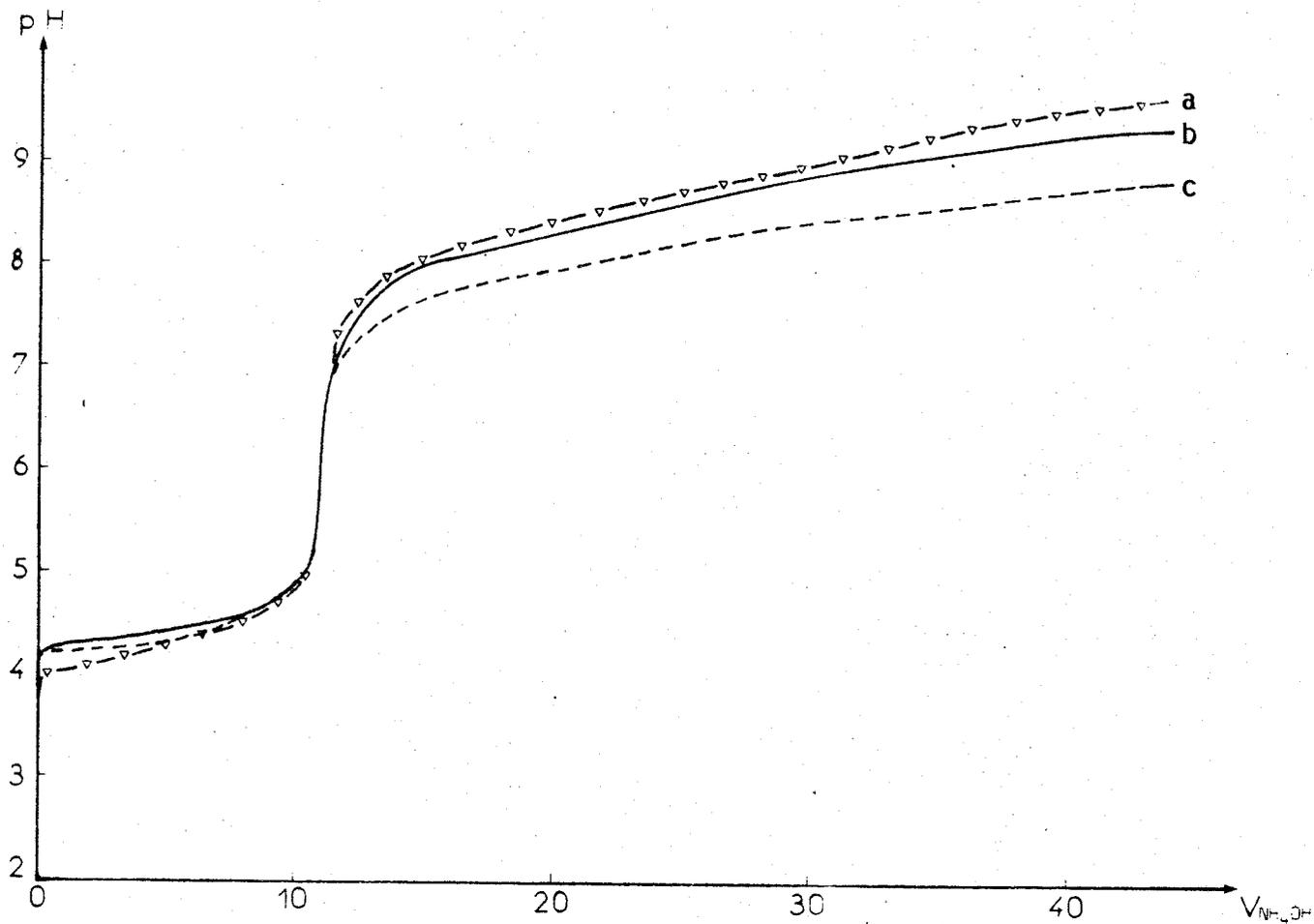


FIGURE 1 : Courbes de précipitation de l'hydroxyde de cuivre $[Cu^{2+}]_0 = 0,1 M$
a : 20°C b : 44°C c : 65°C
Volume initial : 200 cm³



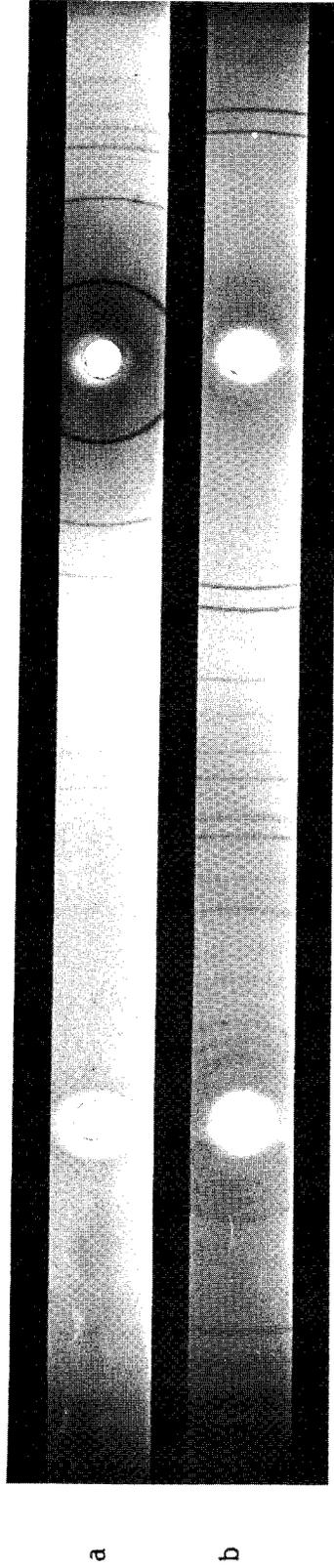


FIGURE 2 : Diagrammes de diffraction X

a : nitrate basique de cuivre $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$

b : oxyde cuivrique CuO



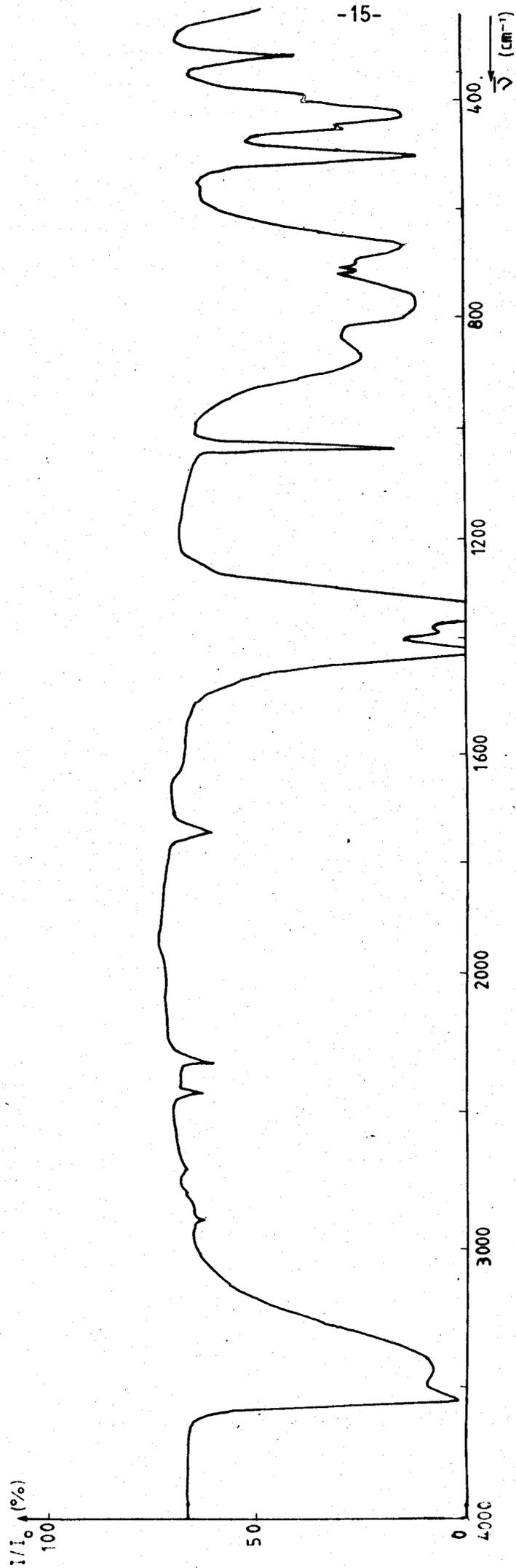


FIGURE 3 : Spectre I.R. de "l'hydroxyde de cuivre"



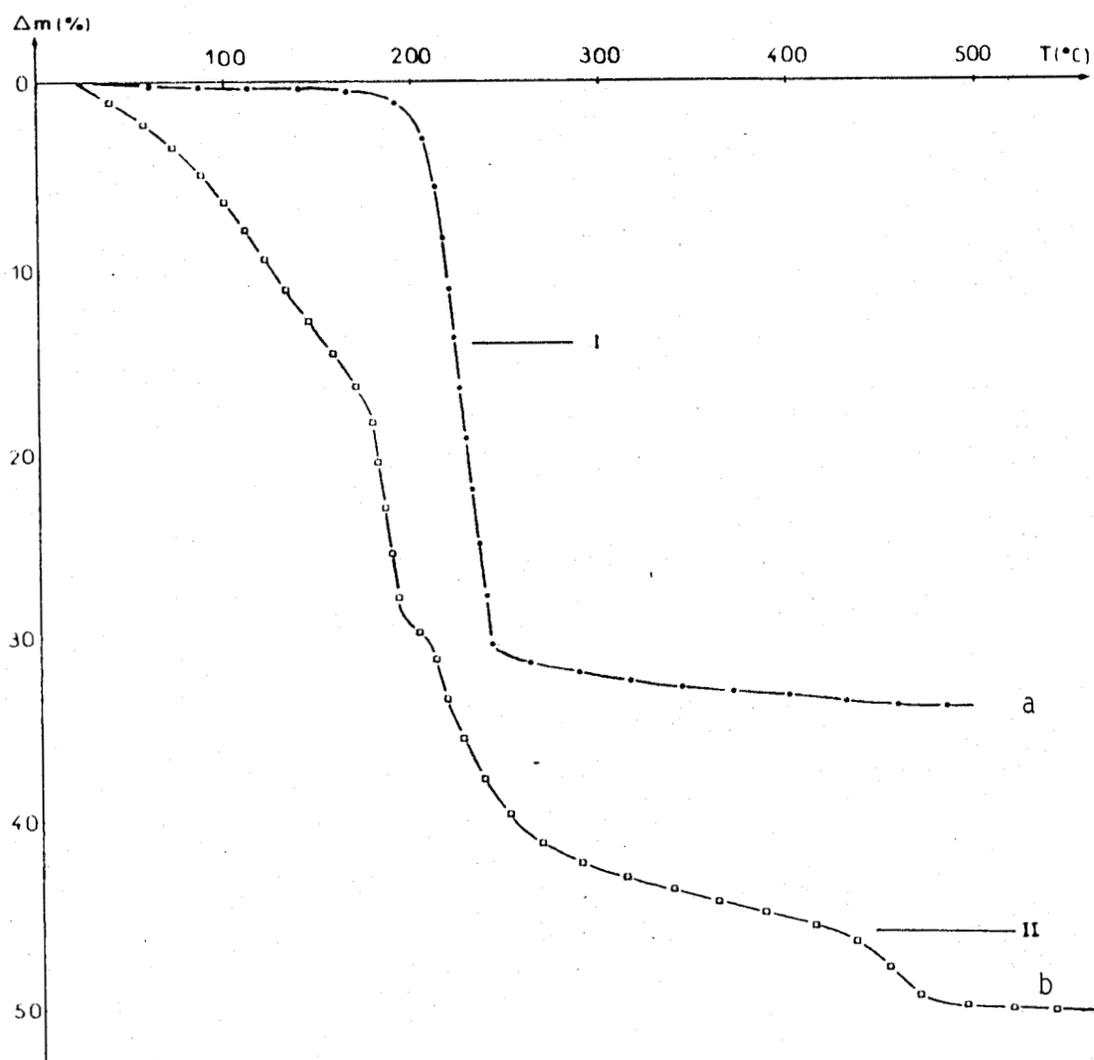


FIGURE 4 : Thermogravimétrie - Décomposition sous azote des précipités séchés.

a : "Hydroxyde de cuivre"

b : "Hydroxyde de chrome" I : Niveau du palier après 2h de traitement à 100°C ; II : Niveau du palier après 4h de traitement à 370°C

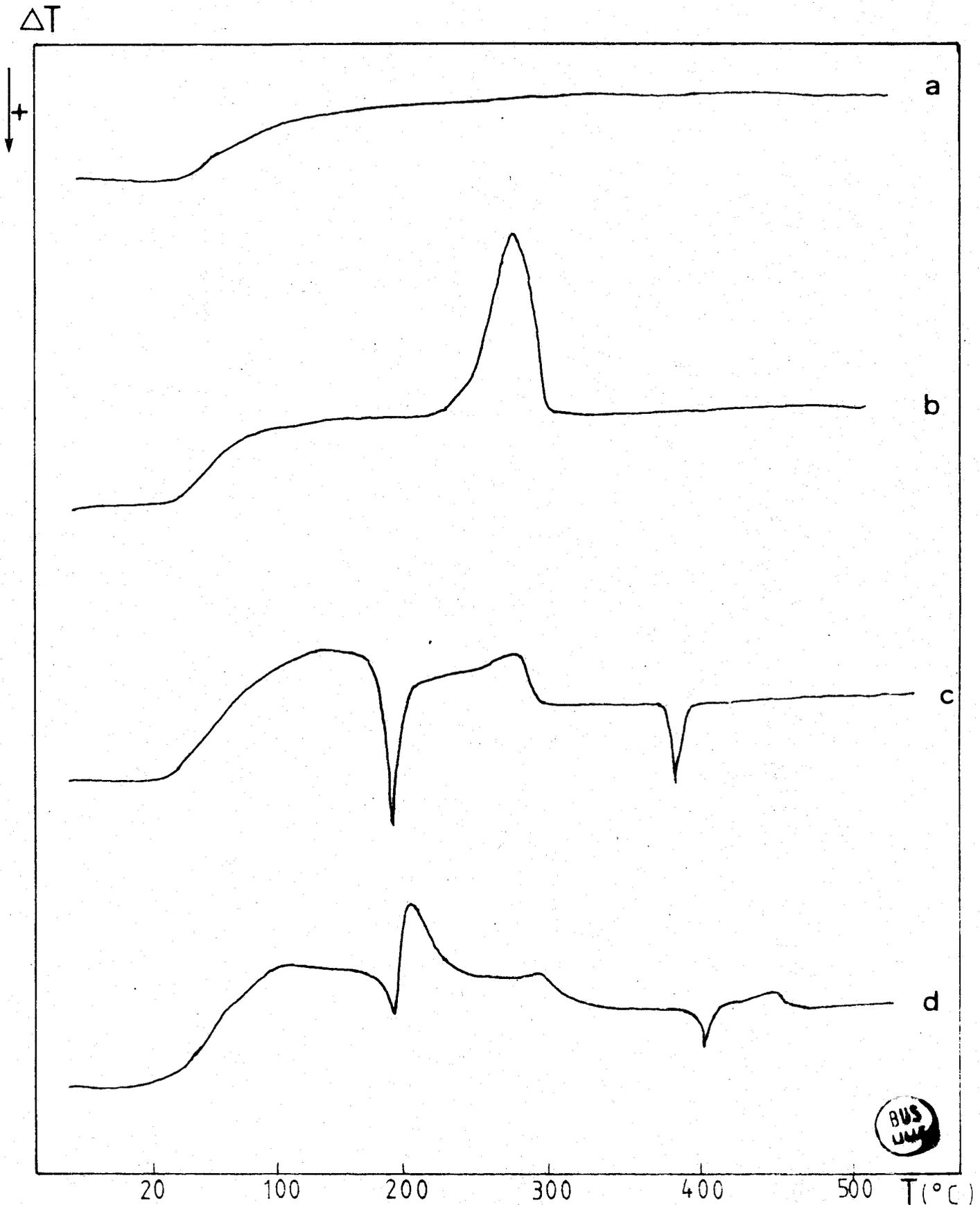
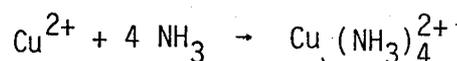


FIGURE 5 : Analyse thermique différentielle sous azote

- a : Creusets vides
- b : "Hydroxyde de cuivre"
- c : Hydroxyde de chrome
- d : Hydroxyde mixte de rapport Cu/Cr = 1

réaction :



La constante K de cet équilibre est en effet élevée :

$$\text{pour } T = 20^\circ\text{C} \quad K = 10^{13,65}$$

$$\text{pour } T = 40^\circ\text{C} \quad K = 10^{11,94}$$

La complexation sera à éviter par la suite de manière à fixer tous les ions Cu^{2+} sur le solide.

Le précipité obtenu à pH 6,3 est un nitrate basique de formule $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. La quantité de base versée à l'équivalence correspond à cette formulation, ainsi que le diagramme de diffraction X du précipité lavé et séché (fig. 2a) (Fiche ASTM 14-687). La présence d'ions NO_3^- est confirmée par les spectres I.R. (fig. 3) qui présente des bandes d'absorption à 820, 1055 et surtout à 1350 et 1420 cm^{-1} . Les autres bandes sont attribuables aux complexes aquo de l'ion Cu^{2+} et à l'ion hydroxyle⁽²²⁾. Le traitement thermique du précipité sous azote conduit à l'oxyde cuivrique CuO bien cristallisé dès 350°C (fig. 2b), et la perte de masse enregistrée correspond exactement à la décomposition du nitrate basique proposé précédemment (fig. 4a), ceci à une température de l'ordre de 240°C. Parallèlement, un seul pic endothermique est visible par A.T.D. à 275°C (fig. 5b). La différence de température observée est attribuable aux vitesses de montée en température imposées dans chacune des techniques.

1.3.2. Oxyde de chrome

Contrairement aux sels de cuivre, les sels de chrome trivalent conduisent, lors de l'addition d'ammoniaque, à des complexes hydroxylés, dont la condensation entraîne la formation d'un précipité volumineux et gélatineux. La première partie des courbes de précipitation (fig. 6) indique nettement l'importance de l'hydrolyse qui s'accroît avec la température. Le palier de précipitation est atteint de façon plus nette quand celle-ci augmente et le saut de pH de fin de précipitation est moins brusque que dans le cas du cuivre ; ce phénomène est en relation avec les vitesses relativement faibles d'établissement des équilibres. De ce fait, le volume d'ammoniaque à ajouter pour obtenir une précipitation totale est difficile à déterminer avec précision, d'autant qu'il dépend de la vitesse d'addition du réactif. C'est ce qui explique, sur

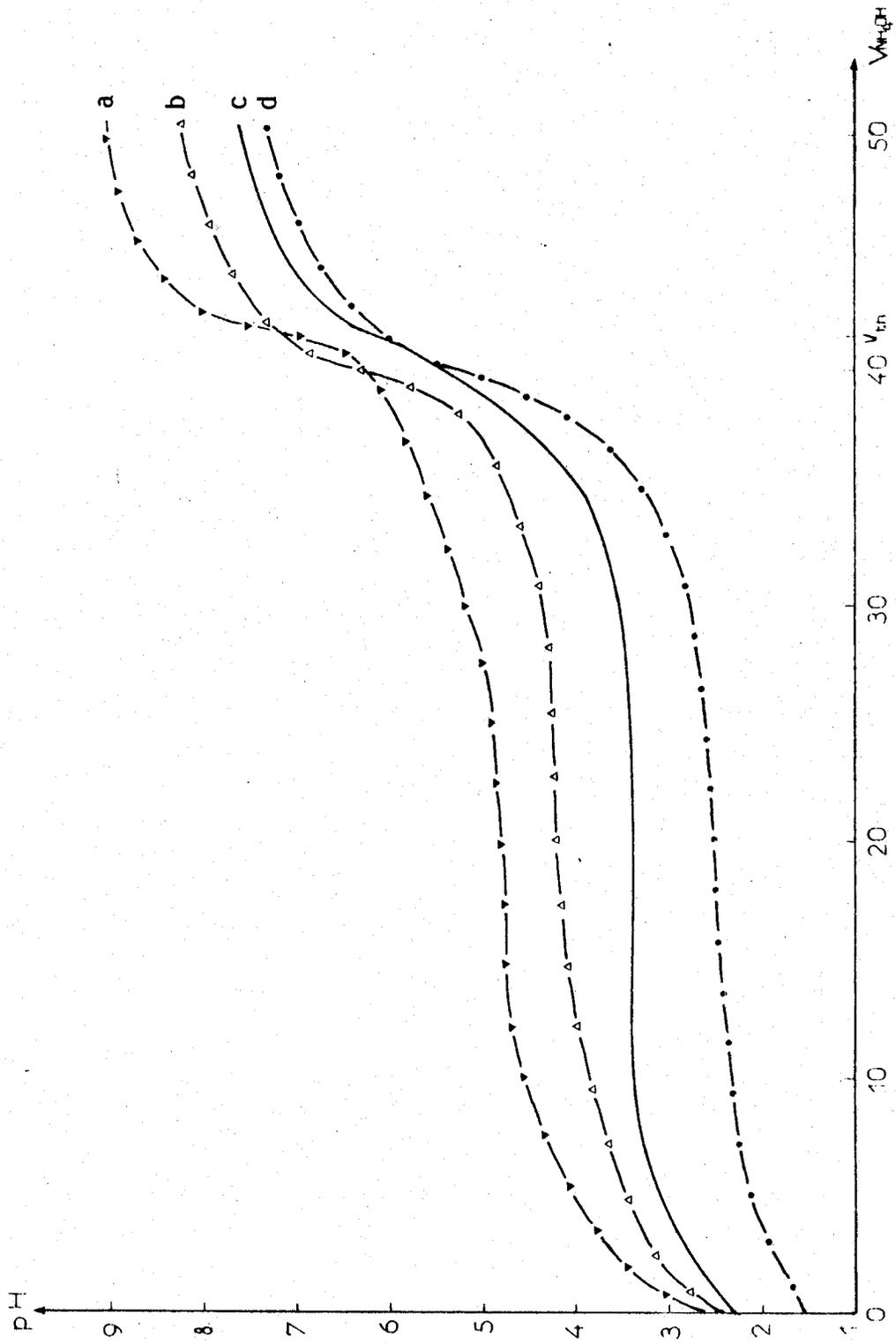
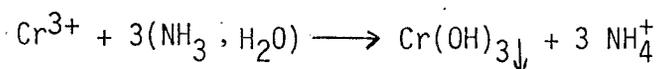


FIGURE 6 : Courbes de précipitation de l'hydroxyde de chrome $[Cr^{3+}]_0 = 0,2 M$

a : 20°C b : 42°C c : 60°C d : 80°C
Volume initial : 200 cm³



la figure 6 sa fluctuation autour d'une valeur V_{th} calculée d'après une stoechiométrie simple :

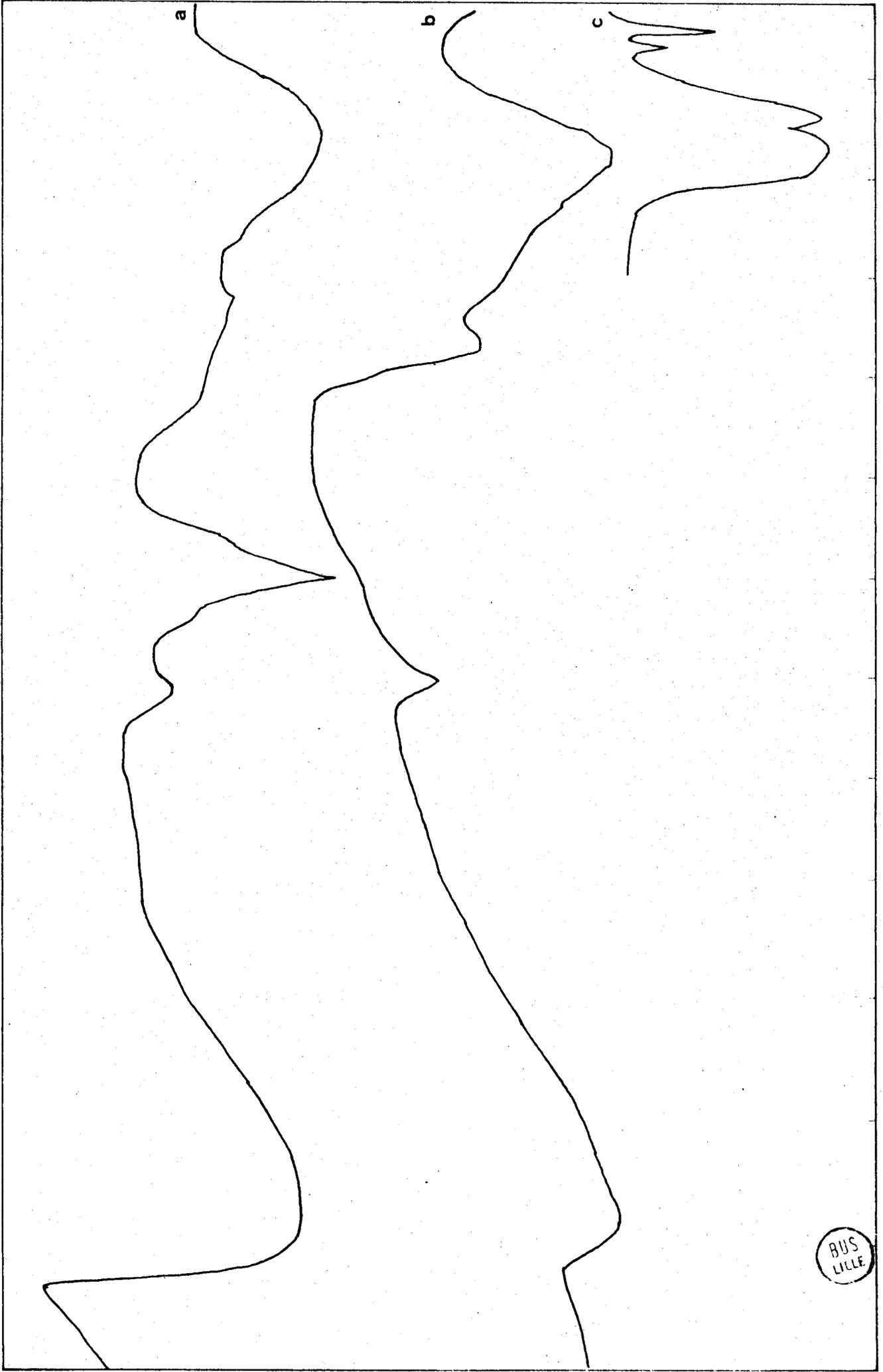


Le spectre I.R. d'un précipité obtenu à 60°C et pH 6,2 (fig. 7a) est caractéristique d'un solide fortement hydraté. La bande relative aux vibrations de valence des groupements hydroxyles centrée sur 3200-3400 cm^{-1} est accompagnée d'une bande faible due aux vibrations de déformation à 1630 cm^{-1} . La bande à 1400 cm^{-1} et la bande très faible à 850 cm^{-1} indiquent la présence d'ions NO_3^- . Il pourrait s'agir, dans ce cas, d'ions adsorbés sur le précipité : une structure de type gel possède en effet des propriétés d'adsorption importantes.

Les massifs 400-800 cm^{-1} et 700-1200 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations chrome-oxygène. Le chrome est dans l'état d'oxydation 3 dans le premier cas et dans un état supérieur pour le deuxième⁽²³⁾. Les massifs sont ici trop mal résolus pour donner plus d'indications. La présence de chrome à un état d'oxydation supérieur à 3 dans le précipité séché à 80°C sous air peut paraître assez surprenante. Pourtant, Derek et Coll. avaient obtenu un résultat semblable⁽²⁴⁾ et ils avaient montré notamment qu'un précipité traité à 100°C sous oxygène comportait des ions Cr^{4+} ou Cr^{5+} , mais non des ions Cr^{6+} .

La composition du précipité se révèle de ce fait mal définie et la diffraction X ne nous apporte aucun renseignement car le solide est amorphe.

Les courbes de thermogravimétrie (fig. 4b) et d'analyse thermique différentielle (fig. 5c), relatives à la décomposition du précipité sous N_2 sont complexes. La première perte de masse continue entre 20 et 150°C correspond à une perte d'eau d'hydratation relativement mobile ; le phénomène est endothermique. Les deux cassures suivantes centrées sur 185 et 230°C du thermogramme sont en relation avec les pics exothermique et endothermique à 195 et 270°C. La première transformation est probablement imputable à la formation de Cr^{6+} , facilitée ici par la présence de nitrates. L'existence d'un pic exothermique aux environs de 200°C en corrélation avec la présence de Cr^{6+} a déjà été signalée par Sorrentino et Coll.⁽²⁵⁾. La deuxième transformation ressemble à ce qui a été vu



4000 3000 2000 1600 1200 800 400 ν (cm⁻¹)

FIGURE 7 : Spectres I.R. a : Précipité séché d'hydroxyde de chrome ; b : Cr₂O₃-370 ; c : Cr₂O₃^a

BUS
LILLE

lors de la décomposition du nitrate basique de cuivre. L'élimination de vapeurs rousses en est d'ailleurs la preuve visible.

Le spectre I.R. de l'oxyde de chrome obtenu après un traitement de 4h sous N_2 à $370^\circ C$ ($Cr_2O_3 - 370$) (fig. 7b) est intermédiaire entre les spectres du précipité et de $Cr_2O_3^\alpha$ trouvé dans la littérature⁽²⁶⁻²⁷⁾ (fig. 7c). Par rapport au précipité on observe une nette diminution de la quantité de groupements hydroxyles et de chrome dans un état de valence supérieure. Comme la bande correspondante est centrée sur 950 cm^{-1} , nous pensons qu'elle peut être attribuée à des groupements chrome (VI)-oxygène comme dans CrO_3 ⁽²⁷⁾. Ainsi, l'oxyde dénommé Cr_2O_3-370 comporte encore dans son réseau des ions Cr^{6+} et OH^- et donc la perte de masse observée entre 370 et $500^\circ C$ correspond à la réduction de ces ions Cr^{6+} restants et au départ d'eau. Dans ce domaine de température se produit également le passage de l'état microcristallisé au $Cr_2O_3^\alpha$ macrocristallisé. Cette transformation est exothermique et la température de transition, à laquelle d'ailleurs se produit un phénomène luminescent, dépend de la vitesse de montée en température adoptée lors du traitement thermique. C'est ce qui explique le décalage entre les températures correspondantes relevées sur le thermogramme et l'enregistrement ATD. Dans les conditions de la gravimétrie, le passage se fait plus progressivement. Nous avons indiqué, sur la figure 4b, les pertes de masse relatives à des traitements de 2h à $100^\circ C$ et $370^\circ C$. En effet la plus grande partie de l'eau faiblement liée s'est évaporée après le premier traitement. La proportion d'eau d'hydratation a été évaluée à partir de l'état final du solide à $500^\circ C$ identifié à $Cr_2O_3^\alpha$ bien cristallisé (fig.8) et de la valeur de la perte de masse du palier à $100^\circ C$. Le calcul aboutit à l'estimation de $1,18\text{ H}_2O/Cr^{3+}$ pour l'échantillon étudié.

Le second palier se situe avant la transformation complète en $Cr_2O_3^\alpha$ et sera pris en compte par la suite.

I.4. PREPARATION DES OXYDES MIXTES

Les résultats obtenus sur les composés purs nous ont servi à préciser les conditions de précipitation des hydroxydes mixtes. Les domaines de pH de précipitation des oxydes purs en fonction de la température de précipitation T_p sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II

T_p (°C)	20	40	60
Cuivre	4-6,1	4,2-6,3	4,3-6,5
Chrome	4,7-7,5	4,2-6,5	3,5-6,0

La température de 80°C n'a pas été prise en compte à cause d'une décomposition éventuelle du précipité.

Bien que le recouvrement des domaines de précipitation soit maximal pour $T_p = 40^\circ\text{C}$, nous avons effectué des essais à une température supérieure du fait de la difficulté à précipiter entièrement Cr^{3+} sans redissoudre partiellement le cuivre sous forme de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, et afin que les équilibres s'établissent plus rapidement. Nous avons vérifié que les courbes de précipitation à 60°C ne présentaient pas d'accident pour des échantillons de rapport atomique théorique $(\text{Cu}/\text{Cr})_{\text{th}}$ de 0,5 et 1. Le cas du rapport 1,5 est moins simple (fig. 9).

L'influence des paramètres tels la température de précipitation, le pH de fin de précipitation (pH_f) la concentration des solutions initiales de nitrates ($[\text{Cu}^{2+}]_0$ et $[\text{Cr}^{3+}]_0$) apparaît dans le tableau III.

L'homogénéité des solides obtenus est testée par l'analyse de leur structure après décomposition à 350-370°C et 500°C. Ces températures de décomposition (T_D) ont été choisies d'après les données bibliographiques.

Lorsque la coprécipitation est effectuée à 20°C, le solide obtenu à 350 ou 370°C est hétérogène (Tab. III a et e). Par contre, il présente une structure homogène s'il provient d'une précipitation à 60°C (Tab. III c et g). L'influence de T_p est également visible pour les échantillons traités à 500°C (Tab. III b et d).

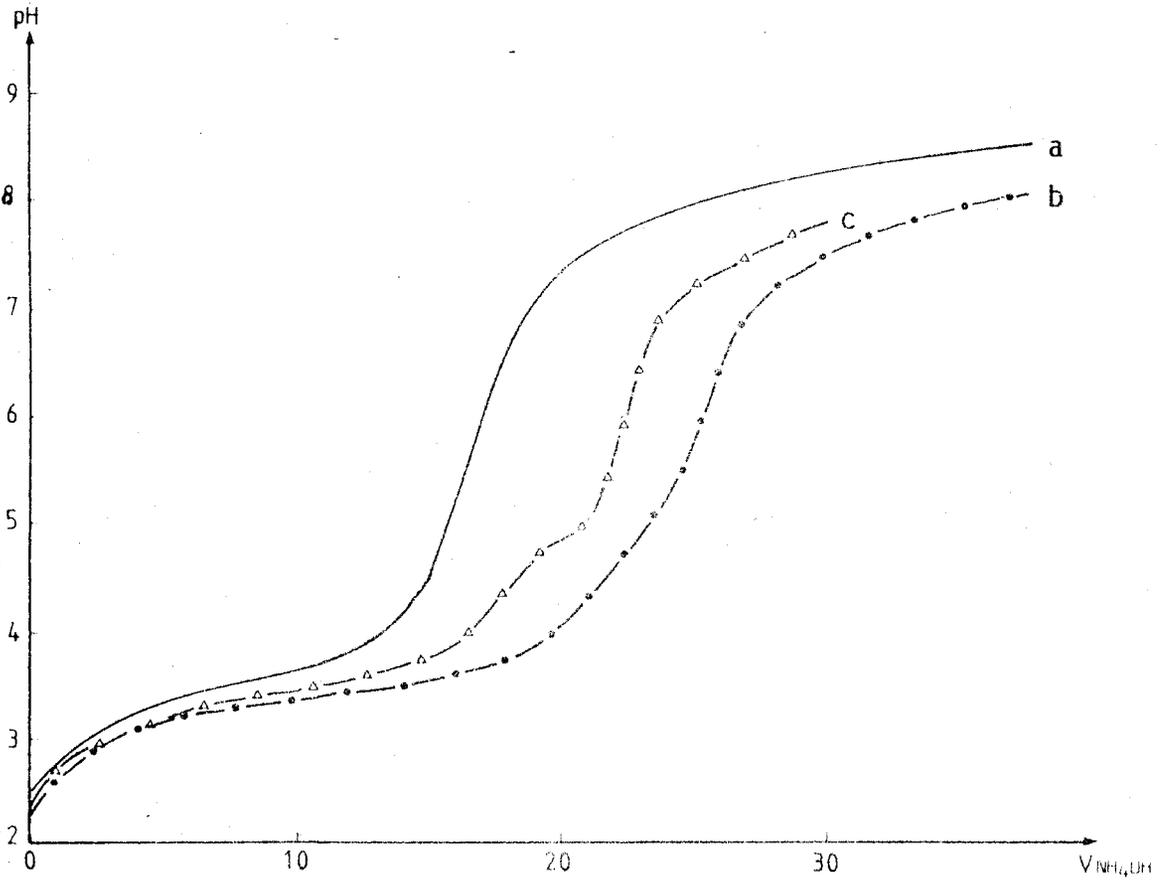


FIGURE 9 :

Courbes de précipitation des hydroxydes mixtes. $T_p = 60^\circ C$.
Volume initial : 200 cm^3

a : $Cu/Cr = 0,5$ $[Cu^{2+}]_0 = [Cr^{3+}]_0 = 0,1\text{ M}$

b : $Cu/Cr = 1$ $[Cu^{2+}]_0 = 0,1\text{ M}$ $[Cr^{3+}]_0 = 0,2\text{ M}$

c : $Cu/Cr = 1,5$ $[Cu^{2+}]_0 = 0,1\text{ M}$ $[Cr^{3+}]_0 = 0,2\text{ M}$



TABLEAU III

ECHANTILLON	(Cu/Cr) _{th}	[Cu ²⁺] ₀ mole/l	[Cr ³⁺] ₀ mole/l	T _p (°C)	pH _f	FILTRAT [Cu ²⁺] ppm	T _D (°C)	A.S. (m ² g ⁻¹)	(Cu/Cr) _{exp}	STRUCTURE	OBSERVATIONS
a	0,5	0,1	0,2	20	7,5		350			CuO(f), Cr ₂ O ₃ (m), CuCr ₂ O ₄ (f)	
b	0,5	0,1	0,2	20	7,5		500			Cr ₂ O ₃ (f), CuCr ₂ O ₄ (f)	
c	0,5	0,1	0,2	60	6,5	0,5	350	86	0,49-0,53	(CuCr ₂ O ₄)	
d	0,5	0,1	0,2	60	6,5	0,5	500	17	0,49-0,53	CuCr ₂ O ₄	
e	1	0,1	0,2	20	7,5		350			CuO(f), CuCrO ₄ (tf), X(f)	
f	1	0,1	0,2	20	7,5		500			CuO(f), CuCr ₂ O ₄ (f)	
g	1	0,1	0,2	60	6,5	0,5	370	47	1,0-1,03	X	
h	1	0,1	0,2	60	6,5	0,5	500	20	1,0-1,03	CuO(f), CuCr ₂ O ₄ (f)	
i	1	0,1	0,2	60	4,96	24					
j	1	0,1	0,2	60	5,55	1,5					
k	1	0,1	0,2	60	5,93	1,3					
l-	0,8	0,1	0,2	60	6,5	1,6	370	49		X	300°C/h
m	0,8	0,1	0,2	60	6,5	1,6	500	18,5		CuO(f), CuCr ₂ O ₄ (f)	
n	0,8	0,1	0,2	60	5,93	0,5	375	38		X	100°C/h
p	0,9	0,1	0,2	60	6,15	0	370	40		X	
q	1,2	0,1	0,2	60	6,5	1,3	350			Amorphe	
r	1,2	0,1	0,2	60	6,55	3,8	370	38		X	
s	1,5	0,1	0,2	60	6,55	3,8	375	38	1,4	X	
t	1,7	0,1	0,2	60	6,27	0	370	26	1,76	X	
u	2,0	0,1	0,2	60	6,32	4,6	370	30	1,9	X(f), CuO(f), CuCrO ₄ (tf)	Filtrat bleu
v	2,5	0,1	0,2	60	6,32	45	370	29	2,0	X(m), CuO(f), CuCrO ₄ (f)	Filtrat bleu
w	1	0,1	0,1	60	6,47	0,5	370	44		X	
x	1	0,5	0,5	60	6,40	60,9	370	24			Filtrat bleu
y	1	1	1	60	6,40		370	31		CuCr ₂ O ₄	Filtrat bleu

F : Fort

m : moyen

f : faible

tf : très faible



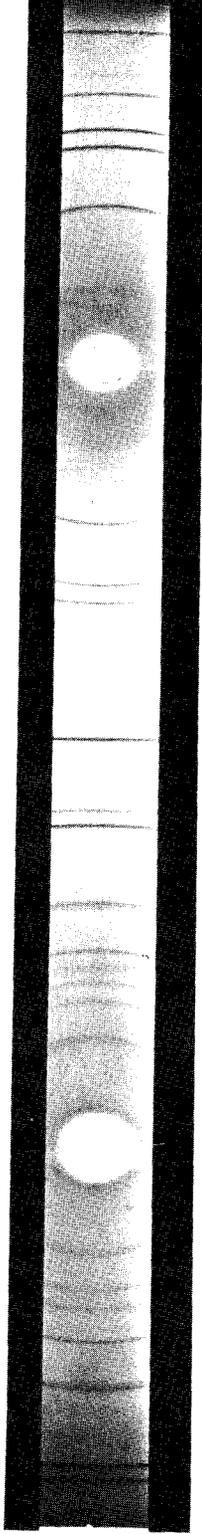


FIGURE 8 : Diagramme de diffraction X de l'hydroxyde de chrome décomposé à 500°C

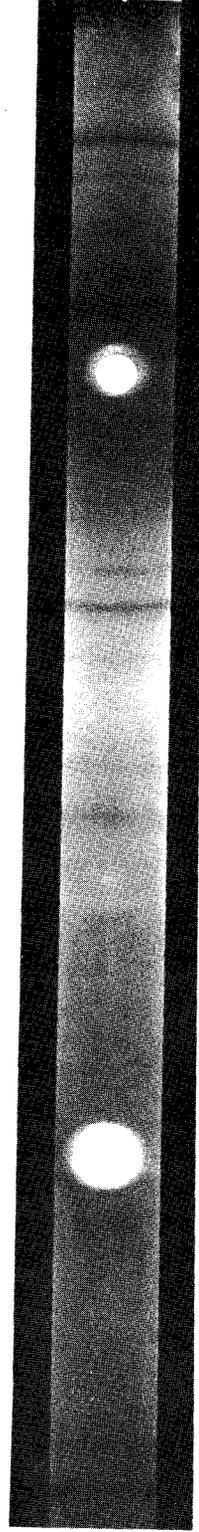


FIGURE 10 : Diagramme de diffraction de la phase spinelle cubique. Cu/Cr = 1



L'échantillon c de rapport atomique $(\text{Cu/Cr})_{\text{th}} = 0,5$ présente une structure quadratique qui s'écarte pourtant légèrement de celle du chromite cuivrique bien défini attendu. Une évolution vers la phase stoechiométrique est obtenue par une augmentation de T_D (Tab. III d et Tab. IV).

TABEAU IV : Influence de la température de décomposition sur un échantillon de rapport $\text{Cu/Cr} = 0,5$

$T_D = 350^\circ\text{C}$	$d(\text{Å})$ $T_D = 500^\circ\text{C}$	$d(\text{Å})$ THEORIQUE	$d(\text{Å})$ (ASTM)	h k l
4,83 tf	4,77 tf	4,769	4,87 (15)	111
3,00 f	3,01 m	3,016	3,01 (25)	220
2,89 f	2,87 F	2,876	2,874 (35)	202
2,53 F	2,55 TF	2,549	2,556 (100)	311
241 tf	2,39 F	2,385	2,401 (60)	{113 222}
2,11 tf	2,13 m	2,133	2,13 (25)	400
-	1,95 tf	1,947	-	004
1,71 f	1,71 m	1,713	1,706 (15)	422
1,63 m	1,64 F	1,636	1,629 (40)	{224 511}
1,60 f	1,59 f	1,590	-	333
1,500 f	1,503 F	1,503	1,505 (30)	440
1,445 m	1,436 F	1,438	1,442 (40)	{531 404}
1,274 m	1,275 F	1,275	1,276 (15)	533

Le même phénomène est observable dans le cas du rapport $(\text{Cu/Cr})_{\text{th}} = 1$ (Tab. III g et h) à la différence essentielle près que la structure à 370°C est particulière (Fig. 10). La phase obtenue, appelée X dans un premier temps, ne présente plus le dédoublement caractéristique de la phase quadratique nettement

visible sur les plans de type $\{220\}$. Nous reviendrons en détail sur cette phase dans les chapîtres suivants.

L'analyse des filtrats par absorption atomique montre qu'un pH de fin de précipitation de 5,9 à 6,5 pour $T_p = 60^\circ\text{C}$ est satisfaisant (Tab. III i,j,k,l,n). Ceci est en accord avec l'étude concernant les oxydes purs.

Par ailleurs, le dosage des éléments Cu et Cr dans les solides eux-mêmes a été effectué pour une série d'entre eux (Tab. III). Les échantillons sont dissous dans l'acide perchlorique concentré et chaud et les solutions analysées par absorption atomique. La corrélation avec l'analyse des filtrats est bonne et la comparaison des rapports atomiques théoriques et expérimentaux $(\text{Cu/Cr})_{\text{exp}}$ est tout à fait satisfaisante dans la plupart des cas. L'incertitude portant sur la valeur expérimentale est de l'ordre de 3%.

L'utilisation de solutions initiales de concentrations supérieures à 0,2M rend l'homogénéisation au niveau du précipité moins bonne. La fixation des ions Cu^{2+} est plus difficile et le solide obtenu à 370°C ne présente plus les mêmes caractéristiques (Tab. III w,x,y).

Compte tenu de l'ensemble des résultats, les conditions de préparations adoptées par la suite en vue d'obtenir une forte interaction cuivre-chrome seront les suivantes :

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 \text{ et } [\text{Cr}^{3+}]_0 : 0,1 \text{ à } 0,2\text{M}$$

$$T_p = 60^\circ\text{C}$$

$$5,9 < \text{pH}_f < 6,5$$

$$T_D = 370^\circ\text{C}$$

Une fois ces conditions précisées, il était important de connaître le domaine d'existence de la phase X découverte pour une valeur particulière de Cu/Cr. Les résultats obtenus (Tab. III I à v) montrent que ce rapport a peu d'incidence sur la structure X dans les limites 0,8 à 1,7 du rapport Cu/Cr. A partir de $(\text{Cu/Cr})_{\text{th}} = 2,0$, le solide obtenu est hétérogène : à côté de la phase X apparaissent les phases CuO et CuCrO_4 (tab. III u et v). Il faut d'ailleurs noter que pour ces derniers la fixation du cuivre est plus difficile à réaliser comme le montrent les analyses des filtrats et des solides.

L'étude du précurseur dans le domaine d'homogénéité est à cet égard instructive. Quel que soit le rapport $(Cu/Cr)_{th}$, le précipité obtenu présente un diagramme de diffraction qui n'est ni celui d'un hydroxyde de cuivre basique ou non, ni d'un hydroxyde de chrome et qui n'est pas répertorié dans le fichier ASTM. Le diagramme se compose de trois raies larges (Tab. V).

TABLEAU V

d (A°)	8,9	4,46	2,65
I	F	m	f

Son spectre I.R. (Fig. 11) ressemble beaucoup à celui du précipité obtenu dans le cas du chrome seul. Ces résultats expérimentaux sont en accord avec la possibilité de la formation d'un composé hydraté $M(CrO_2)_n \cdot H_2O$ où M est un cation divalent, dès le stade de la précipitation, signalée par Yur'eva, Borekov et Coll. (25).

La durée de la décomposition du précipité à la température T_D a été fixée arbitrairement à 4h. Elle est justifiée par le fait qu'un temps plus long (24h) ne modifie pas ou très peu la structure. L'apparition de CuO en quantité très faible est possible mais non de règle.

L'influence des différents paramètres se fait ressentir sur les aires spécifiques des solides obtenus (Tab. III). De façon générale, l'aire spécifique diminue quand le rapport Cu/Cr augmente et, pour un même rapport Cu/Cr, quand la température de décomposition augmente. Un autre paramètre a ici son importance : c'est le temps de montée en température lors de la décomposition ; une vitesse de $300^\circ/h$ favorise une plus grande division qu'une vitesse de $100^\circ/h$. (Tab. III l et n). Ceci explique en partie la marge d'erreur importante constatée sur les aires spécifiques d'échantillons différents, tous paramètres égaux par ailleurs.

BUS
LILLE

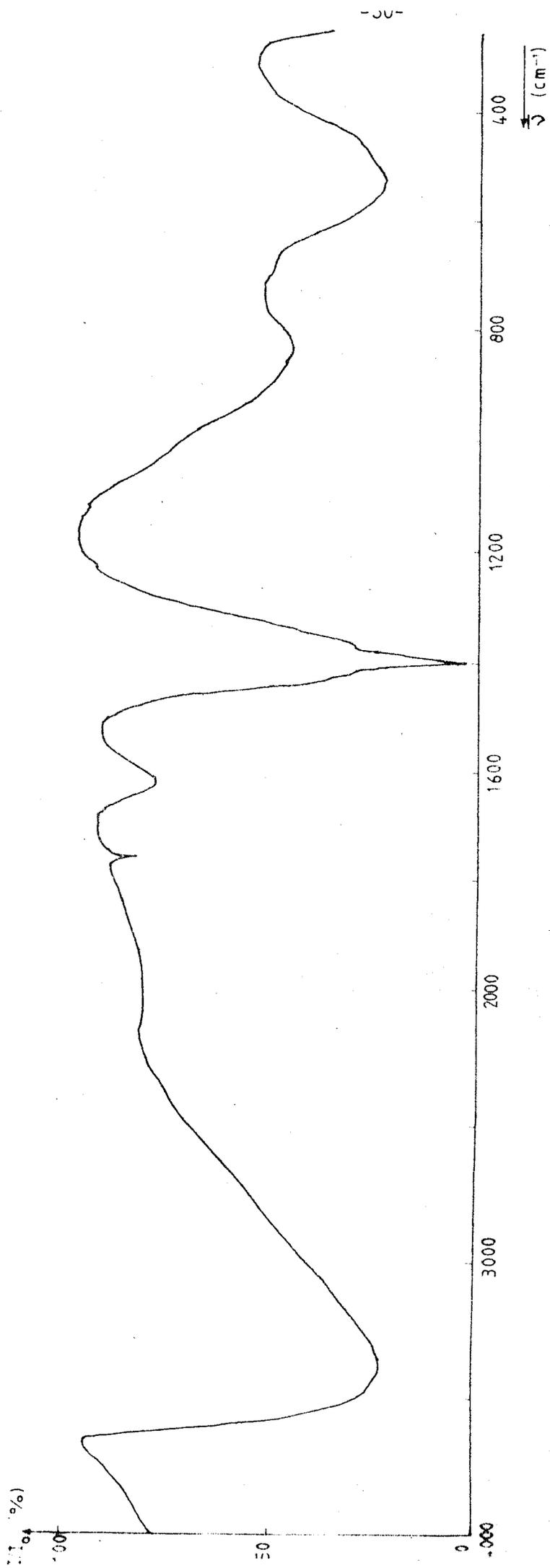


FIGURE 11 : Spectre I.R. de l'hydroxyde mixte

I.5. CONCLUSION

Une étude systématique de tous les facteurs qui interviennent dans l'élaboration des oxydes mixtes de cuivre et de chrome, a permis de sélectionner des conditions d'obtention d'une phase particulière, différente de CuCr_2O_4 pour des rapports atomiques Cu/Cr compris entre 0,8 et 1,7. Le précurseur n'est pas un mélange d'hydroxydes de cuivre et de chrome et ceci laisse prévoir, lors de la décomposition, une interaction cuivre-chrome importante, en particulier pour la température de 370°C .

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. ADKINS, R. CONNOR, J. Am. Chem. Soc. **53**, 1091 (1931).
- (2) R. CONNOR, K. FOLKERS, H. ADKINS, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1138 (1932).
- (3) G. CALINGAERT, G. EDGAR, Ind. Eng. Chem. **26**, 878 (1934).
- (4) J.D. STROUPE, J. Am. Chem. Soc. **71**, 569 (1949).
- (5) H. ADKINS, E.E. BURGOYNE, H.J. SCHEIDER, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2626 (1950).
- (6) T.W. RIENER, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1130 (1949).
- (7) P.W. SELWOOD, F.N. HILL, H. BOARDMAN, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2056 (1946).
- (8) S. KORITALA, H.J. DUTTON, J.A.O.C.S. **43**, 556 (1966).
- (9) V.A. DZIS'KO, Kin. Catal. **21**, 257 (1980).
- (10) G. WROBEL, P. WALTER, J.P. BEAUFILS, C.R. Acad. Sci. C **283**, 335 (1976).
- (11) K. BRANDT, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol. **17**, 11 (1943).
- (12) J. ARSENE, M. LENGLET, A. ERB, P. GRANGER, Rev. Chim. Miné. **15**, 318 (1978).
- (13) H. OHNISHI, T. TERANISHI, J. Phys. Soc. Jap. **16**, 35 (1962).
- (14) UST'YANTSEV, V.P. MAR'EVICH, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater. **9**, 336 (1973).
- (15) MIYAHARA, H. OHNISHI, J. Phys. Soc. Jap. **12**, 1296 (1956).
- (16) R. KOHLMULLER, J. OMALY, Bull. Soc. Chim. Fr. 4383 (1968).
- (17) J. ARSENE, Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen 1979.
- (18) A.W. LAUBENGAYER, H.W. McCUNE, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2362 (1951).
- (19) R. Sh. MIKHAIL, S.A. SELIM, J. Appl. Chem. Biotechnol. **24**, 557 (1974).
- (20) K.P. SINHA, A.P.B. SINHA, J. Phys. Chem. **61**, 758 (1957).
- (21) P. BRACCONI, L.C. DUFOUR, J. Phys. Chem. **79**, 2395 (1975).

- (22) K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. J. Wiley & Sons, Inc., New York, London 1963, p. 92 et 156.
- (23) D.M. SHOPOV, A.N. PALAZOV, *Kin. Catal.* **6**, 864 (1965).
- (24) J. DEREN, J. HABER, A. PODGORECKA, J. BURSRY, *J. Catal.* **2**, 161 (1963).
- (25) M. SORRENTINO, L. STEINBRECHER, F. HAZEL, *J. Colloid Inter. Sci.* **31**, 307 (1969).
- (26) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V.I. ZHARKOV, L.G. KARKCHIEV, V.V. POPOVSKI, V.A. CHIGRINA, *Kin. Catal.* **9**, 1291 (1968).
- (27) J. PREUDHOMME, *Thèse Liège* 1970.
- (28) T. DUPUIS, *C.R. Acad. Sci.* **246**, 3332 (1958).

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

DES SOLIDES OBTENUS

- = 0 0 0 0 0 = -

II.1. INTRODUCTION

Si l'analyse cristallographique a constitué un critère de sélection pour le mode de préparation des solides, elle est insuffisante pour conclure à leur homogénéité lorsque seul le diagramme de la phase X est présent. Dans le domaine de température exploré, le degré de cristallinité est faible et on ne peut donc pas exclure la possibilité d'existence d'autres phases amorphes ou composées de grains de taille trop faible pour donner lieu à la diffraction X. Il s'avérait donc nécessaire de procéder à une étude microscopique des solides traités à 370 et 500°C.

Une évolution importante a été constatée dans ce domaine de température. L'état des échantillons à 500°C est beaucoup mieux défini et il peut nous servir de référence dans de nombreux cas. Des informations importantes pourront alors être tirées pour les solides décomposés à 370°C d'études thermogravimétriques et de spectroscopie infra-rouge ainsi que d'études complémentaires en diffraction X.

II.2. ETUDE TEXTURALE ET STRUCTURALE

II.2.1. Résultats déduits de la diffraction X et de mesures d'adsorption

Le tableau VI résume les résultats obtenus par diffraction X, compte tenu d'une correction effectuée sur une substance étalon (NaCl) pour les rapports atomiques Cu/Cr compris entre 0,8 et 1,7.

TABLEAU VI

0,8 \leq Cu/Cr \leq 1,7 phase X (Å)	Cr ₂ O ₃ γ (1) (Å)	d _{hkl} calculé* (Å)	hkl
		4,83	111
2,95 f	2,95 f	2,956	220
2,52 F	2,52 TF	2,521	311
2,41 f		2,413	222
2,10 tf	2,09 f	2,09	400
1,71 tf	1,707tf	1,706	422
1,61 tf	1,610tf	1,609	333
1,46 \rightarrow 1,475m	1,478 m	1,478	440

* Distances réticulaires calculées à partir de $a = 8,36 \text{ \AA}$

Les différents solides présentent un diagramme quasi-identique et proche de celui de Cr₂O₃ γ cubique, de paramètre cristallin $8,36 \text{ \AA}^{(1)}$. Du fait de la largeur des raies, il est très difficile d'apprécier l'influence de ce rapport sur le paramètre cristallin. Néanmoins, la distance réticulaire (440) varie de 1,46 à 1,475 Å quand le rapport Cu/Cr passe de 0,8 à 1,7 alors que la valeur théorique calculée avec $a = 8,36 \text{ \AA}$ est de 1,478 Å.

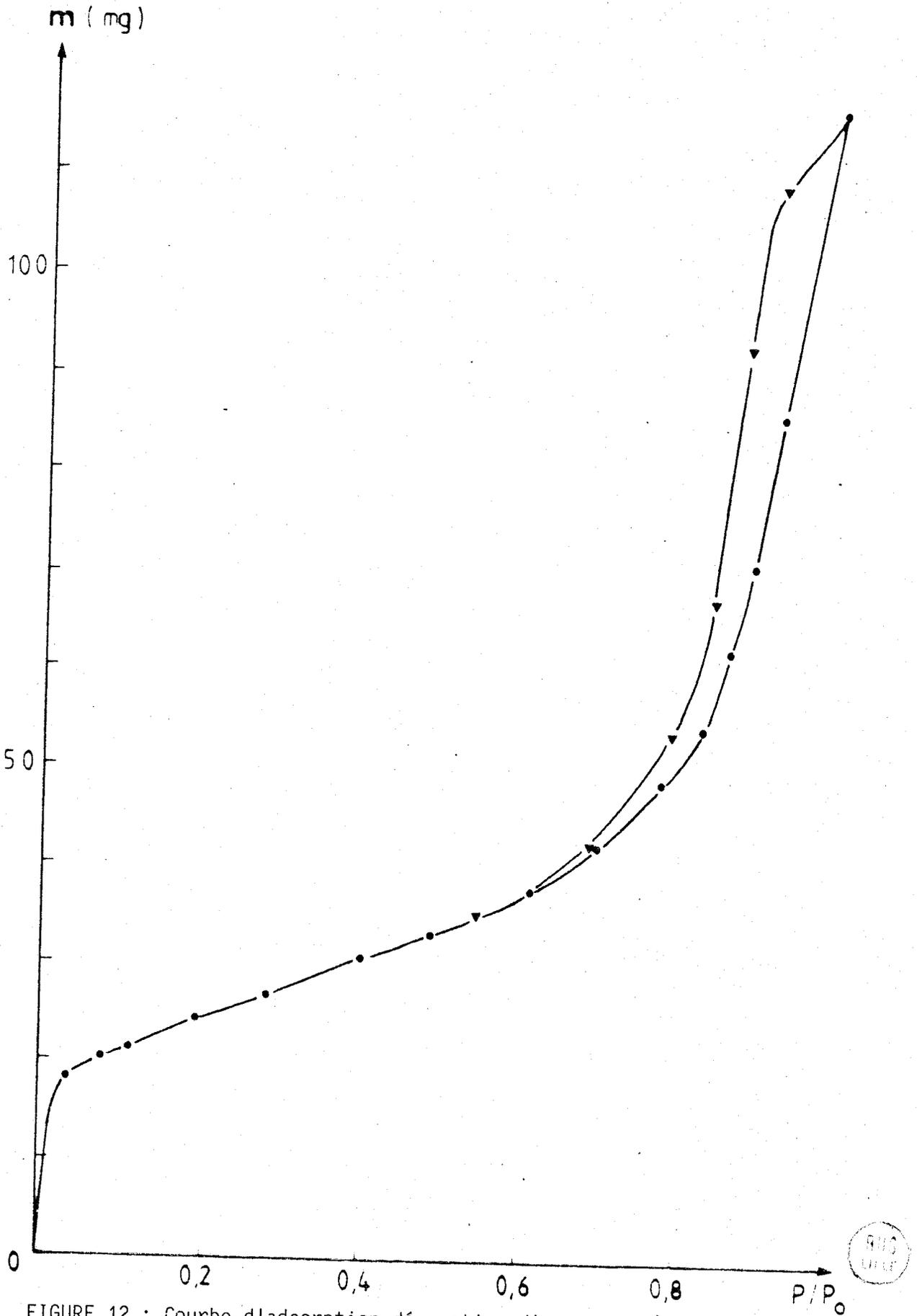


FIGURE 12 : Courbe d'adsorption-désorption d'azote à -195°C pour un oxyde mixte de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$. Les masses sont rapportées à 1g d'échantillon.
• Adsorption ▼ Désorption

La taille moyenne des grains a été évaluée d'après les largeurs de raies des clichés selon la formule de Scherrer :

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$

$\Delta(2\theta)$: largeur angulaire intégrale d'une raie hkl

L : taille des grains

θ : angle de diffraction correspondant à la raie envisagée

λ : longueur d'onde des rayons X

Les calculs effectués à partir de la raie (311) nous conduisent à une valeur moyenne de 130 Å.

A ce stade, il est intéressant de noter l'absence de CuO pour tous les échantillons traités à 370°C, alors qu'il cristallise dès 280°C lorsqu'il est préparé seul. Mais ceci pourrait être lié à une taille de grains trop faible pour donner des raies visibles en diffraction X.

Une autre indication concernant la texture des solides nous est fournie par les courbes d'adsorption -désorption d'azote à -195°C (Ex. : fig. 12). Elles montrent que ceux-ci sont poreux et appartiennent au type IV de la classification de Brunauer (mésopores). Le rayon moyen des pores calculé dans l'hypothèse d'une forme cylindrique est de l'ordre de 30 Å.

II.2.2 Microscopie et diffraction électroniques -

Cette technique a été utilisée afin de visualiser la texture des échantillons et notamment leur caractère poreux et d'élucider le problème de la présence éventuelle de CuO.

L'étude des précipités obtenus à partir des nitrates de chrome et cuivre seuls, puis mélangés, indique déjà un comportement différent dès le stade de la précipitation (fig. 13 a,b,c). Ce fait se confirme lors de la comparaison des oxydes purs et mixtes (fig. 13 d,e,f ; fig. 14 a,b). La nature poreuse de ces derniers est tout à fait nette quel que soit le rapport Cu/Cr choisi dans le domaine où seule la phase spinelle apparaît en diffraction X : l'ordre de grandeur du rayon des pores évaluée précédemment se trouve tout à fait confirmé (fig. 14 c,d). Pour tous les échantillons la dispersion de taille est importante : quelques

centaines d'Å à quelques µm. Pourtant il semble que les plus grosses particules soient constituées d'aggrégats de petites particules de nature identique dont la taille est comprise entre 70 et 200 Å (fig. 14 c). Les fibres relevées dans l'échantillon de CuO ne se retrouvent pas dans les oxydes mixtes.

Il faut noter que la nature poreuse des échantillons est caractéristique d'une décomposition à 370°C. Les solides traités à 500°C se présentent sous forme d'aggrégats formés de grains de taille plus importante (250 à 1000 Å) dont certains présentent une forme hexagonale (fig. 14 e).

Il faut signaler également la grande fragilité de nos solides sous le faisceau électronique. La photo de la fig. 14 f montre, par exemple, la modification d'une région soumise à un flux électronique intense. La présence de grains de cuivre identifiés par leur diagramme de microdiffraction (fig. 15 a) est alors nette.

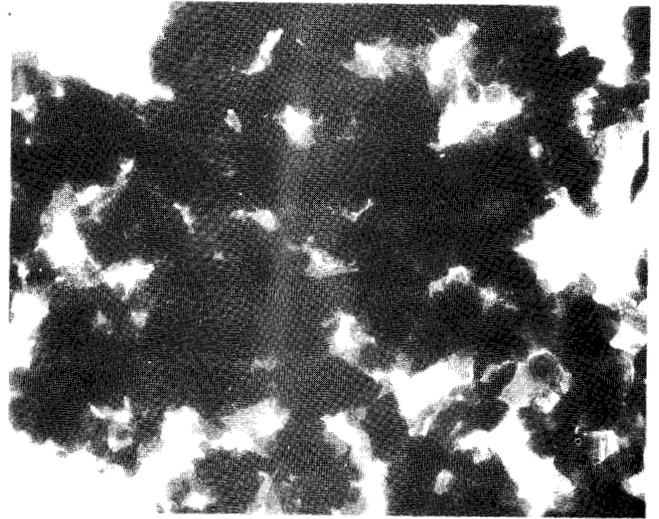
Les diagrammes de diffraction électronique enregistrés pour les échantillons de rapport Cu/Cr de 0,5, 1 et 1,5 (fig. 15 b,c,d) montrent une bonne correspondance entre les diffractions X et électronique. Bien que le phénomène soit moins visible qu'en diffraction X, on constate en particulier que le dédoublement des raies (220) et (202) dû à la symétrie quadratique de l'échantillon de rapport Cu/Cr = 0,5 disparaît pour des rapports atomiques supérieurs et que la distance entre les raies (311) et (222) s'atténue, ce qui va dans le sens d'une évolution vers la symétrie cubique. La tendance est encore plus évidente si l'on compare les diagrammes précédents à celui d'un oxyde mixte de rapport Cu/Cr = 0,5 traité à 500°C (fig. 15 c) identifié à CuCr_2O_4 . Ceci montre que l'oxyde de même rapport atomique n'est pas encore du chromite cuivrique bien défini lorsqu'il est obtenu à 370°C. Ceci avait d'ailleurs déjà été signalé à partir de résultats de diffraction X (cf. Chapitre I, Tableau IV).

Une autre différence entre les différents oxydes mixtes traités à 370°C concerne la qualité de la diffraction : en effet l'échantillon de rapport Cu/Cr = 1,5 diffracte moins.

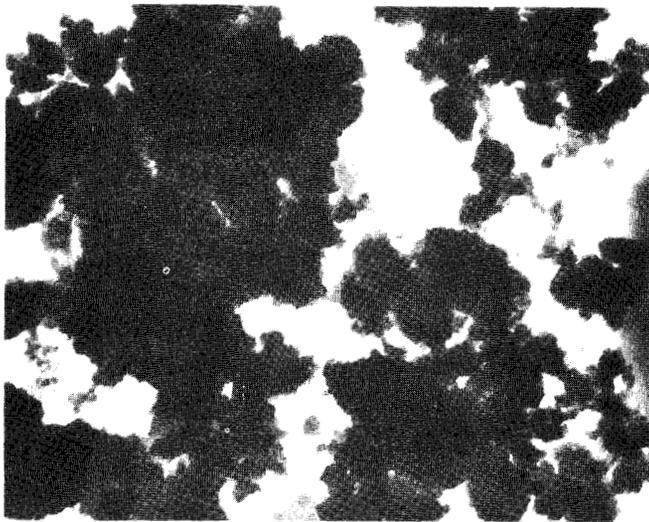
L'influence de l'intensité du faisceau électronique est également visible sur les diagrammes. Lorsque celui-ci est intense la raie (400) de la phase cubique est accompagnée de la raie (111) du cuivre (fig. 16 a et 15 f). Cette dernière disparaît lorsque les précautions d'observation nécessaires sont prises (fig. 15c).



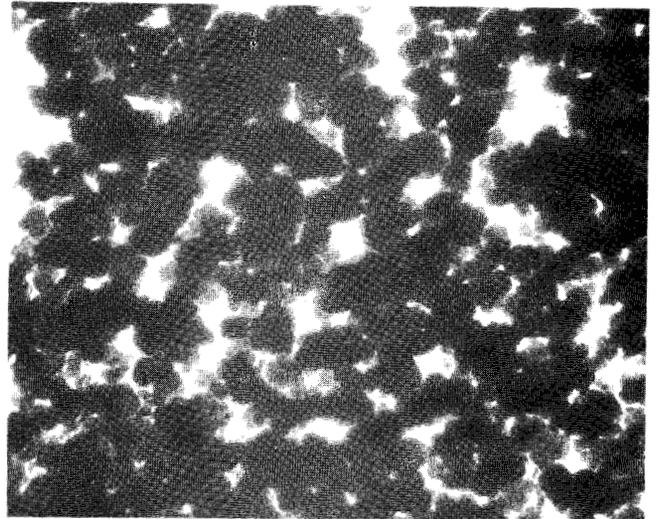
a x 20 000



b x 20 000



c x 38 000



d x 36 000



e x 36 000



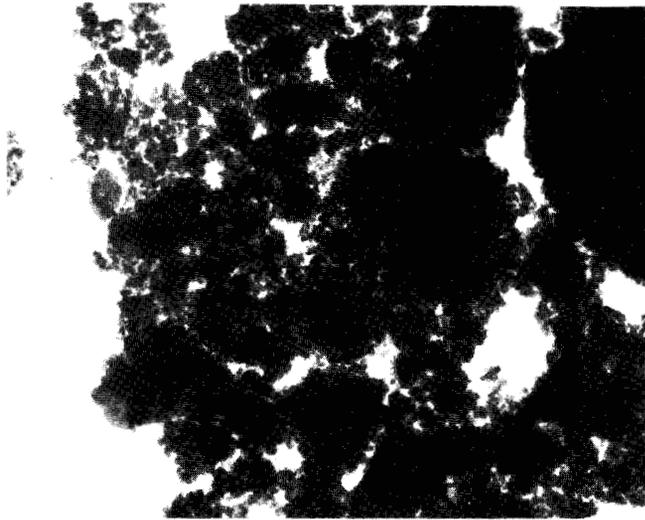
f x 36 000

FIGURE 13

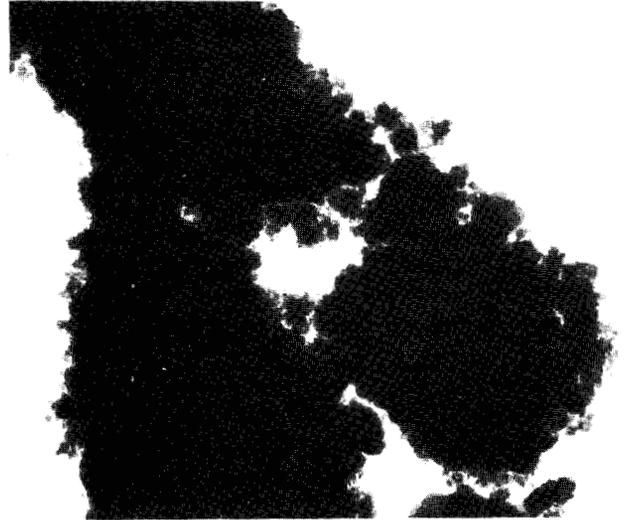
a : Hydroxyde de chrome
c : Coprécipité de cuivre et chrome
e : CuO

b : Hydroxyde de cuivre
d : Cr_2O_3 -370
f : Oxyde mixte Cu/Cr = 0,5

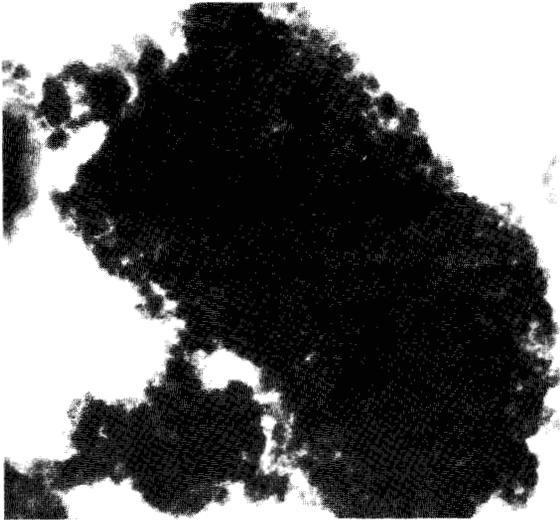
BS
LILLE



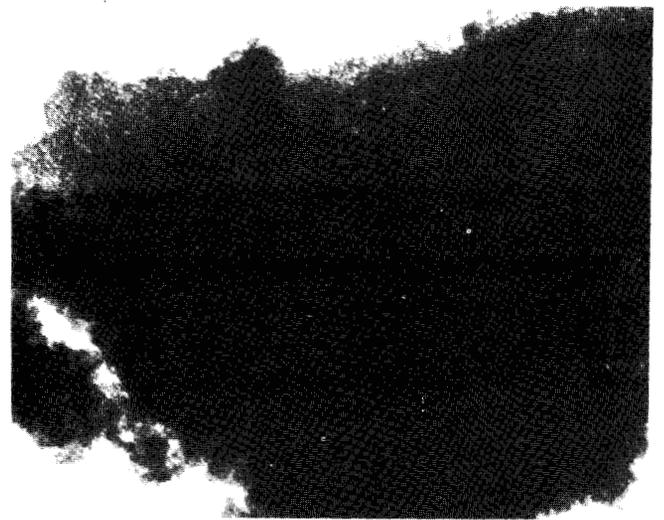
a x 36 000



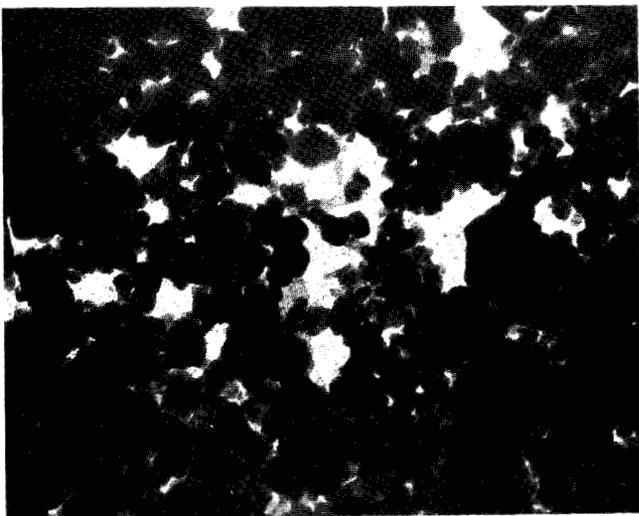
b x 43 000



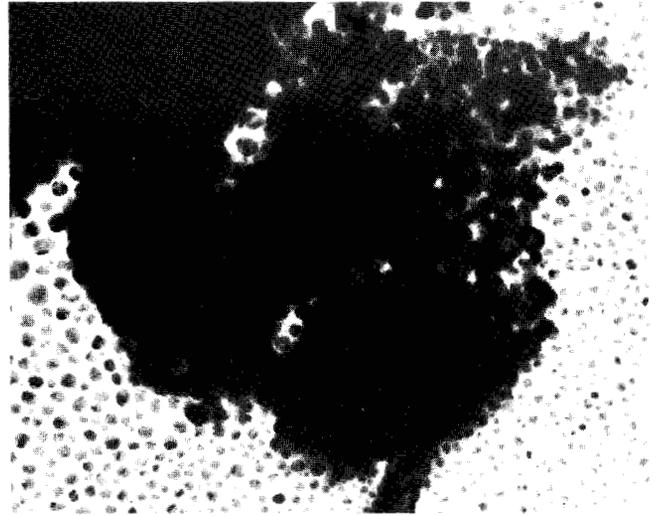
c x 100 000



d x 100 000



e x 63 000



f x 63 000

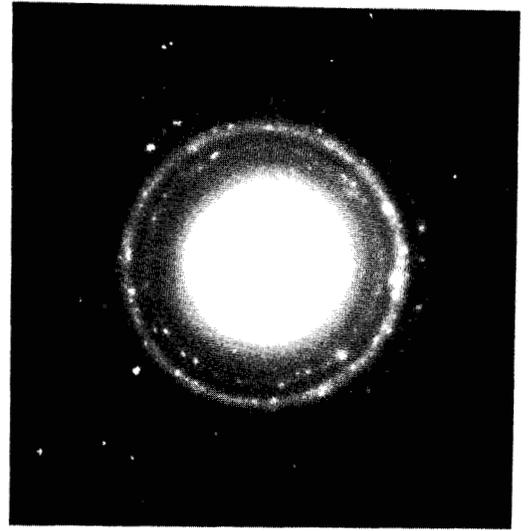
FIGURE 14 : Oxydes mixtes de rapport Cu/Cr

a : 1 b : 1,5 c : 1 d : 0,5 e : 0,5 traité à 500°C f : 1

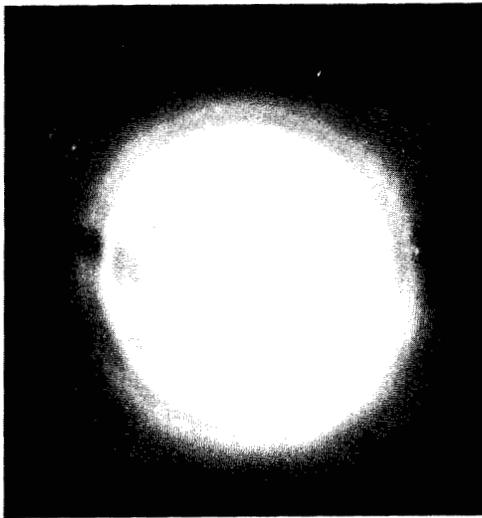




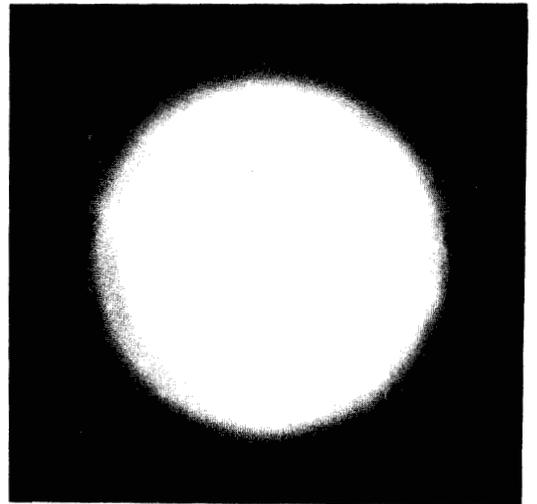
a



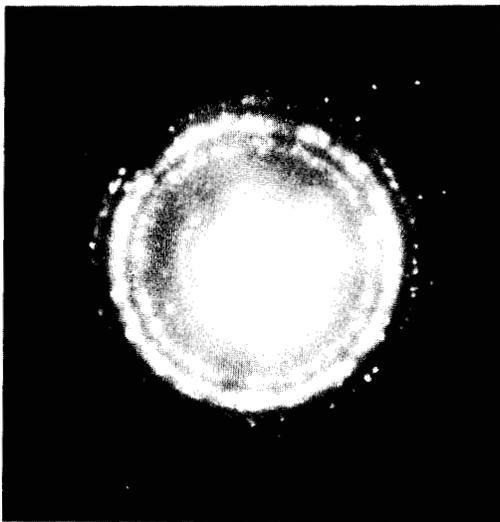
b



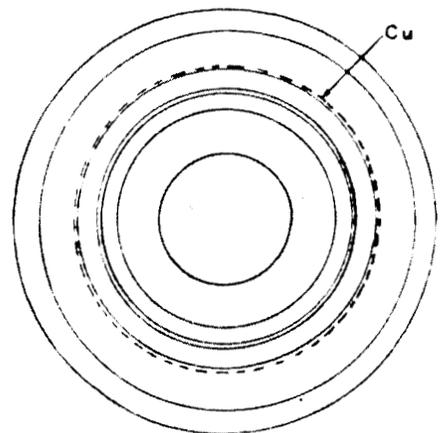
c



d



e



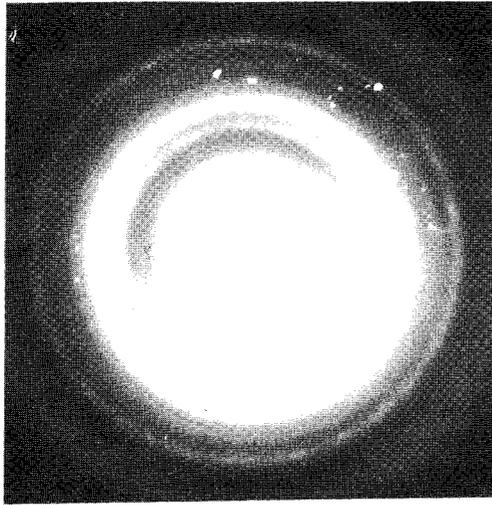
f



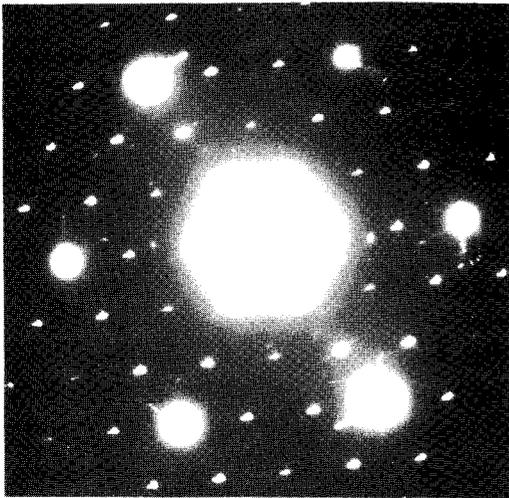
FIGURE 15 : Diagrammes de diffraction

a : Cuivre ; b,c,d : Oxydes mixtes décomposés à 370°C : (Cu/Cr = 0,5, 1 et 1,5)
e : Cu/Cr = 0,5 décomposé à 500°C ; f : Schéma du diagramme de la phase spinelle cubique

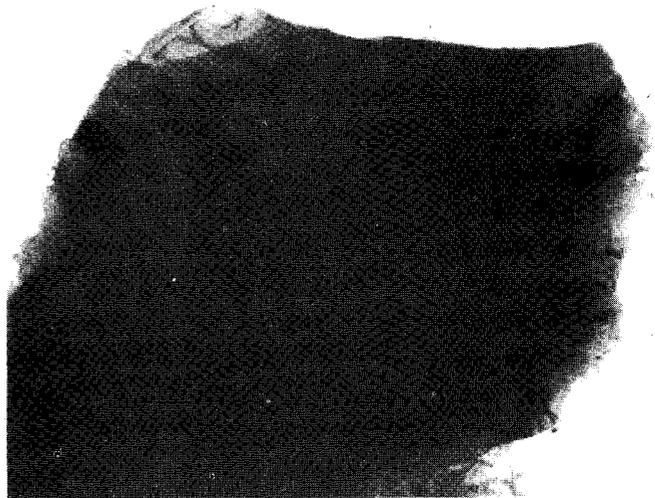
Les raies de la phase cubique représentées sur le schéma 15f sont à partir du centre : 111, 220, 311, 222, 400, 333, 440.



a



b



c x 24 000

FIGURE 16



Les diagrammes observés sont dans leur très grande majorité du type Debye et Scherrer. Il faut cependant noter que l'on rencontre parfois, et ceci quel que soit le rapport Cu/Cr, la température de décomposition et mêmes les traitements réducteurs ultérieurs, des particules larges et très fines donnant lieu à un diagramme de symétrie hexagonale (fig. 16 b et c). Il pourrait s'agir de fines plaquettes de Cr_2O_3 disposées suivant le plan (001). L'apparition de taches supplémentaires ou l'accentuation de certaines taches peut être attribuée à une surstructure ayant son origine dans l'existence de lacunes ordonnées ou à une symétrie particulière d'ordre 6. Répétons cependant que statistiquement ces diagrammes sont extrêmement rares.

En résumé, la microscopie et la diffraction électroniques nous ont permis de préciser la texture de nos solides et de confirmer les résultats obtenus par ailleurs, c'est-à-dire :

- la nature différente des coprécipités par rapport aux oxydes purs,
- la conservation de l'habitus lors des décompositions à 370°C avec apparition d'une texture poreuse composée de petites particules qui s'orientent de façon désordonnée dans notre cas. Ceci se rencontre fréquemment dans d'autres systèmes lorsque la décomposition d'hydroxydes s'effectue à des températures relativement basses(2-3)
- l'attribution de la phase spinelle aux petites particules évoquées précédemment, dont la taille rejoint l'estimation faite à partir de l'élargissement des raies de diffraction X,
- la disparition de la nature poreuse des oxydes traités à 500°C .

Cette technique nous a de plus apporté la preuve de l'homogénéité des préparations. Il faut noter qu'à aucun moment nous n'avons rencontré le diagramme de CuO , et les examens microscopiques ne font pas apparaître de particules foncièrement différentes qui pourraient être amorphes.

Ces résultats diffèrent quelque peu de ceux de Johansson et Lundin⁽⁴⁾, qui ont examiné le catalyseur industriel Cu 1800 P (Cu/Cr = 1,04) provenant de la décomposition sous air du précipité $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$ entre 350 et 500°C. Les auteurs y distinguent trois sortes de particules

- des agrégats attribués à la formation de CuO et CuCr_2O_4
- des fibres provenant du précipité non décomposé
- de petites particules en contact ou non avec les agrégats solubles dans HCl 6N et dont la nature n'est pas précisée.

Les particules qui présentent le plus d'analogie avec nos observations appartiennent au premier type. La comparaison directe est cependant difficile puisque le mode de préparation est différent et que les auteurs affirment l'existence dans le catalyseur de deux phases cristallisées CuO et CuCr_2O_4 , ce qui n'est pas notre cas. Néanmoins, comme la température de décomposition constitue un paramètre important dans notre mode de préparation, on peut penser qu'il en va de même lorsque la calcination s'effectue à partir de $\text{Cu}(\text{OH})\text{NH}_4\text{CrO}_4$. Or, cette température n'est pas suffisamment précisée.

Ceci nous amène, pour une meilleure compréhension de nos solides, à effectuer une étude plus fine en fonction de ce paramètre.

II.3 EVOLUTION DES SOLIDES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE DECOMPOSITION DES COPRECIPITES -

Les courbes de thermogravimétrie effectuées sous azote en fonction de la température (fig. 17) montrent l'existence d'un palier ou pseudo-palier entre 320 et 390°C quel que soit le rapport Cu/Cr. Au-delà de cette température et jusqu'à 450°C, il y a une nouvelle perte de masse qui constitue une preuve supplémentaire de la différence qui existe entre les états des solides à 370 et 500°C.

II.3.1. Analyse cristallographique -

Ce domaine de température a été exploré plus finement pour un échantillon de rapport Cu/Cr = 1, par diffraction X en procédant de deux façons :

- i des décompositions sous azote ont été effectuées à différentes températures pendant 4h et les solides ont été analysés à température ambiante (fig. 18).

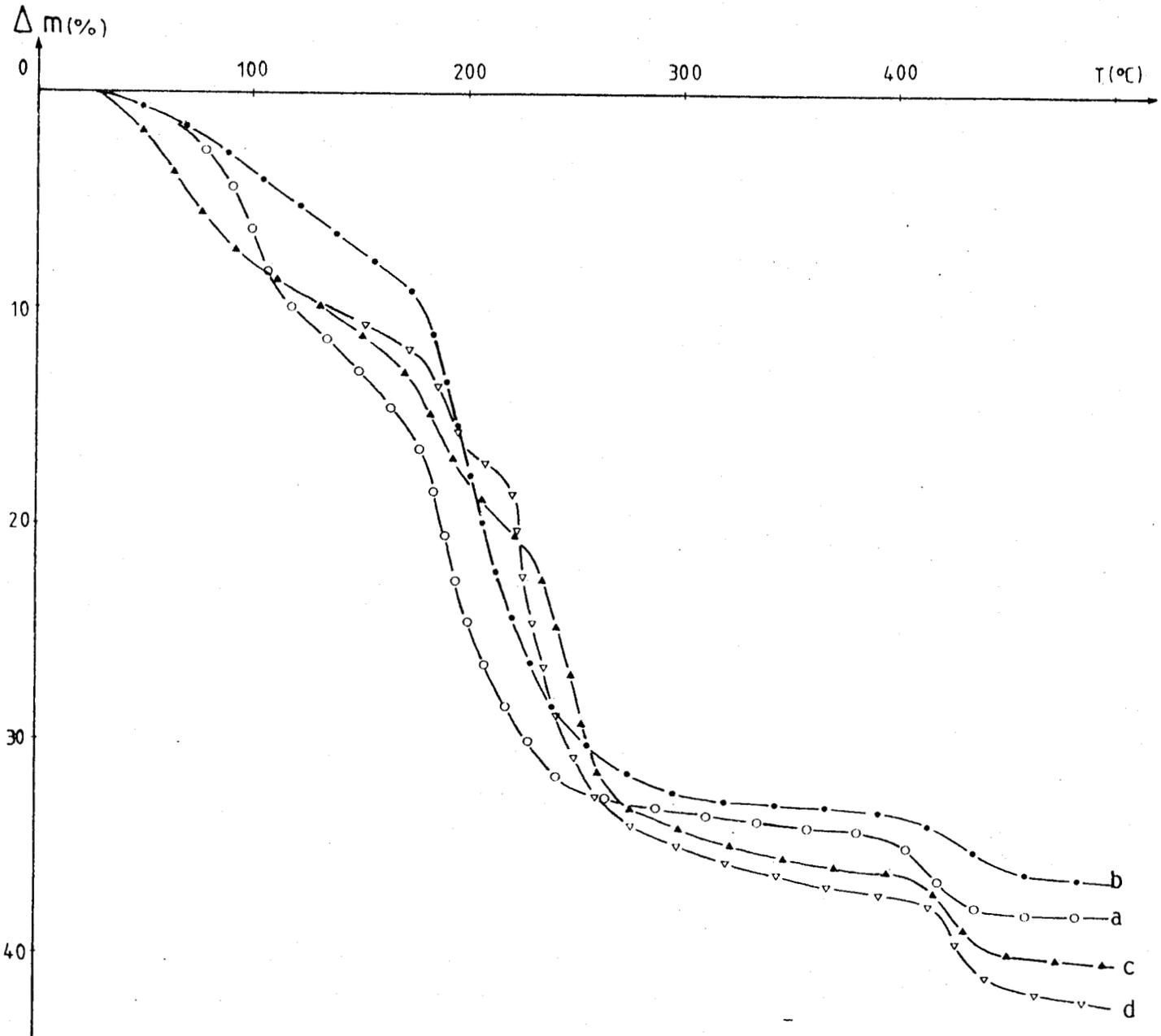


FIGURE 17 : Thermogravimétrie - Décomposition sous azote de plusieurs hydroxydes mixtes de rapport Cu/Cr.

a : 0,9 b : 1 c : 1,5 d : 2

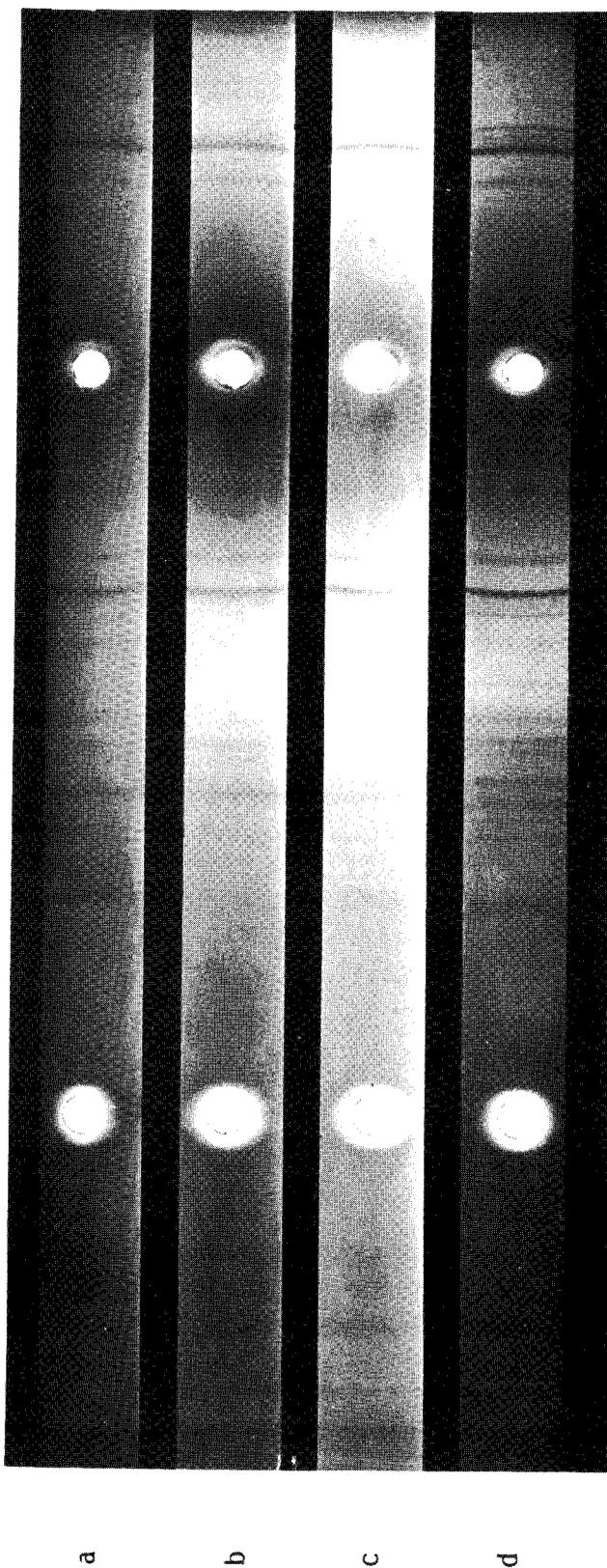


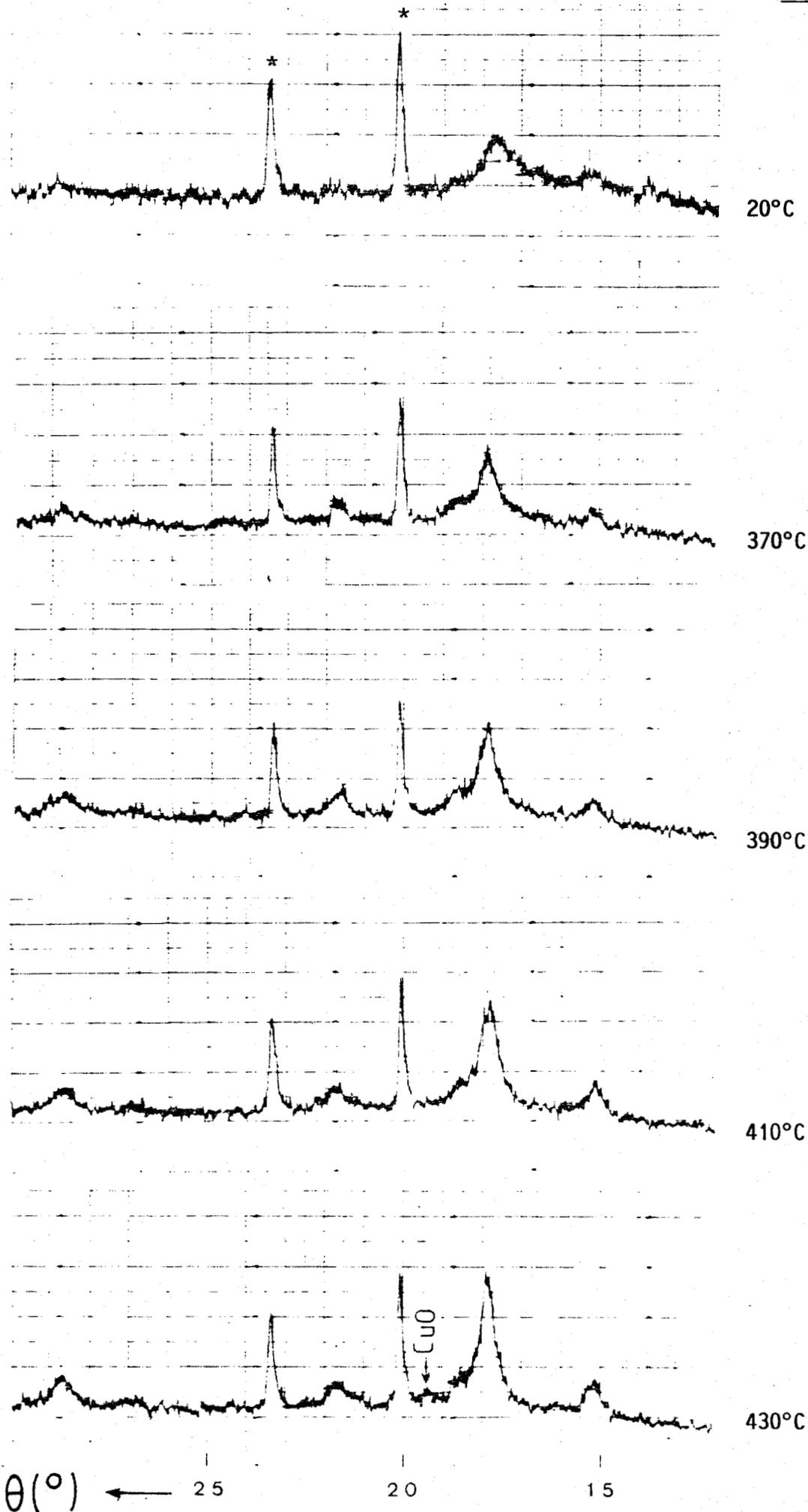
FIGURE 18 : Influence de la température de décomposition sur la structure (Cu/Cr = 1).

Diagrammes de diffraction X pris après retour à la température ambiante

a : 370°C b : 410°C c : 450°C d : 500°C



FIGURE 19



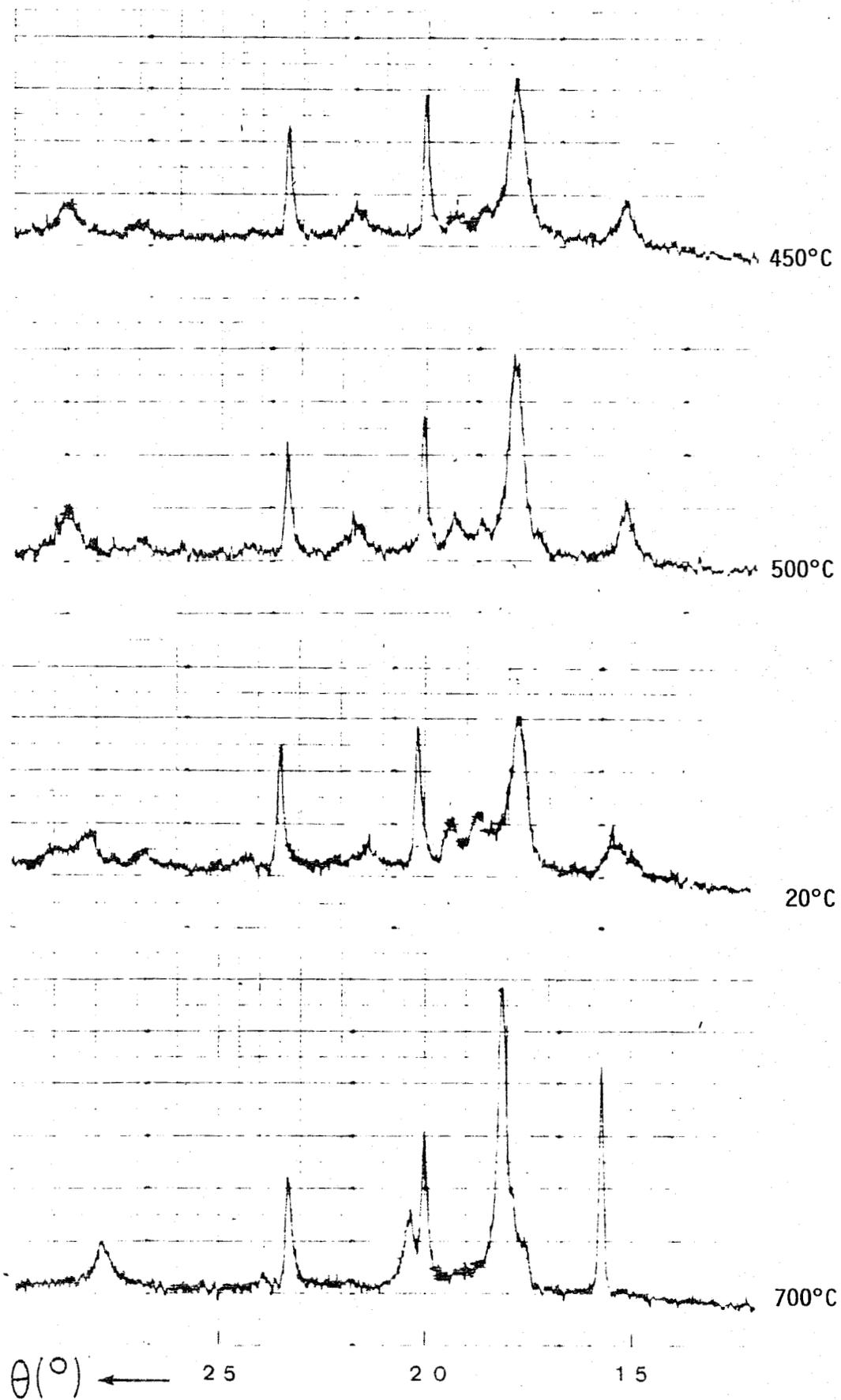


FIGURE 19 : Influence de la température de décomposition sur la structure. Enregistrements effectués sous hélium à la température de traitement. Cu/Cr = 1 * : raies du porte-échantillon



ii L'analyse X a été effectuée au cours de la montée en température sous hélium (fig. 19).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VII.

Lors des traitements de 4 heures, on peut remarquer une modification progressive de la phase spinelle au fur-et-à-mesure que la température augmente. La symétrie, de cubique, devient quadratique en même temps que la quantité de CuO croît, jusqu'à l'obtention du mélange équimoléculaire CuO et CuCr_2O_4 qui, porté à 800°C sous azote, conduit à la formation de l'oxyde $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ bien cristallisé uniquement. Les enregistrements sous hélium aboutissent à la même conclusion quant au domaine d'apparition de CuO (le léger écart provient de la durée des traitement), mais on ne constate pas de changement de symétrie de la phase spinelle dans ce cas. Par contre, lorsque le solide est revenu à température ambiante, il y a parfaite concordance entre les résultats. Ceci montre que la température de transition cubique-quadratique est ici bien inférieure aux données trouvées dans la littérature^(5,6).

TABLEAU VII

T_D (°C)	ANALYSE SOUS He	TRAITEMENTS 4H - N ₂
370	Spinelle cubique	Spinelle cubique (X)
390		
410		X'* + CuO (f)
430	Spinelle cubique + CuO (f)	
450	Spinelle cubique + CuO (m)	X' + CuO (m)
500	Spinelle cubique + CuO	CuCr_2O_4 quadratique + CuO
20	CuCr_2O_4 quadratique + CuO	
700	$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$

* X' est une phase intermédiaire entre la phase X et CuCr_2O_4 quadratique.

On peut ainsi conclure à l'existence d'une phase spinelle cubique excédentaire en cuivre à 370°C qui commence à se décomposer aux environs de 410°C pour être complètement transformée en CuO et CuCr_2O_4 à 500°C.

Les oxydes dont le rapport Cu/Cr est différent de 1 conduisent également à ces deux phases à 500°C dans des proportions qui dépendent du rapport atomique.

II.3.2. Spectroscopie infra-rouge -

Les solides précédents ayant subi des décompositions de 4h sous azote ont également été analysés par spectroscopie I.R. (fig. 20)⁽⁹⁾. La figure 21 résume les données spectroscopiques pour les composés purs CuO, CuCr₂O₄, CuCrO₄⁽⁷⁾ et Cr₂O₃⁽⁸⁾. Les spectres de la figure 20 présentent deux domaines d'absorption 700-1000 cm⁻¹ et 400-700 cm⁻¹. Le premier massif correspond au domaine de vibration de valence chrome-oxygène dans les chromates et le second dans les chromites. Il est clair que la proportion de chrome dans un état de valence supérieur à 3 diminue fortement au-fur-et-à-mesure que la température de décomposition T_D augmente. Parallèlement, l'intensité des bandes 400-700 cm⁻¹ croît et la résolution augmente. Néanmoins, par comparaison avec le chromite cuivrique traité à haute température, on s'aperçoit que le profil de bande est différent, la bande à 525 cm⁻¹ étant plus intense. L'analyse cristallographique ayant indiqué la présence de CuO dès 410°C et, compte-tenu du spectre de CuO (fig. 21 a), il est clair que l'absorption plus importante dans cette région est due à cet oxyde.

On remarque ainsi une parfaite concordance entre les résultats de différentes techniques, à savoir que la phase cubique pour Cu/Cr = 1 à 370°C ne comporte pas de CuO et que seule sa décomposition fait apparaître cet oxyde en même temps qu'il y a une évolution vers le spinelle quadratique. Une étude par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, effectuée par A. D'Huysser⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, nous apporte la preuve directe de l'existence d'ions Cr⁶⁺ dans les solides à 370°C, ce qui nous autorise à attribuer sans ambiguïté le massif 700-1000 cm⁻¹ aux vibrations Cr⁶⁺-O²⁻. Leur réduction est à relier à la perte de masse observée entre 390 et 450 C sur les thermogrammes.

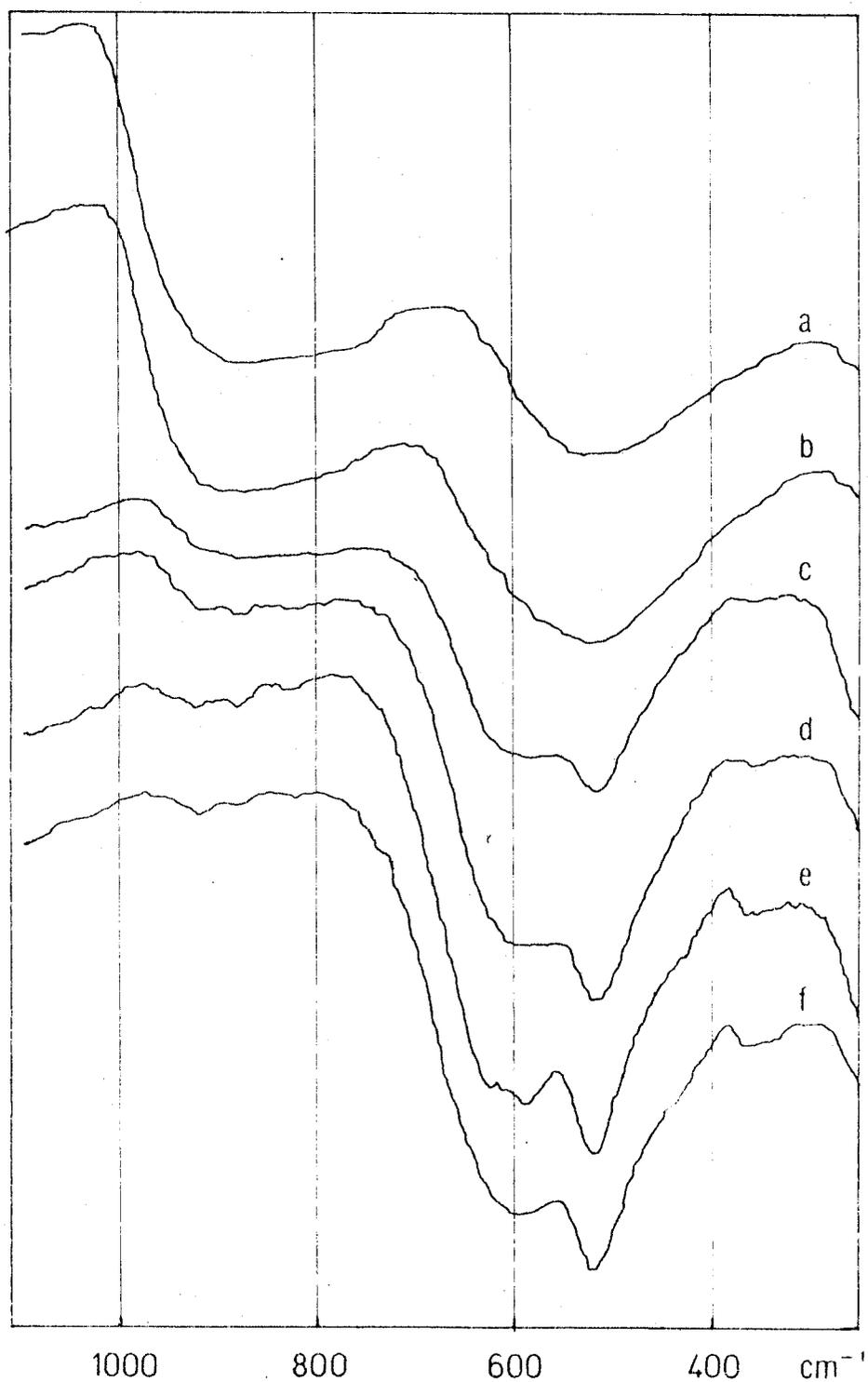


FIGURE 20 : Evolution du spectre I.R. en fonction de la température de décomposition sous azote pour un solide de rapport Cu/Cr = 1.
a : 310°C b : 360°C c : 380°C d : 410°C
e : 450°C f : 500°C



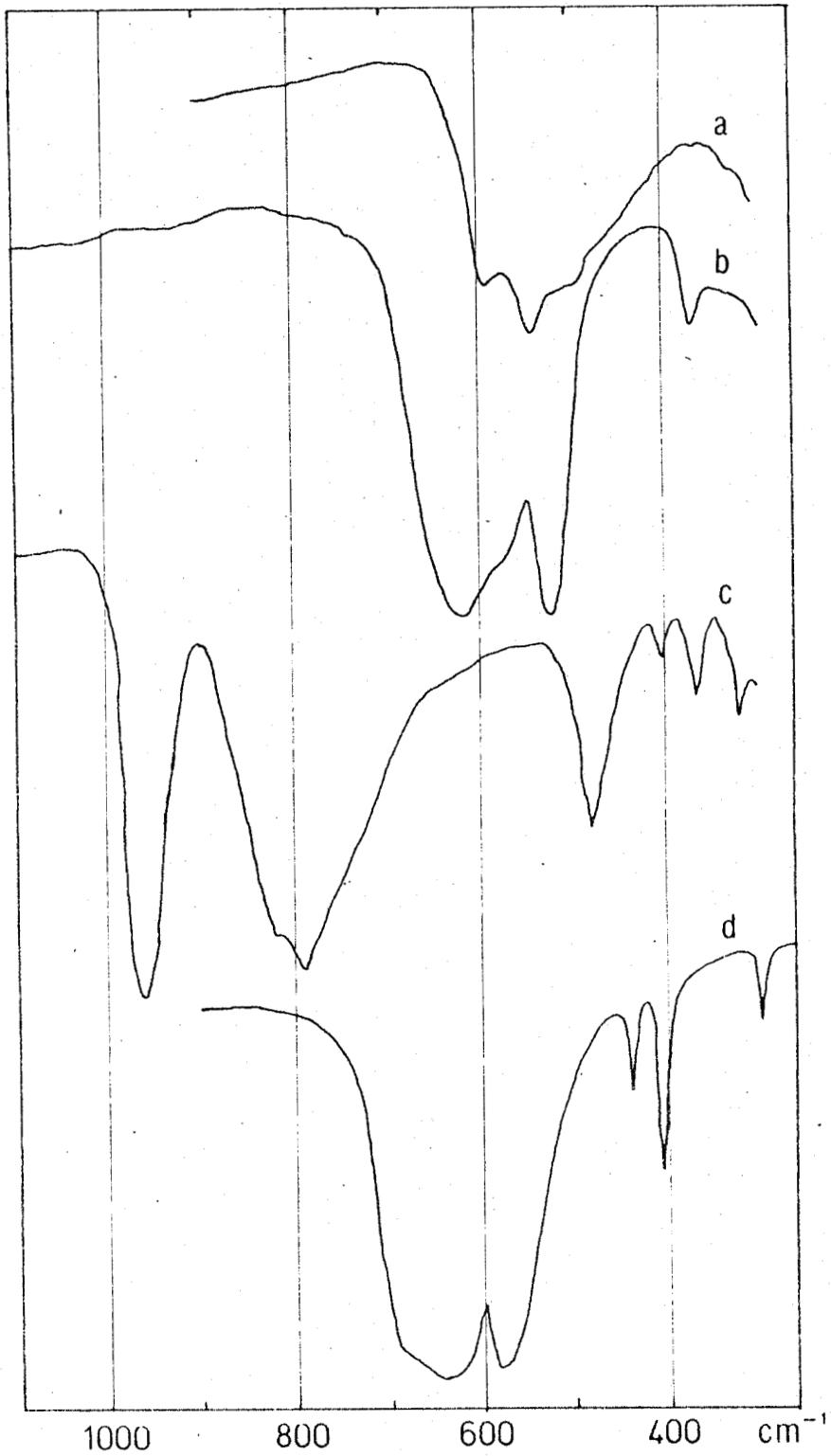


FIGURE 21 : Spectres de référence

a : CuO

b : CuCr₂O₄

c : CuCrO₄⁽⁷⁾

d : Cr₂O₃⁽⁸⁾

II.4. PRESENCE D'IONS Cr^{6+} DANS LES ÉCHANTILLONS -

II.4.1. Evolution de la quantité d'ions Cr^{6+} avec le rapport Cu/Cr -

Les spectres I.R. d'échantillons décomposés à 370°C sous N_2 (fig. 22) indiquent une proportion croissante de chrome à l'état d'oxydation 6, avec le rapport Cu/Cr. Cependant, l'examen du massif haute fréquence, lorsqu'il est mieux résolu, conduit à penser qu'il ne s'agit pas de CuCrO_4 orthorhombique⁽⁷⁾. D'autre part le second massif est plus complexe.

On peut relever dans les travaux de Campbell⁽¹¹⁾ un spectre de chromate de cuivre qui s'apparente plus au nôtre dans le domaine 700-1000 cm^{-1} . Il le classe dans la famille des chromates "ressemblant aux bichromates" où une liaison du groupement Cr-O-Cr serait remplacée par une liaison Cu-O. Muller et Coll.⁽¹²⁾, étudiant de tels chromates, évoquent la possibilité d'une incidence de la structure sur les vibrations des groupements CrO_4^{2-} .

Au vu des résultats I.R., nous pouvons alors formuler deux hypothèses :

- = ou il y a deux phases dans le solide à 370°C dont l'une serait la phase spinelle et l'autre une phase comportant des ions Cr^{6+} .
- ou les ions Cr^{6+} entrent dans la composition du spinelle.

La première hypothèse semble d'ores et déjà peu plausible compte-tenu des résultats de microscopie électronique. De plus on sait qu'un chauffage plus poussé affecte non seulement les ions Cr^{6+} , mais a aussi une incidence sur la phase spinelle.

II.4.2. Présence d'ions Cr^{6+} dans la phase spinelle -

Une façon d'étayer la seconde hypothèse présentée ci-dessus est de procéder à une réduction douce des solides décomposés à 370°C par voie chimique. Nous avons utilisé à cet effet HCl N. Cr_2O_3 et CuCr_2O_4 sont insolubles dans HCl . Or l'analyse par absorption atomique des solutions obtenues a montré qu'une partie du cuivre et du chrome se dissout, le rapport atomique Cu/Cr dans le filtrat étant voisin de 3.

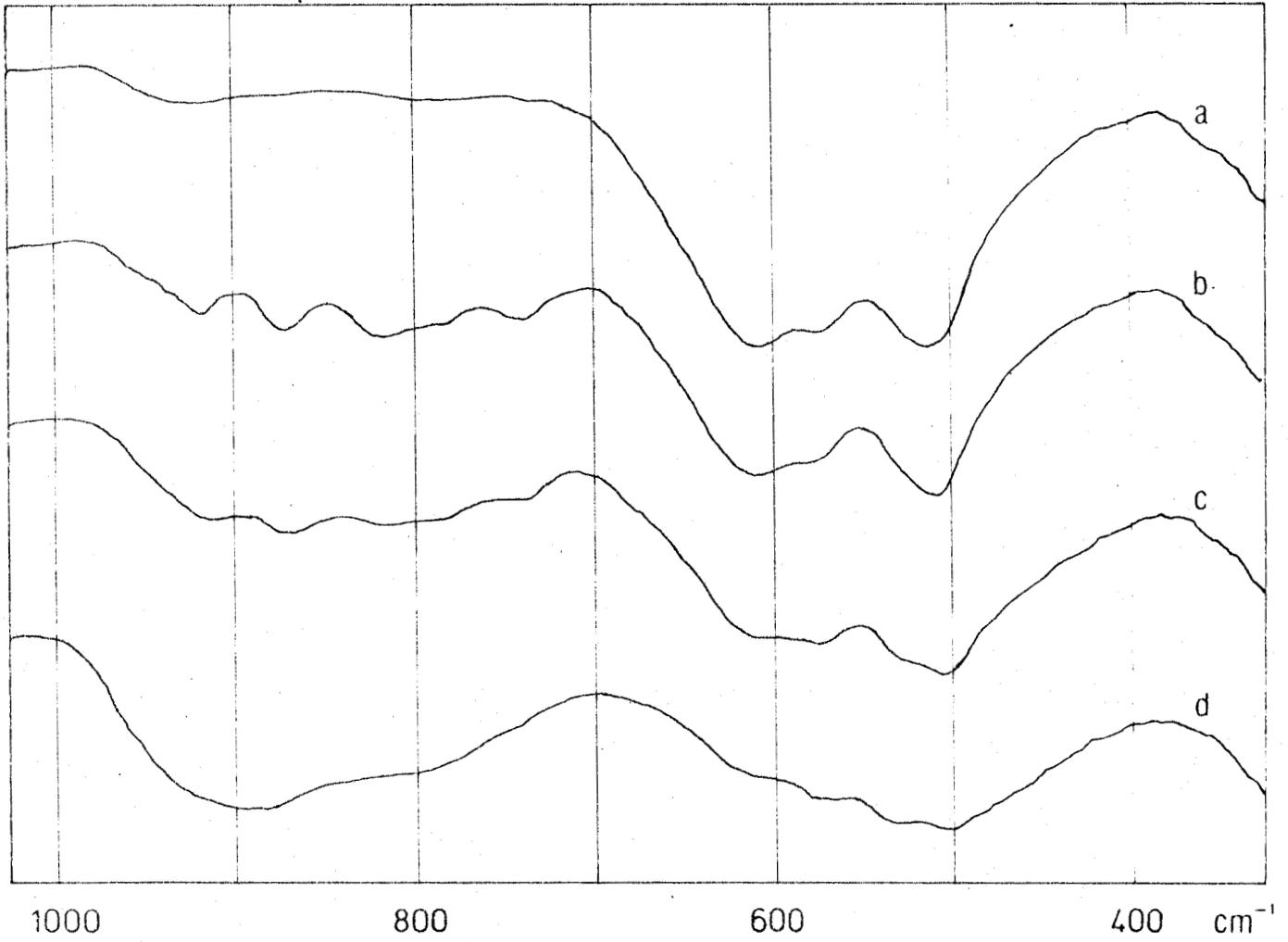


FIGURE 22 : Spectres I.R. d'oxydes mixtes obtenus à 370°C de rapport Cu/Cr
a : 0,5 b : 0,8 c : 1 d : 1,5



De plus, l'analyse des solides résiduels conduit à des spectres de diffraction intermédiaires entre ceux des phases X et CuCr_2O_4 (exemple dans le tableau VIII) et analogues à ceux trouvés lors de la décomposition thermique du précipité entre 370 et 500°C (phase X'). Ce résultat est essentiel. Il montre sans ambiguïté que la réduction des ions Cr^{6+} , qu'elle soit chimique ou thermique, entraîne une démixtion de la phase spinelle cubique ; il est par conséquent en faveur de l'existence de ces ions dans cette même phase. Ceci pourrait d'ailleurs être à l'origine de la différence observée entre les fréquences de vibration de CuCrO_4 et de nos échantillons dans le domaine 700-1000 cm^{-1} en absorption I.R..

TABLEAU VIII- Spectre de diffraction d'un échantillon de rapport Cu/Cr = 0,9 lavé à l'acide chlorhydrique N

Cu/Cr = 0,9		CuCr_2O_4 (A.S.T.M.)	
4,8	tf	4,87	(15)
2,95	m	3,01	(25)
2,90	m	2,874	(35)
2,53	F	2,556	(100)
2,42	tf	2,401	(60)
2,12	f	2,13	(25)
1,715	tf	1,706	(15)
1,62	f	1,629	(40)
1,497	f	1,505	(30)
1,450	m	1,442	(40)
1,271	f	1,276	(15)

II.4.3. Origine de la présence d'ions Cr^{6+} dans les solides -

Se pose alors le problème de la provenance de ce chrome à l'état d'oxydation 6. Nous avons vu, au paragraphe I.4, l'analogie entre les spectres I.R. du coprécipité et celui qui contient uniquement du chrome. Nous savons que, pour ce dernier, le chrome est déjà présent dans un état d'oxydation supérieur à 3. D'autre part, une décomposition du coprécipité de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$ sous oxygène conduit dès 380°C presque exclusivement au chromate de cuivre orthorhombique bien cristallisé (fig. 23a) et dont le spectre I.R. est tout à fait semblable à celui publié par Arsène⁽⁷⁾ pour la partie chromate (fig. 24). On peut alors se demander si une décomposition sous atmosphère inerte du chromate cuivrique conduirait à la phase X. L'analyse cristallographique effectuée en continu sous He (fig. 25) et en discontinu par des traitements de 4h sous N_2 (fig. 23) fournit une réponse positive. La phase cubique est alors obtenue quasiment pure à 410°C . Son évolution ultérieure en fonction de la température est exactement la même que pour un échantillon préalablement obtenu sous N_2 à 370°C , mais son aire spécifique est un peu plus faible : $30 \text{ m}^2/\text{g}$. La différence réside en une température d'obtention légèrement supérieure.

Ces résultats paraissent en faveur d'une formation préalable de chromate de cuivre, du moins pour le rapport $\text{Cu/Cr} = 1$. Nous avons signalé, au paragraphe I.4, que la vitesse de montée en température (v_D) avait une influence sur la texture de l'échantillon. Le fait avait été relevé pour un solide de rapport $\text{Cu/Cr} = 0,8$. Des essais plus fins ont porté sur des oxydes de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$. Outre l'effet textural, nous avons aussi parfois relevé une différence dans la structure, à savoir la présence de CuCrO_4 en faible quantité à côté de la phase cubique lorsque v_D était faible.

L'analyse thermique différentielle effectuée sur un coprécipité de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$ (fig. 5 c,d et 26 a) montre une certaine analogie entre les décompositions de l'oxyde mixte et de l'hydroxyde de chrome dans la première partie de la courbe. Pour l'oxyde mixte, elle présente au-delà un pic exothermique à 400°C immédiatement suivi d'un pic endothermique plus large. Or, l'analyse cristallographique du solide obtenu en refroidissant dès que le maximum du pic exothermique est atteint, conduit à CuCrO_4 orthorhombique. Le pic endothermique correspondrait alors à la transformation progressive de CuCrO_4 en CuO et CuCr_2O_4 en passant par la phase spinelle cubique.

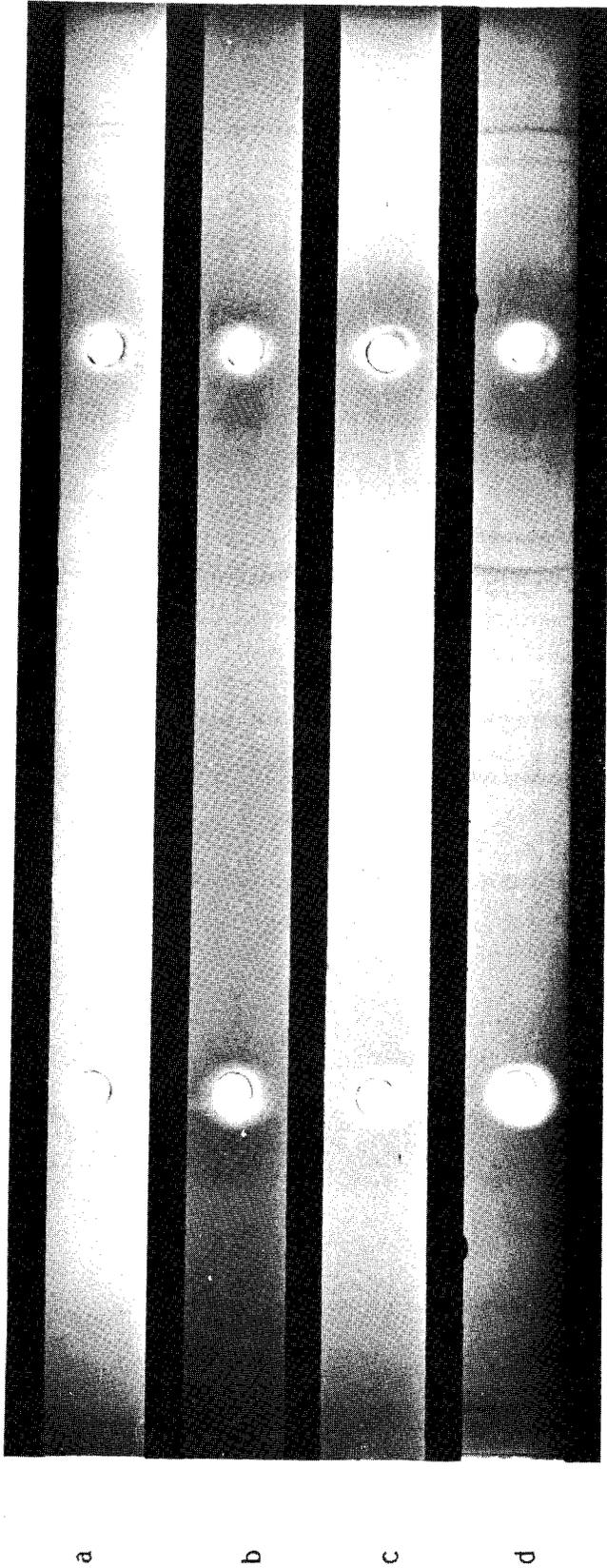


FIGURE 23 : Influence de la température de traitement sous azote sur la structure d'un oxyde de rapport Cu/Cr = 1 obtenu par décomposition sous oxygène à 370°C de l'hydroxyde mixte

a : oxyde mixte initial

b : 390°C c : 410°C

d : 450°C



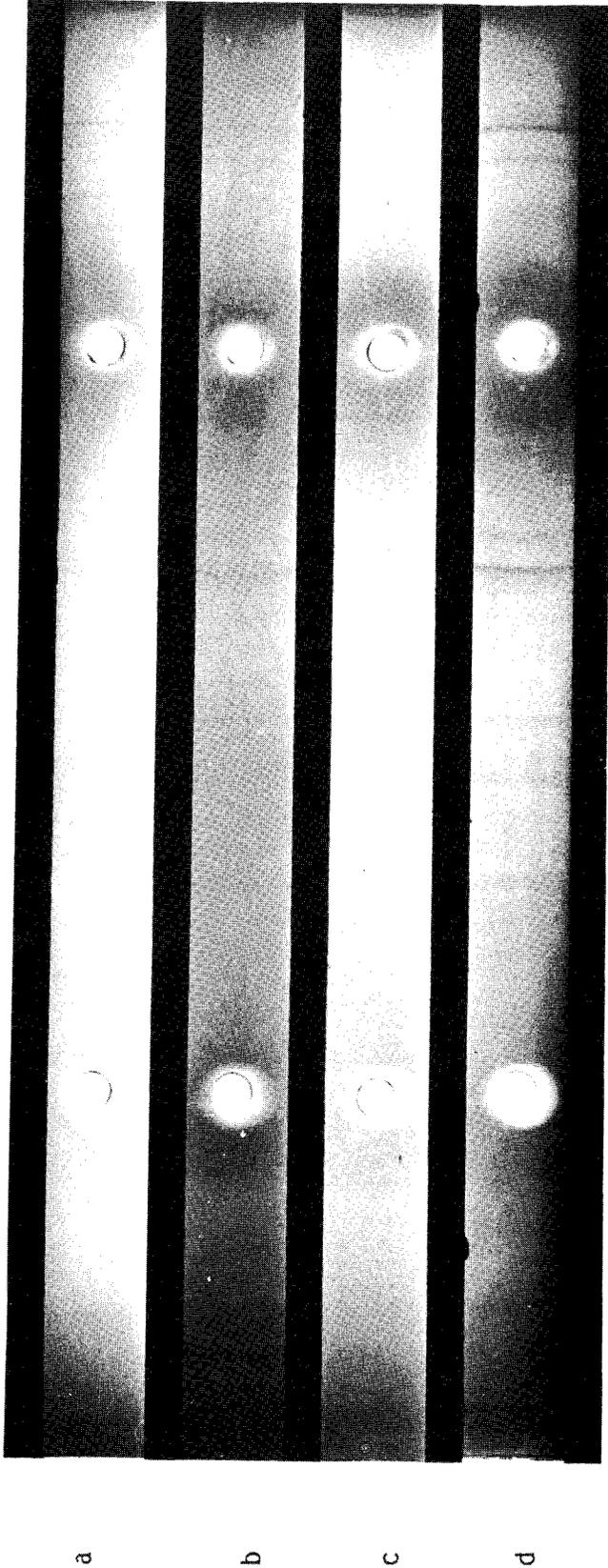


FIGURE 23 : Influence de la température de traitement sous azote sur la structure d'un oxyde de rapport Cu/Cr = 1 obtenu par décomposition sous oxygène à 370°C de l'hydroxyde mixte

a : oxyde mixte initial

b : 390°C c : 410°C

d : 450°C



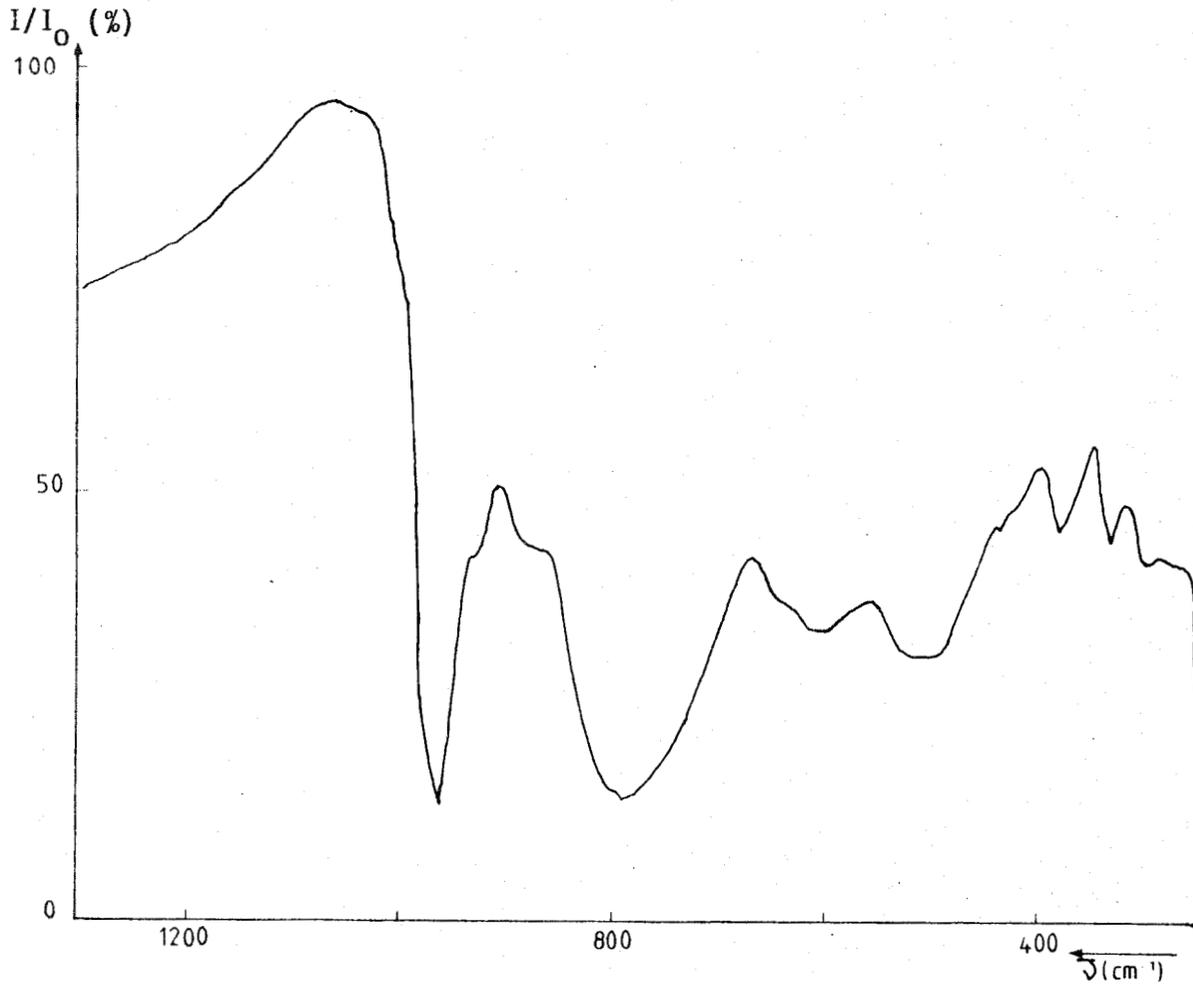
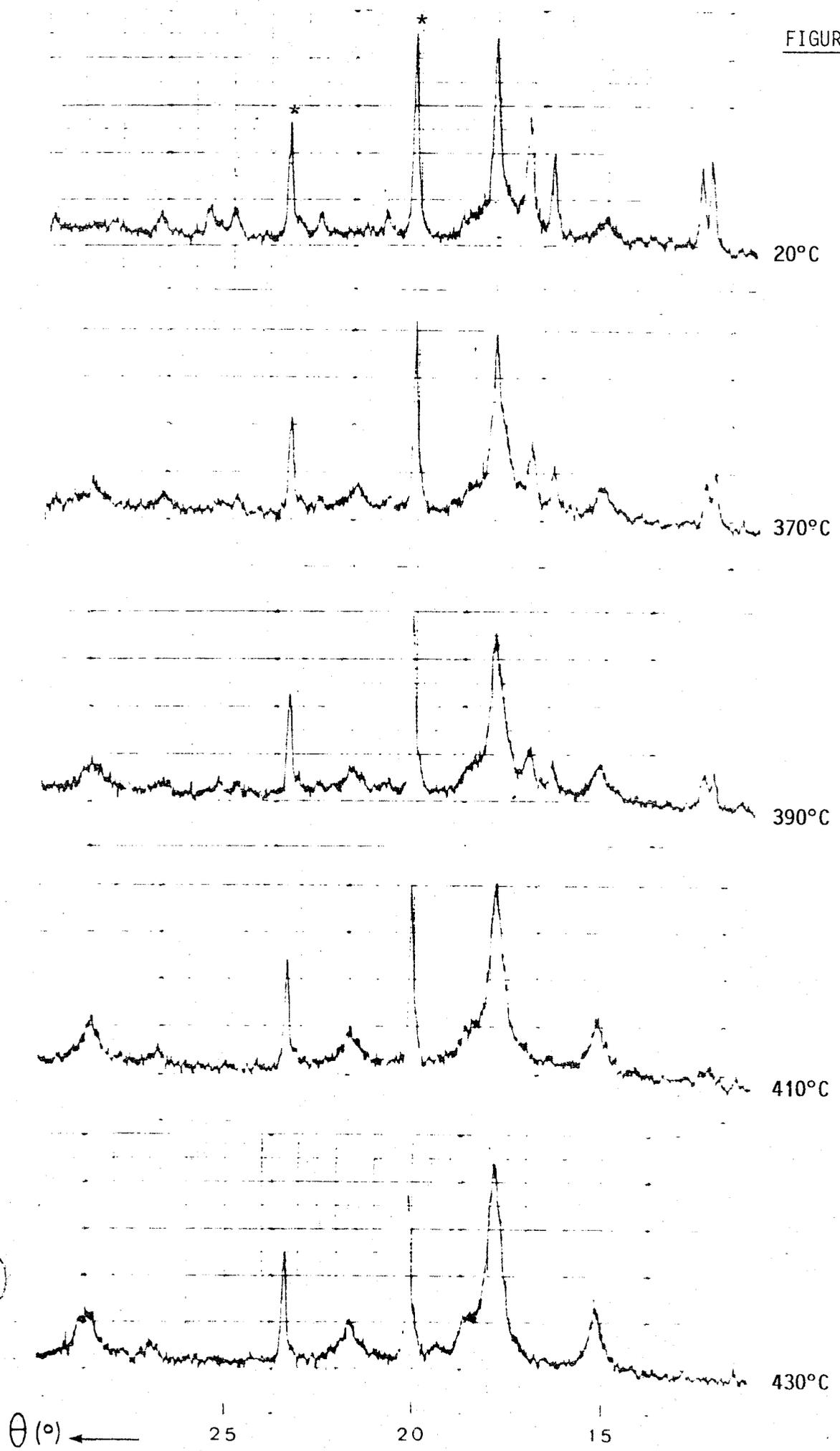


FIGURE 24 : Spectre I.R. de l'oxyde de rapport Cu/Cr = 1 obtenu par décomposition du coprécipité à 370°C sous oxygène.

FIGURE 25



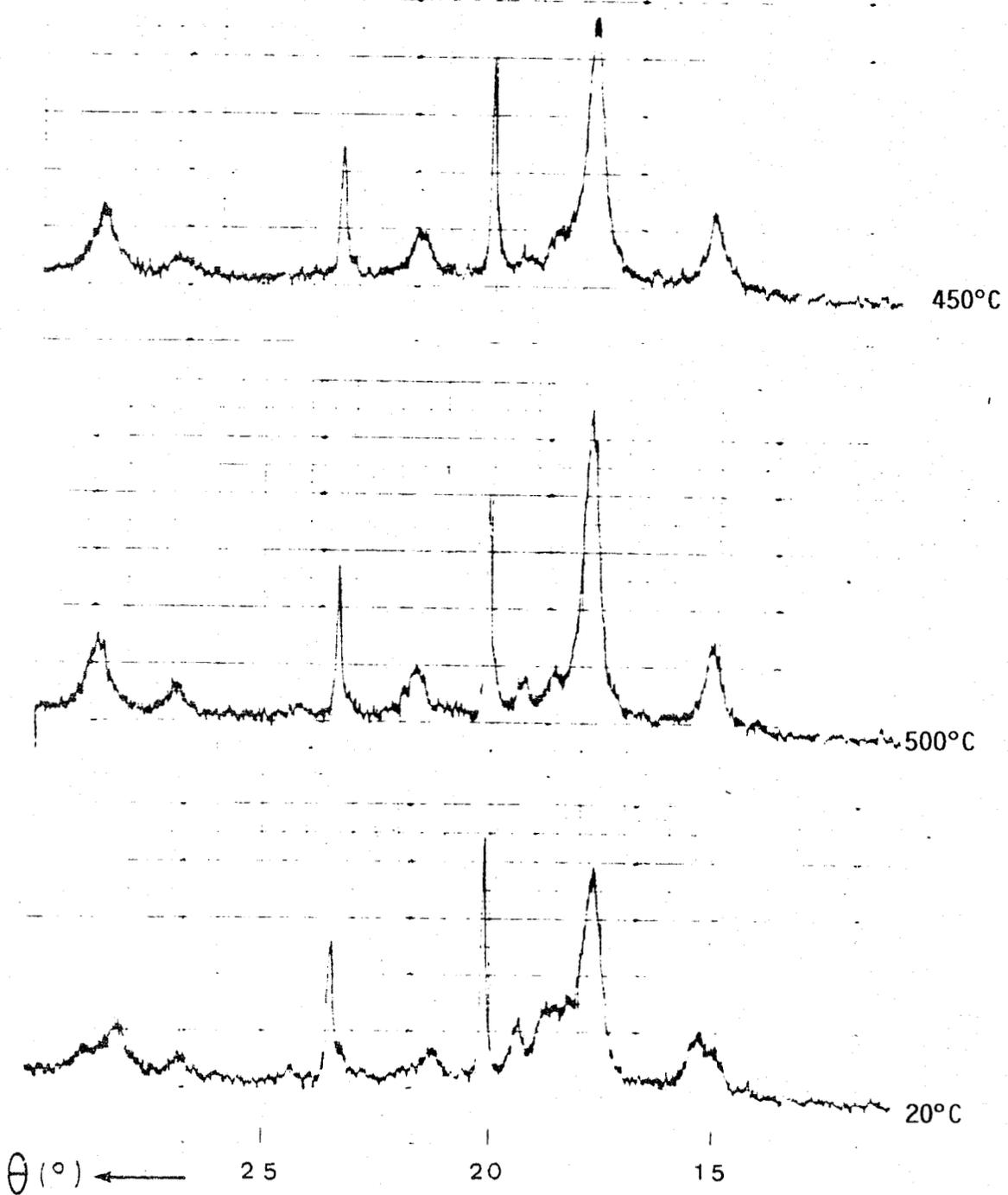


FIGURE 25 : Influence de la température de décomposition sous hélium du chromate de cuivre. Enregistrements effectués à la température de traitement.
* : Raies du porte-échantillon



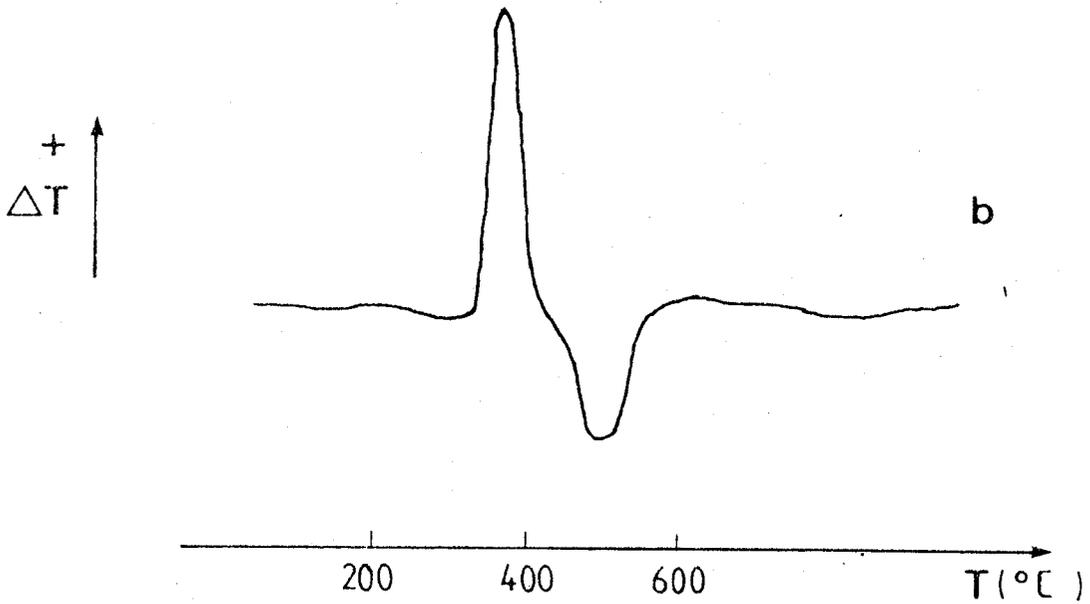
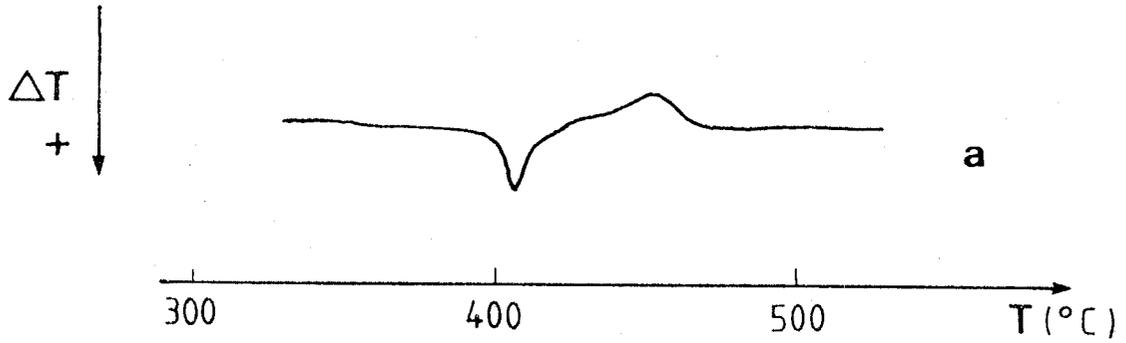


FIGURE 26 : Analyse thermique différentielle dans le domaine 300-600°C

a : Hydroxyde mixte Cu/Cr = 1

b : Résultats obtenus par Charcosset⁽¹³⁾ à partir des oxydes CuO et Cr₂O₃ amorphe.



Du point de vue ATD, nos résultats sont compatibles avec ceux obtenus par Charcosset et Coll.⁽¹³⁾ portant sur une réaction à l'état solide entre CuO et Cr₂O₃ amorphe (fig. 26 b). Le pic exothermique dans leur cas est attribué à la fois à la cristallisation de Cr₂O₃ et à la formation du chromate et le pic endothermique est interprété également par la transformation du chromate en chromite.

II.5. CONCLUSION -

En résumé, nous avons montré :

- que la décomposition sous N₂ se faisait par l'intermédiaire du chromate de cuivre pour un échantillon de rapport Cu/Cr = 1
- que ce chromate, avant de se décomposer en CuCr₂O₄ et CuO passe à 370°C par un state intermédiaire constitué par une phase spinelle cubique homogène puisque la présence de CuO n'y est pas décelée et ceci quelle que soit la technique utilisée,
- que cette phase contient des ions Cr⁶⁺ et qu'elle est de nature poreuse, contrairement aux solides décomposés à 500°C.

Si l'on revient à la préparation d'Adkins, on peut maintenant comprendre pourquoi, à partir du bichromate d'ammonium et du sulfate cuivrique, on obtient un solide d'activité catalytique comparable à celui préparé par précipitation d'un mélange de nitrates⁽¹⁴⁾. Le composé Cu(OH)NH₄CrO₄ est déjà un chromate de cuivre et l'intermédiaire de réaction est probablement le même qui conduit à 350-370°C à la phase X. Rappelons que Adkins⁽¹⁴⁾ et Riener⁽¹⁵⁾ avaient signalé l'importance de la température de décomposition.

Il apparaît alors que c'est cette phase spinelle cubique qui constitue le précurseur idéal du catalyseur d'hydrogénation.

Pour les autres rapports, le fait d'obtenir dès le premier stade de la préparation un composé mixte, favorise l'obtention de solides homogènes à 370°C dans un domaine relativement large.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.W. LAUBENGAYER, H.W. McCUNE, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2362 (1951).
- (2) F. FIEVET, M. FIGLARZ, J. Catal. **39**, 350 (1975).
- (3) A.M. RUBINSTEIN, A.A. DULOV, A.A. SLINKIN, L.A. ABRAMOVA, J. Catal. **35**, 80 (1974).

- (4) L.E. JOHANNSON, S.T. LUNDIN, J.A.O.C.S. **56**, 974 (1979).
- (5) H. OHNISHI, T. TERANISHI, J. Phys. Soc. Jap. **16**, 35 (1962).
- (6) UST'YANTSEV, V.P. MAR'EVICH, Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater. **9**, 336 (1973).

- (7) J. ARSENE, M. LENGLET, A. ERB, P. GRANGER, Rev. Chim. Min. **15**, 318 (1978).
- (8) J. PREUDHOMME, Thèse, Liège (1970).
- (9) G. WROBEL, J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE, Mat. Chem. **6**, 19 (1981).
- (10) A. D'HUYSSER, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1978).
A. D'HUYSSER, G. WROBEL, J.P. BONNELLE, Nouv. J. Chim., à paraître.
- (11) J.A. CAMPBELL, Spectro. Chim. Acta. **21**, 1333 (1965).
- (12) O. MULLER, W.B. WHITE, R. ROY, Spectrochim. Act. **25A**, 1491 (1969).
- (13) H. CHARCOSSET, P. TURLIÈRE, Y. TRAMBOUZE, C.R. Acad. Sc. 2990 (1961)
- (14) R. CONNOR, K. FOLKERS, H. ADKINS, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1138 (1932).
- (15) T.W. RIENER, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1130 (1949).

CHAPITRE III

DISTRIBUTION IONIQUE ET PROPOSITION

DE FORMULES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

III.1. INTRODUCTION -

La suite du travail portera désormais essentiellement sur les solides obtenus par décomposition à 370°C, en particulier ceux qui sont homogènes ($0,5 \leq \text{Cu/Cr} < 1,7$). Une connaissance plus approfondie des différents oxydes nécessite la mise en oeuvre de techniques qui peuvent donner des informations sur la position des cations dans le réseau spinelle. Les spectroscopies de photoélectrons induits par rayons X et de réflectance diffuse seront en particulier utilisées.

III.2. MISE EN EVIDENCE DE L'ION Cr^{3+} EN ENVIRONNEMENT TETRAEDRIQUE -

A cet égard de précieux renseignements nous sont apportés par la spectroscopie de réflectance diffuse.

L'environnement de l'ion Cr^{3+} (configuration d^3) dans les oxydes a été de longue date considéré comme étant uniquement octaédrique. Dans la première série de transition, c'est l'ion qui possède en effet l'énergie de stabilisation dans un champ cristallin octaédrique la plus forte : 251 kJmole^{-1} vis-à-vis de 56 kJmole^{-1} (1) en champ tétraédrique. La première valeur a été mesurée pour des complexes aquo du chrome et la seconde calculée à partir de la relation :

$$10 Dq_{Td} = \frac{4}{9} \times 10 Dq_{Oh}$$

$10 Dq_{Td}$ et $10 Dq_{Oh}$ représentant respectivement l'écart énergétique entre les niveaux t_{2g} et e_g provenant de la levée de dégénérescence des orbitales d. dans le cas de champs tétraédrique et octaédrique.

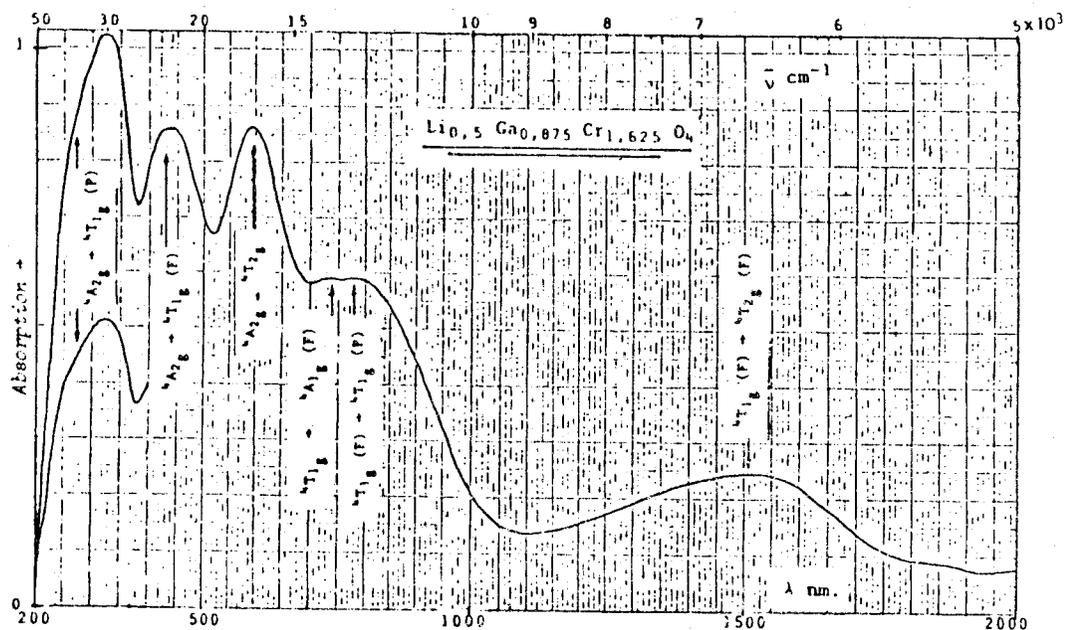


FIGURE 27 : Spectre de réflectance diffuse d'un chromogallate de lithium obtenu par Arsène (8-20)

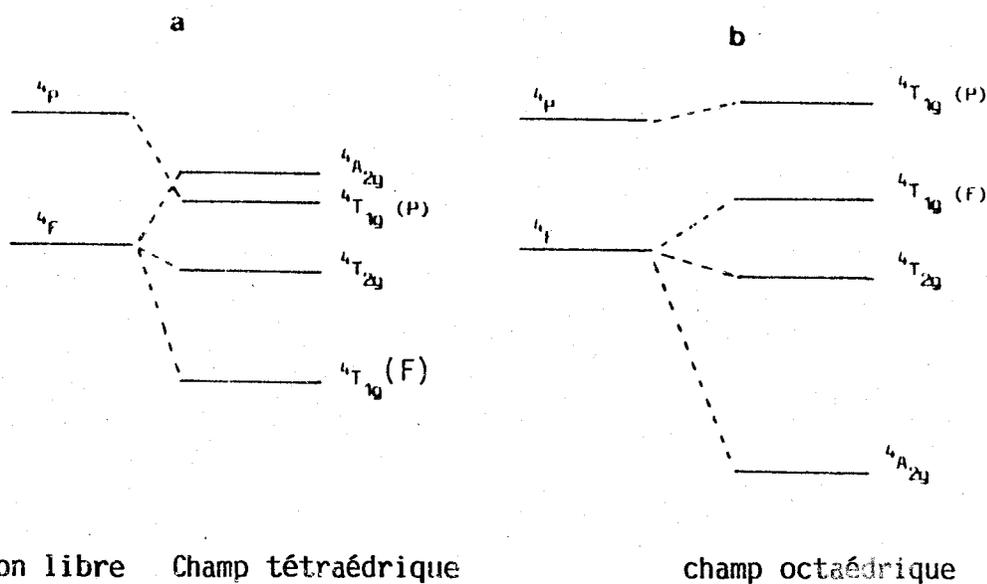
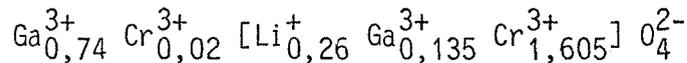


FIGURE 28 : Influence du champ cristallin sur un ion de configuration d^3

Quelques auteurs ont cependant mis en évidence l'existence d'ions Cr^{3+} en site tétraédrique⁽³⁾ et mentionné la possibilité d'une légère inversion dans le spinelle CuCr_2O_4 ⁽⁴⁾ et dans Cr_2O_3 ⁽⁵⁾ d'après des mesures d'intensité des raies de diffraction, de susceptibilité magnétique et de réflectance diffuse.

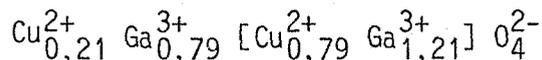
Poole et Iver⁽⁶⁾, Traynard, Masson et Delmon⁽⁷⁾ ont également signalé la possibilité d'existence de Cr^{3+} en environnement tétraédrique (Cr_A^{3+}) dans des catalyseurs $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparés par coprécipitation.

Plus récemment, Arsène et Lenglet⁽⁸⁾ ont mis en évidence Cr_A^{3+} par spectroscopie de réflectance diffuse, technique très sensible à la présence d'ions en environnement tétraédrique, dans des structures spinelles, en particulier dans un chromi-gallate de lithium (fig. 27) dont la distribution ionique a été établie par ailleurs par diffraction de neutrons :

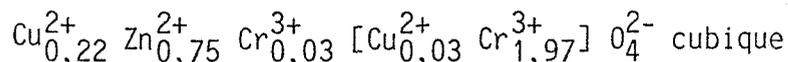


Les ions entre crochets sont en sites octaédriques ou sites B. Les deux bandes à 6500 et 13 000 cm^{-1} correspondent aux transitions $4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow 4\text{T}_{2g}(\text{F})$ et $4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow 4\text{T}_{1g}(\text{P})$ de Cr^{3+} en champ tétraédrique (fig. 27-28a). La transition $4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow 4\text{A}_{2g}(\text{F})$ est très voisine de la précédente et très peu visible. En champ octaédrique, les trois bandes à 17 000, 23000 et 38 000 cm^{-1} correspondent aux transitions $4\text{A}_{2g} \rightarrow 4\text{T}_{2g}$, $4\text{A}_{2g} \rightarrow 4\text{T}_{1g}(\text{P})$ et $4\text{A}_{2g} \rightarrow 4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (fig. 28 b). Ces valeurs peuvent varier légèrement suivant la nature des cations avec lesquels l'ion Cr^{3+} est engagé dans la structure.

Les mêmes auteurs⁽⁸⁾ ont étudié les spinelles :



et



L'absorption caractéristique de l'ion Cu^{2+} (fig. 29 a) se situe à 6500 cm^{-1} lorsqu'il est en environnement tétraédrique (Cu_A^{2+}) et aux environs de 13 000 cm^{-1} lorsqu'il est en environnement octaédrique (Cu_B^{2+}). Les spectres comparés des deux solides (fig. 29 a et b) montrent que la bande à 13 000 cm^{-1} est surtout attribuable à Cr_A^{3+} . Les spectres

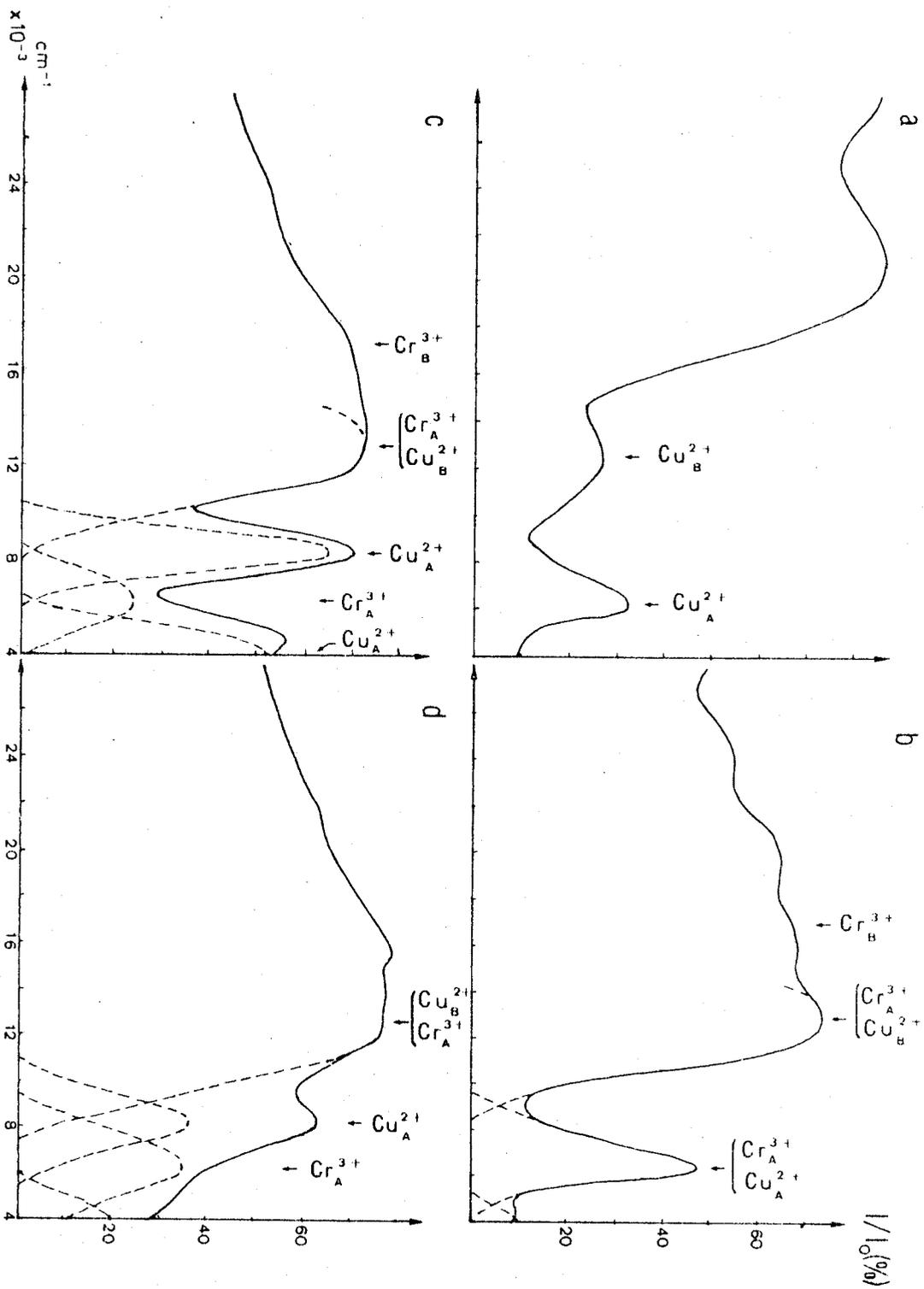


FIGURE 29 : Spectres de réflectance diffuse

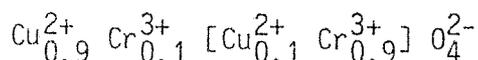
a : $\text{Cu}_0,21^{2+}$ $\text{Ga}_0,79^{3+}$ $[\text{Cu}_0,79 \text{ Ga}_1,21]_{04}^{2-}$
 b : $\text{Cu}_0,22^{2+}$ $\text{Zn}_0,75^{2+}$ $\text{Cr}_0,03^{3+}$ $[\text{Cu}_0,03 \text{ Cr}_1,97]_{04}^{2-}$

c : $\text{Cu}_0,9^{2+}$ $\text{Cr}_0,1^{3+}$ $[\text{Cu}_0,1 \text{ Cr}_1,9]_{04}^{2-}$
 d : Echantillon E



présentés ici sont déduits des spectres expérimentaux en prenant une échelle linéaire en fréquence de façon à pouvoir éventuellement déconvoluer le signal plus aisément. De cette façon, chacune des composantes présentera une symétrie par rapport à la position du maximum.

Dans la suite de ce travail nous serons amenés à comparer nos échantillons à un chromite de cuivre quadratique bien défini CuCr_2O_4 noté échantillon A. Celui-ci est obtenu par calcination à l'air à 850°C d'un mélange de CuO et Cr_2O_3 . Sa formule déduite de la diffraction de neutrons et de mesures magnétiques est la suivante :



Son spectre de réflectance⁽⁸⁾ (fig. 29 c) diffère des précédents : en effet, la bande de Cu_A^{2+} se scinde en deux (8500 et 4000 cm^{-1}) par suite de la levée de dégénérescence due à l'effet Jahn-Teller. Il n'en reste pas moins que la présence de Cr_A^{3+} est claire à cause de la bande intense vers $13\ 000 \text{ cm}^{-1}$. Le spectre vers les hautes fréquences est difficile à exploiter à cause de la superposition des bandes Cr_B^{3+} et de transfert du cuivre et du chrome. Une déconvolution manuelle fait apparaître la première bande de transition de Cr_A^{3+} à 6200 cm^{-1} . L'un de nos solides de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 0.5$, décomposé à 500°C , appelé E dans la suite du mémoire, (fig. 29 d) et identifié à CuCr_2O_4 par diffraction X, présente un spectre dans lequel la présence de Cr_A^{3+} est très nette et dont la déconvolution va dans le sens d'une inversion plus grande que pour le solide A.

L'étude par réflectance diffuse des échantillons de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 0.5(\text{B})$ $1(\text{C})$ et $1.4(\text{D})$, traités à 370°C (fig. 30), montre :

- la présence de Cr_A^{3+}
- une diminution de la bande à 4000 cm^{-1} due à Cu_A^{2+} avec l'apparition de la symétrie cubique.
- l'augmentation de l'absorption entre $20\ 000$ et $50\ 000 \text{ cm}^{-1}$ reliée à la présence de Cr^{6+} (les chromates absorbent à des fréquences supérieures à $22\ 000 \text{ cm}^{-1}$) et à la plus grande proportion de cuivre.

La déconvolution effectuée dans le domaine des basses fréquences (fig. 31) en tenant compte des positions respectives des différentes bandes, indique une tendance dans l'évolution de la quantité de Cr_A^{3+} par rapport à Cu_A^{2+} . La proportion relative de Cr_A^{3+} augmente nettement lorsqu'on

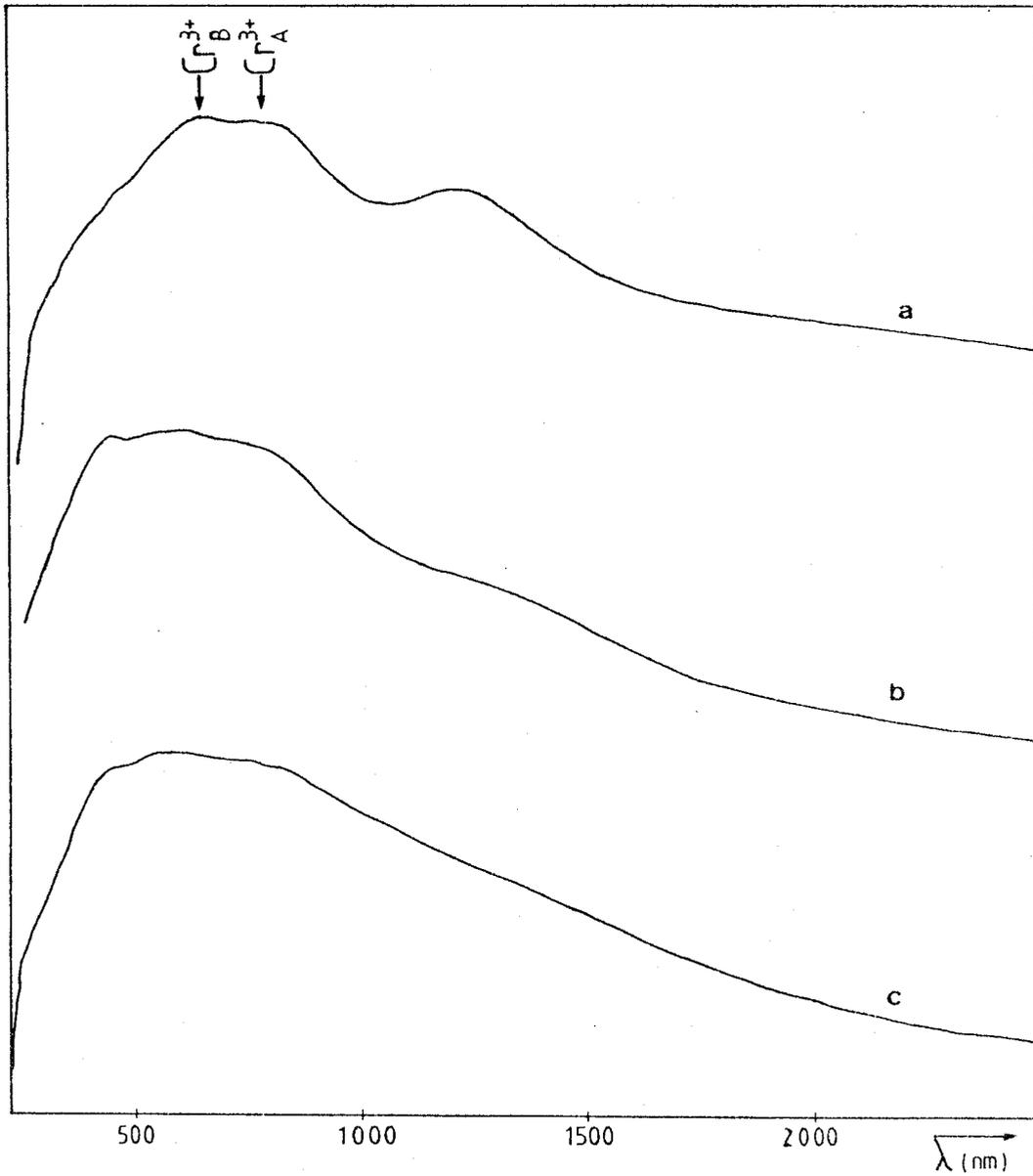


FIGURE 30 : Spectres expérimentaux de réflectance diffuse des solides traités à 370°C sous azote.

a : B b : C c : D

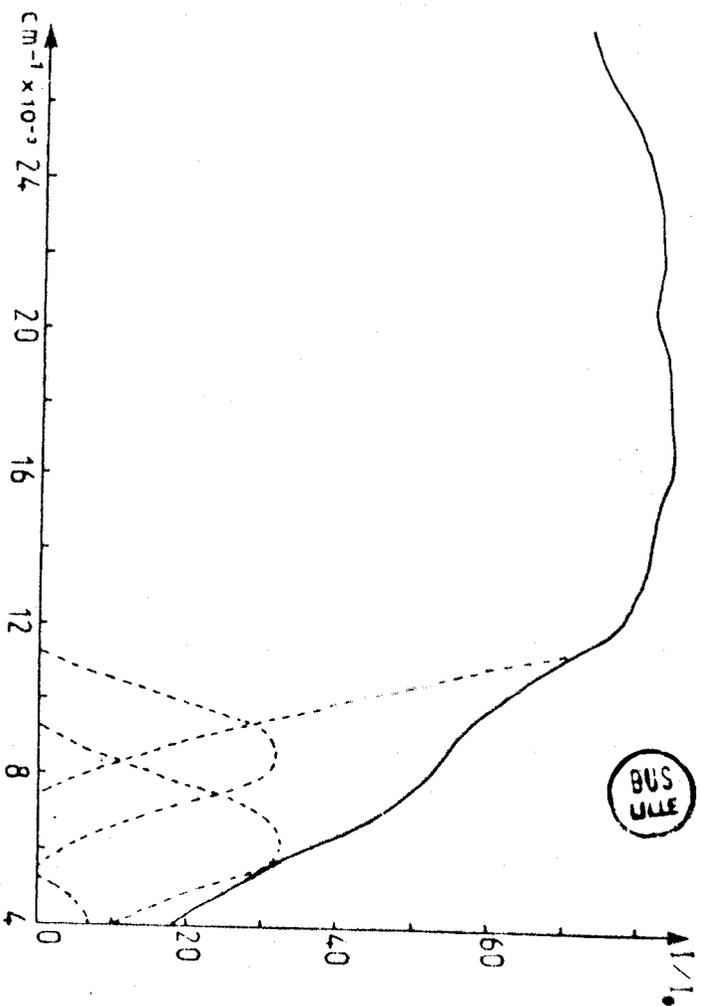
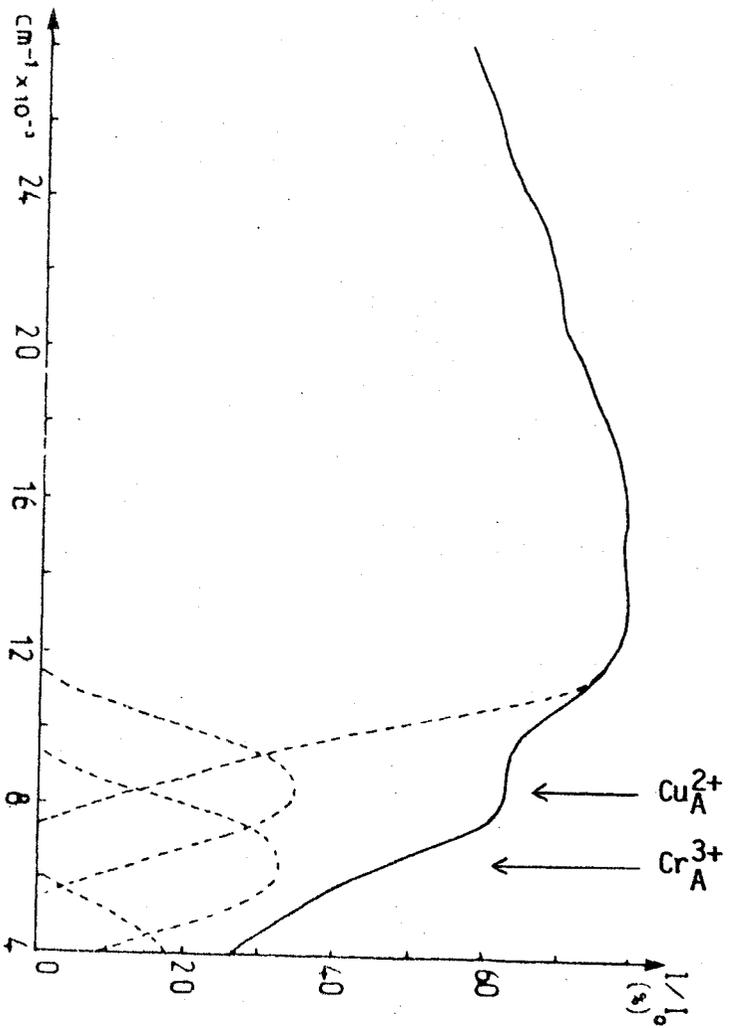
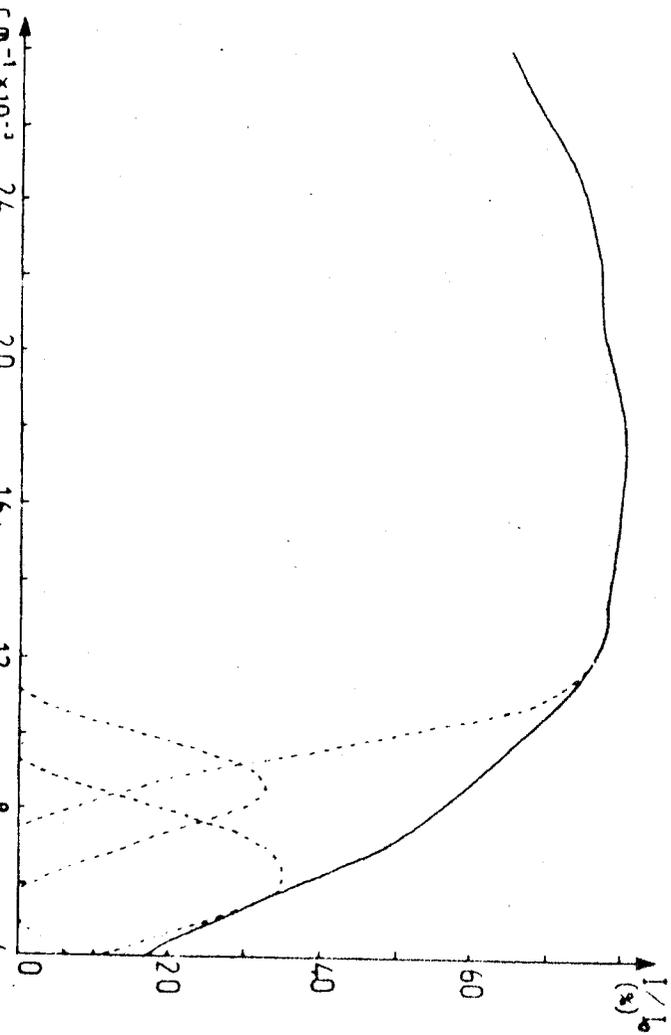


FIGURE 31 : Spectres de la figure 30 transformés en échelle linéaire de fréquence.
a : B b : C c : D

passé de $\text{Cu/Cr} = 0,5$ à $\text{Cu/Cr} = 1$ pour rester à peu près équivalente pour $\text{Cu/Cr} = 1,4$.

En résumé, la spectroscopie par réflectance diffuse nous a permis essentiellement :

- de mettre en évidence la présence de Cr_A^{3+} dans nos solides,
- de prévoir une inversion supérieure à 10% dans nos structures spinelles, par comparaison avec CuCr_2O_4 , (A)
- de prévoir une augmentation de cette inversion quand le rapport Cu/Cr passe de 0,5 à 1,4.

Mais il faut souligner qu'en aucun cas la technique ne conduit à des résultats quantitatifs du point de vue de la distribution ionique de façon simple.

La présence de Cr_A^{3+} doit entraîner la migration d'une partie des ions Cu^{2+} en site B. Celle-ci n'est pas mise en évidence sans ambiguïté par la réflectance diffuse à cause de la double attribution de la bande aux environs de 13.000 cm^{-1} et il est nécessaire de faire appel à une autre technique pour montrer son existence.

III.3. MISE EN EVIDENCE DE L'ION Cu^{2+} DANS DEUX TYPES D'ENVIRONNEMENTS -

Différents spinelles contenant du cuivre ont été étudiés au laboratoire par A. D'Huysser par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons $X^{(10-11)}$ (S.P.X.). La raie $2p_{3/2}$ de l'espèce Cu^{2+} se décompose en une raie satellite et une raie principale dont les rapports d'intensité dépendent de l'environnement. En se basant sur ces rapports d'intensité pour des environnements soit octaédriques, soit tétraédriques, il a été possible avec l'aide d'un ordinateur de résoudre les raies complexes en leurs composantes.

La méthode appliquée à nos solides a permis de mettre en évidence la présence de deux environnements d'ions O^{2-} autour des ions Cu^{2+} dont les proportions relatives sont indiquées dans le tableau IX.

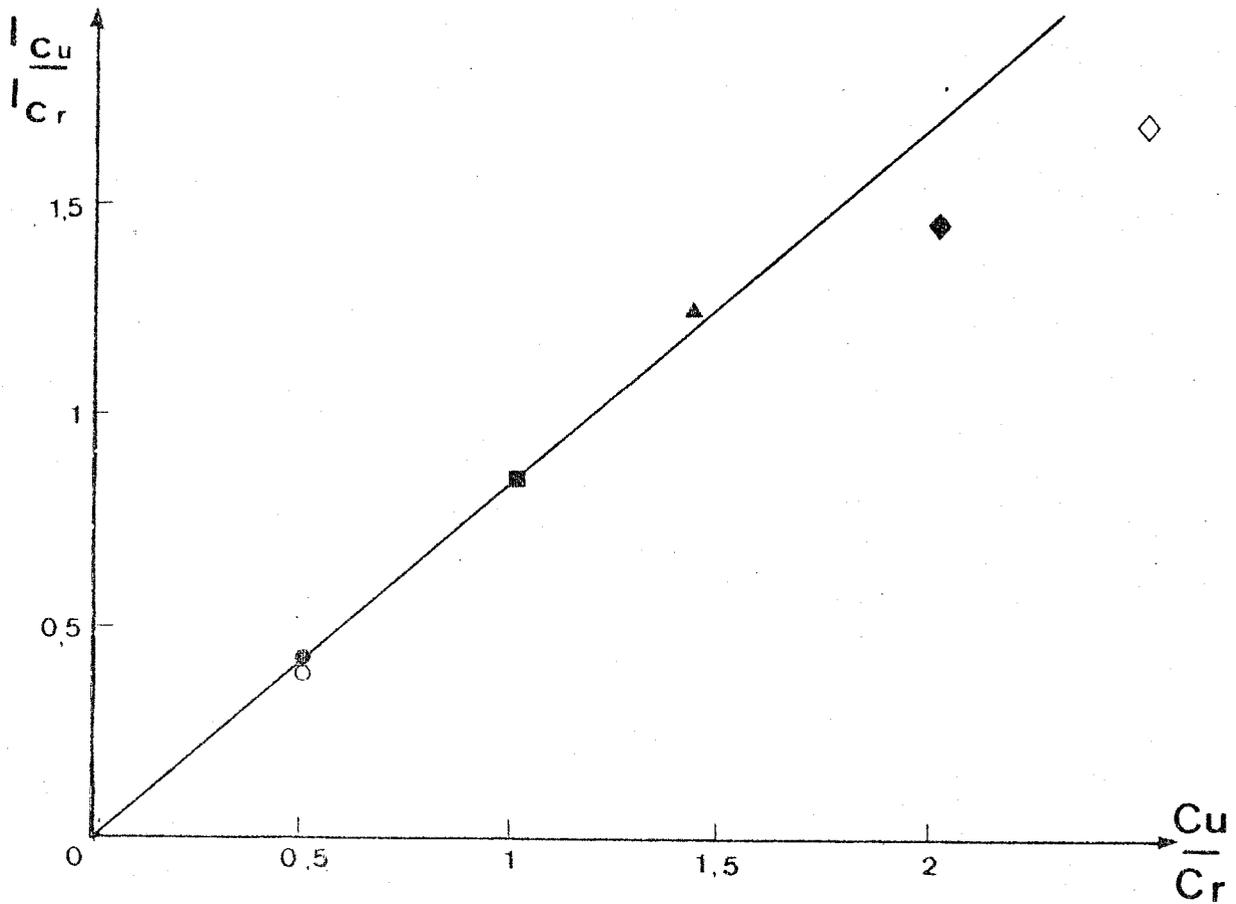


FIGURE 32 : Variations du rapport des intensités des pics 2p_{3/2} du cuivre et du chrome en S.P.X. en fonction du rapport atomique Cu/Cr.

● A ○ B ■ C ▲ D ◆ Cu/Cr = 2 ◇ Cu/Cr = 2,5



TABLEAU IX

COMPOSE	A	B	C	D
$\text{Cu}_A^{2+}/\text{Cu}_B^{2+}$	12,5	5,3	1,20	0,95

Les valeurs trouvées sont en faveur d'une augmentation de l'inversion quand le rapport Cu/Cr augmente.

On peut insister sur la validité de la méthode préconisée puisque l'on trouve un rapport $\text{Cu}_A^{2+}/\text{Cu}_B^{2+}$ proche de celui déterminé par diffraction de neutrons dans le cas de CuCr_2O_4 A.

Comme la technique S.P.X. rend compte des phénomènes de surface, on pouvait se demander si les résultats trouvés étaient également représentatifs de l'intérieur des solides. On sait que, dans le cas de solides homogènes, le rapport des intensités des pics de deux espèces est une fonction linéaire du rapport atomique de ces mêmes espèces⁽¹²⁻¹³⁾. La figure 32 rend compte d'une parfaite homogénéité dans le domaine $0,5 \leq \text{Cu/Cr} < 1,5$. Au-delà, les échantillons deviennent hétérogènes en surface. On retrouve ici les conclusions tirées des analyses cristallographiques (Ch. I.4.) qui sont, elles, caractéristiques de l'intérieur des échantillons. Ceci nous autorise à étendre les résultats de surface à l'ensemble du solide dans le domaine homogène.

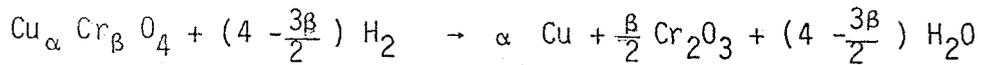
III.4. DETERMINATION DES FORMULES BRUTES -

Les échantillons B, C et D ont fait l'objet de nombreuses analyses. C'est pourquoi nous nous limiterons à ces solides dans la détermination des formules.

Les formules brutes ont été évaluées à partir des pertes de masse enregistrées lors de thermogravimétries effectuées sous hydrogène dilué jusqu'à 550°C. La diffraction X indique alors la présence exclusive de Cu^0 et $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$.

Nous avons ramené toutes les proportions de cuivre et de chrome à 4 atomes d'oxygène par groupement formulaire de façon à faire apparaître la structure spinelle. La réaction de réduction s'écrit alors, pour un

solide $Cu_{\alpha} Cr_{\beta} O_4$:



La perte de masse correspond à $(4 - \frac{3\beta}{2})$ moles d'atomes d'oxygène par mole de spinelle. Connaissant la valeur du rapport atomique Cu/Cr déterminé par absorption atomique, on peut déterminer la formule brute de chacun des solides (Tableau X). De plus, en tenant compte de l'équilibre des charges, il est aisé de déduire le rapport $\frac{Cr^{6+}}{Cr^{3+}}$ qui nous servira par la suite.

TABLEAU X

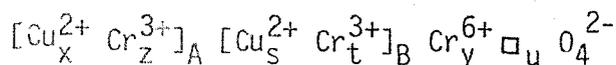
ECHANTILLONS	Cu/Cr	$\frac{\Delta m}{m} \times 100^*$	FORMULES BRUTES	LACUNES	$\frac{Cr^{6+}}{Cr^{3+}}$
B	0,5	7,6	$Cu_{0,96} Cr_{1,92} O_4$	0,12	0,06
C	1	15,0	$Cu_{1,32} Cr_{1,32} O_4$	0,36	0,55
D	1,4	17,6	$Cu_{1,52} Cr_{1,08} O_4$	0,40	1,12

*Les pertes de masse Δm sont ramenées aux masses m des échantillons secs.

Celui-ci croît fortement avec Cu/Cr, comme le laissait prévoir la spectroscopie I.R.. Parallèlement, nous constatons une augmentation importante du nombre de lacunes, qui devient du même ordre de grandeur que dans Cr_2O_3 : $(Cr^{3+}[Cr^{3+}_{5/3} \square_{1/3}]O_4^{2-})^{(5)}$.

III.5. DISTRIBUTION IONIQUE -

Compte tenu des données en notre possession, nous sommes maintenant en mesure de proposer une distribution ionique pour chacun des trois échantillons. Leur formule détaillée peut s'écrire :



dans laquelle la position des lacunes et des ions Cr^{6+} n'est pas précisée et $u = 3 - (x + y + z + s + t)$.

Expérimentalement, nous connaissons les rapports atomiques ou ioniques :

$$\text{Cu/Cr} = \rho \quad \frac{\text{Cr}^{6+}}{\text{Cr}^{3+}} = \sigma \quad \frac{\text{Cu}_A^{2+}}{\text{Cu}_B^{2+}} = \tau$$

Si l'on tient compte de l'électroneutralité, on aboutit à un système de 4 équations à 5 inconnues :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{x + s}{y + z + t} = \rho \\ \frac{y}{z + t} = \sigma \\ \frac{x}{s} = \tau \\ 2x + 6y + 3z + 2s + 3t - 8 = 0 \end{array} \right.$$

La 5ème équation dépend de l'hypothèse formulée sur la position des ions Cr^{6+} et des lacunes. Quatre cas ont été envisagés :

- (1) Lacunes et Cr^{6+} en sites A ($s + t = 2$)
- (2) Lacunes en sites A et Cr^{6+} en sites B ($y + s + t = 2$)
- (3) Lacunes en sites B et Cr^{6+} en sites A ($x + y + z = 1$)
- (4) Lacunes et Cr^{6+} en sites B ($x + z = 1$)

Le tableau XI résume les résultats obtenus pour l'échantillon B dans les quatre hypothèses.

TABLEAU XI

CAS	x	y	z	s	σ
1	0,809	0,104	- 0,029	0,153	1,847
2	0,809	0,104	0,075	0,153	1,744
3	0,809	0,104	0,088	0,153	1,731
4	0,809	0,104	0,191	0,153	1,627

Seule la dernière conduit à une valeur de z en accord avec les résultats de réflectance diffuse, c'est-à-dire à une inversion supérieure à 10%. C'est cette hypothèse que nous adopterons dans tous les cas. Les formules ainsi calculées sont résumées dans le tableau XII.

TABLEAU XII

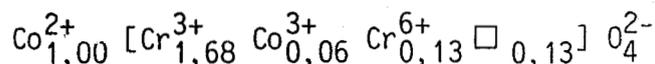
COMPOSE	FORMULES
A	$\text{Cu}_{0,08}^+ \text{Cu}_{0,80}^{2+} \text{Cr}_{0,12}^{3+} [\text{Cu}_{0,07}^{2+} \text{Cr}_{1,93}^{3+}] \text{O}_4^{2-}$
B	$\text{Cu}_{0,81}^{2+} \text{Cr}_{0,19}^{3+} [\text{Cu}_{0,15}^{2+} \text{Cr}_{0,10}^{6+} \text{Cr}_{1,63}^{3+} \square_{0,12}] \text{O}_4^{2-}$
C	$\text{Cu}_{0,74}^{2+} \text{Cr}_{0,26}^{3+} [\text{Cu}_{0,58}^{2+} \text{Cr}_{0,47}^{6+} \text{Cr}_{0,57}^{3+} \square_{0,36}] \text{O}_4^{2-}$
D	$\text{Cu}_{0,74}^{2+} \text{Cr}_{0,26}^{3+} [\text{Cu}_{0,78}^{2+} \text{Cr}_{0,57}^{6+} \text{Cr}_{0,25}^{3+} \square_{0,40}] \text{O}_4^{2-}$

La formule du composé A déterminée par S.P.X. peut nous servir à estimer la précision de la méthode. La comparaison avec la distribution ionique initialement proposée, conduit à une incertitude sur les coefficients inférieure à 5%.

Pour nos composés, $\frac{\Delta\rho}{\rho} \# 3\%$, $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} \# 3\%$, ce qui nous amène à une précision d'environ 10% sur chacun des coefficients.

On constate que les distributions ioniques proposées laissent apparaître un taux d'inversion des ions Cr^{3+} en sites A supérieur à 10%. Leur proportion augmente nettement dans le domaine $0,5 < \text{Cu}/\text{Cr} < 1$ pour demeurer sensiblement constante au-delà. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les conclusions tirées de la réflectance diffuse.

La localisation d'ions Cr^{6+} et de lacunes en sites octaédriques a été proposée par d'autres auteurs^(5,14) pour des composés de même nature. Nous avons déjà cité Sinha pour $\text{Cr}_2\text{O}_3 \gamma$. Bracconi et Dufour proposent, eux, une distribution ionique voisine de la nôtre pour les ions Cr^{6+} et les lacunes, dans le cas d'un chromite de cobalt :



III.6. ASPECT MAGNETIQUE -

Le chromite de cuivre stœchiométrique préparé à haute température a un comportement ferrimagnétique^(15,16,17). A haute température le facteur agitation thermique l'emporte et le solide est paramagnétique alors qu'à basse température il y a interaction entre les deux sous-réseaux ioniques, qui se traduit par une partie courbe dans la représentation de $1/\chi$ en fonction de la température (χ : susceptibilité magnétique). Dans le domaine paramagnétique, χ est relié à la température par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

C : constante de Curie, inversement proportionnelle à la pente de la droite $1/\chi = f(T)$

θ : température de Weiss.

C et θ sont reliés aux caractéristiques des composés par les relations:

$$C = \frac{N g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{2 J z S(S+1)}{3k}$$

N : nombre de spins par cm^3

S : spin électronique

z : nombre d'ions métalliques voisins les plus proches

J : intégrale d'échange

k : constante de Boltzman

μ_B : magnéton de Bohr

C donne des informations sur l'état d'oxydation des ions et θ sur leur interaction.

Le domaine véritablement paramagnétique a été déterminé pour le chromite de cuivre à partir des données expérimentales des auteurs précités^(15,16,17). Dans tous les cas il se situe au-delà de 550K.

Dans la suite du travail nous présenterons les résultats de magnétisme en terme de μ_M^2 , μ_M étant le moment magnétique rapporté à une mole de composé. μ_M est défini expérimentalement à partir de la valeur de c_M , constante de Curie rapportée à une mole avec $c_M = \frac{M}{p}$.

M : masse molaire du composé

p : pente de la droite $1/\chi = f(T)$.

Dans ces conditions :

$$\mu_M^2 = \frac{3k}{N} c_M$$

μ_M étant exprimé en magnétons de Bohr

N : nombre d'Avogadro

μ_M^2 peut également être calculé à partir de la relation :

$$\mu_M^2 = \sum_i n_i \mu_i^2$$

n_i et μ_i étant respectivement le nombre d'ions i et leur moment magnétique dans la formule.

Les mesures de susceptibilité sont corrigées de la contribution diamagnétique de chacun des ions, qui est indépendante de la température. Les valeurs de susceptibilité diamagnétique, indiquées dans le tableau XIII, sont tirées de données de Selwood⁽¹⁸⁾ et sont rapportées à une mole.

TABLEAU XIII

ESPECE	Cu ⁰	Cu ⁺	Cu ²⁺	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	O ²⁻
$\chi \times 10^6$ (CGS/mole)	-5,27	-12	-11	-11	-3	-12

Deux modes de calcul de μ_M^2 ont été adoptés selon que l'on considère les ions libres ou soumis au couplage spin-orbite. Dans le premier cas, les moments magnétiques de chacun des ions paramagnétiques sont $\mu_{Cr^{3+}}^0 = 3,87 \mu_B$ et $\mu_{Cu^{2+}}^0 = 1,73 \mu_B$. Dans le deuxième cas, il faut

considérer chacun des ions dans son environnement particulier, octaédrique ou tétraédrique. Il est possible, par la théorie du champ des ligandes, de calculer les moments magnétiques des ions Cr_B^{3+} et Cu_B^{2+} (19). Les valeurs pour les ions Cr_A^{3+} et Cu_A^{2+} sont moins aisées à obtenir. Nous avons adopté, pour le calcul, les valeurs tirées d'abaques donnés par Figgis(19) (Tableau XIV).

TABLEAU XIV

ION	Cr_B^{3+}	Cu_B^{2+}	Cr_A^{3+}	Cu_A^{2+}
$\mu_i (\mu_B)$	3,79	1,97	3,40	2,20

Dans le calcul de μ_M^2 nous n'avons pas considéré le paramagnétisme indépendant de la température dont la contribution est faible pour les ions envisagés(19).

La figure 33 montre la courbe $1/x = f(T)$ obtenue pour un chromite de cuivre ($\text{Cu/Cr} = 0,5$) décomposé à 500°C (échantillon E). Suivant le domaine de température considéré les valeurs de la pente et par voie de conséquence, celles du moment magnétique $(\mu_M)_{\text{exp}}$ varient fortement.

$$\text{Pour } 400 < T < 600\text{K} \quad (\mu_M^2)_{\text{exp}} = 24$$

$$550 < T < 620\text{K} \quad (\mu_M^2)_{\text{exp}} = 32$$

Les valeurs de susceptibilité sont obtenues avec une précision de 1%, mais la reproductibilité des résultats donne une incertitude de 5%.

A titre de comparaison, nous avons calculé le moment magnétique du chromite de cuivre dans les cas suivants :

i : spins libres : $(\mu_M^2)_1 = 33,0$

ii : couplage spin-orbite :

- sans inversion $(\mu_M^2)_2 = 33,56$

- inversion de 10% $(\mu_M^2)_2 = 33,19$

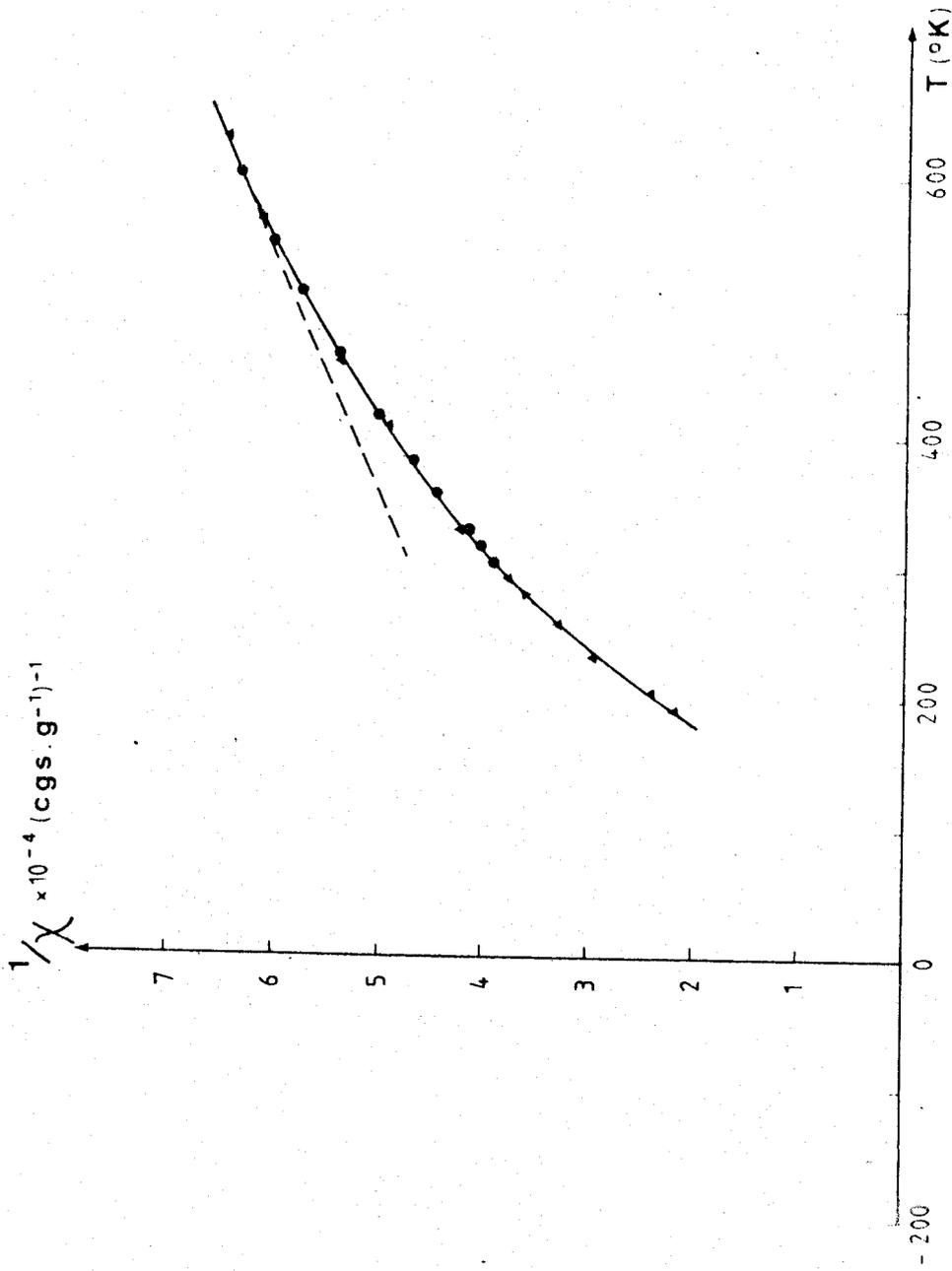


FIGURE 33 : Susceptibilité magnétique dans le cas de l'oxyde mixte E

▲ : montée en température

● : descente en température



Les trois valeurs sont assez proches l'une de l'autre et la valeur expérimentale, à condition que la température soit suffisamment élevée, concorde avec les précédentes. Cependant, dans le cadre d'un couplage spin-orbite, notre spinelle serait plutôt légèrement inverse, ce qui est en accord avec la littérature⁽²⁰⁾ et avec les résultats de réflectance diffuse (Paragraphe III.2.).

L'allure des courbes $1/\chi = f(T)$ établies pour différentes valeurs de T_D dans le cas d'un solide de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$ (fig. 34) montre la nature ferrimagnétique de nos solides. De plus, l'augmentation des deux grandeurs C et θ avec T_D va dans le sens d'une réduction des ions Cr^{6+} en Cr^{3+} dans une même phase et rejoint ainsi la conclusion du chapitre II.

Nous nous intéresserons particulièrement à la courbe pour laquelle $T_D = 370^\circ\text{C}$. Dans ce cas les moments magnétiques $(\mu_M)_1$ et $(\mu_M)_2$ peuvent être calculés grâce à la formule correspondante établie au paragraphe III.5 (Tableau XIV). Le moment magnétique expérimental a été déterminé pour des températures supérieures à 500K.

TABLEAU XIV

$(\mu_M^2)_1$	$(\mu_M^2)_2$	$(\mu_M^2)_{\text{exp}}$
19,09	17,31	17,30

On constate un bon accord entre $(\mu_M)_{\text{exp}}$ et $(\mu_M)_2$, ce qui est un argument supplémentaire en faveur des formules proposées.

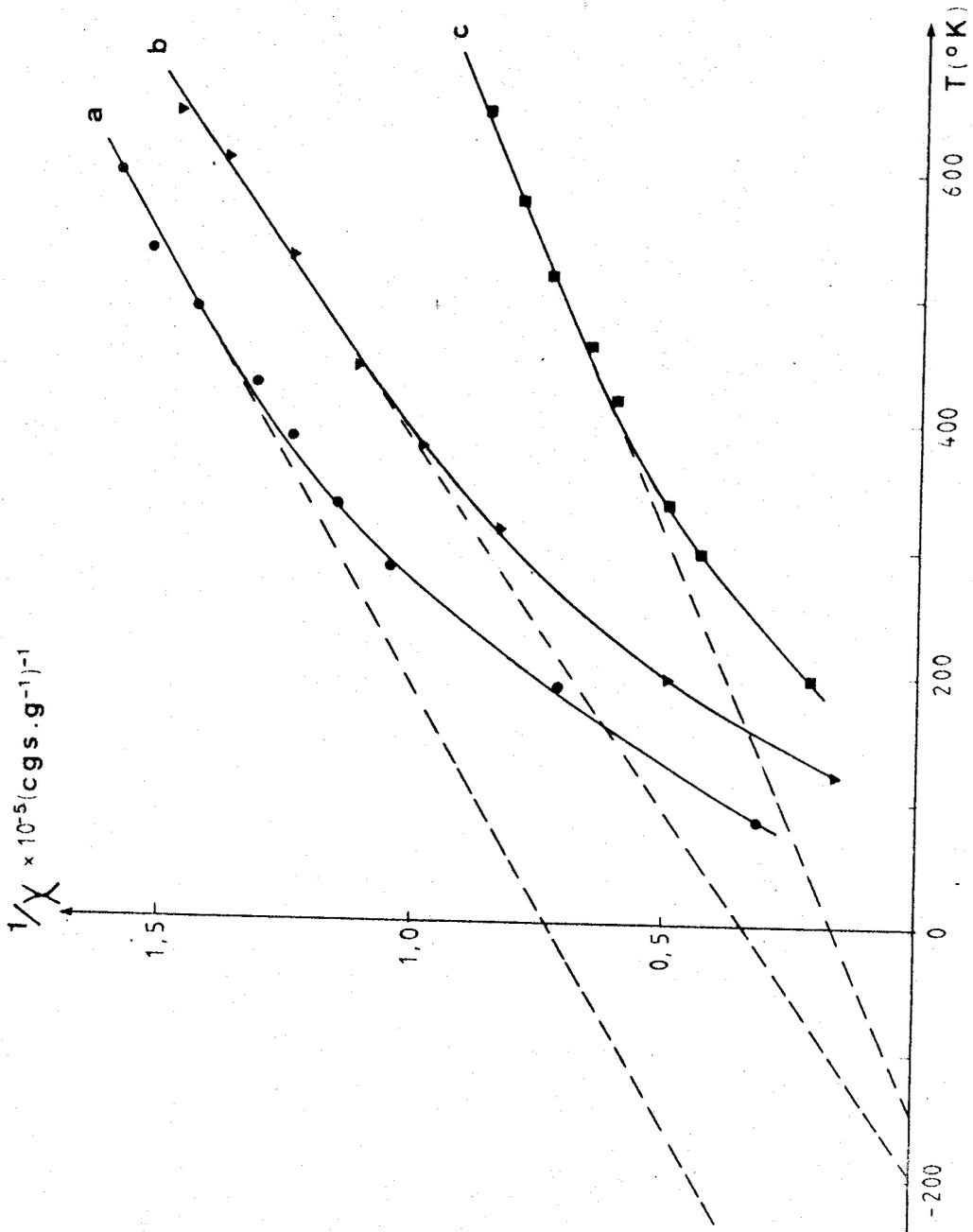


FIGURE 34 : Influence de la température de décomposition sur la susceptibilité magnétique
a : 320°C - 4h b : 370°C - 10 mn c : 370°C - 4h et 19h



III.7. CONCLUSION -

L'association de la thermogravimétrie et des spectroscopies de réflectance diffuse et de photoélectrons induits par rayons X a permis d'établir la distribution ionique de trois oxydes mixtes de rapports Cu/Cr = 0,5, 1 et 1,4. Les faits essentiels à souligner sont :

- la présence d'ions Cr^{3+} en sites tétraédriques et d'ions Cu^{2+} en environnement octaédrique,
- la localisation d'ions Cr^{6+} en sites octaédriques,
- l'existence de lacunes en position octaédrique en quantité importante dans les échantillons de rapport Cu/Cr = 1 et 1,4. La proportion des lacunes est alors proche de celle qui est rencontrée dans $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ de structure très proche de la nôtre.

En outre, des mesures de susceptibilité magnétique sont en accord avec les formules proposées.

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T.M. DUNN, D.S. McCLURE, R.G. PEARSON, Some Aspects of Crystal Field Theory. HAPPER et ROW, New-York, 1965, p. 82.
- (2) H. ONISHI, T. TERANISHI, J. Phys. Soc. Jap. **12**, 35 (1962).
- (3) DRIFFORD, Thèse, Paris 1967.
- (4) R. KOHLMULLER, J. OMALY, Bull. Soc. Chim. Fr. 4385 (1968).
- (5) K.P. SINHA, A.P.B. SINHA, J. Phys. Chem. **61**, 758 (1957).
- (6) C.P. POOLE, D.S. McIVER, Adv. Catal. **17**, 224 (1967).
- (7) P. TRAYNARD, J. MASSON, B. DELMON, Bull. Soc. Chim. Fr. 2892 (1973).
- (8) J. ARSENE, J. LOPITAUX, M. DRIFFORD, M. LENGLET, Phys. Stat. Sol. **52**, K 111 (1979).
- (9) G. WROBEL, J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE, Mat. Chem. **6**, 19 (1981).
- (10) A. D'HUYSSER, B. LEREBOURS, M. LENGLET, J.P. BONNELLE, J. Sol. St. Chem. **39**, 246 (1981).
- (11) A. D'HUYSSER, G. WROBEL, J.P. BONNELLE, Nouv. J. Chim. **6**, 437 (1982).
- (12) P.E. LARSON, Anal. Chem. **44**, 1678 (1972).
- (13) W.J. CARTER, G.K. SCHWEITZER, T.A. CARLSON, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **5**, 827 (1974).
- (14) P. BRACCONI, L.C. DUFOUR, J. Phys. Chem. **79**, 2400 (1975).
- (15) W.G. SCHINDLER, T.R. McGUIRE, L.N. HOWARD, J.S. SMART, Phys. Rev. **86**, 599 (1952).
- (16) B. FRICOU, Thèse Paris 1972.
- (17) R. KOHLMULLER, J. OMALY, Bull. Soc. Chim. **11**, 4383 (1968).

- (18) P.W. SELWOOD, Magnetochemistry. Interscience Publishers 1956.
- (19) B.N. FIGGIS, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, 1961.
- (20) J. ARSENE, Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen 1979.

--ooo0ooo--

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

La technique de coprécipitation a été choisie pour préparer différents oxydes mixtes Cu-Cr-O afin de favoriser au mieux l'interaction entre ions. Comme il est souvent de règle en catalyse hétérogène, les conditions de préparation ont une énorme importance sur les solides obtenus. Parmi les paramètres étudiés, trois facteurs sont essentiels : ce sont la température de précipitation, et surtout le rapport atomique Cu/Cr, et la température de décomposition des hydroxydes obtenus par précipitation de solutions de nitrates de cuivre et de chrome par l'ammoniaque. Les conditions optimales sont :

$$T_p = 60^\circ\text{C} \quad 0,5 \leq \text{Cu/Cr} < 1,7 \quad T_D = 370^\circ\text{C}$$

Dans la limite des rapports Cu/Cr indiqués, les solides obtenus sont homogènes et constitués par une phase spinelle lacunaire, quadratique pour Cu/Cr = 0,5, et cubique pour les autres valeurs.

On a pu mettre en évidence, dans ce type de phase particulière, la présence d'ions Cr^{3+} en site tétraédrique et Cu^{2+} en environnement octaédrique. Le taux d'inversion est important et la distribution cationique dépend du rapport Cu/Cr.

Enfin, des formules complètes ont été établies pour trois solides choisis dans la gamme indiquée.

DEUXIEME PARTIE

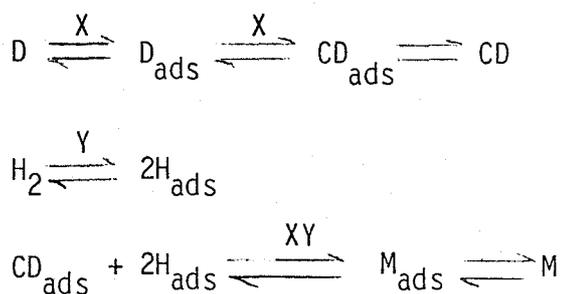
ETUDE DE L'ETAT REDUIT

--0000000--

INTRODUCTION

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Les catalyseurs "chromite de cuivre" ont surtout été étudiés et utilisés dans le cadre de l'hydrogénation d'huiles alimentaires pour laquelle ils possèdent des propriétés de sélectivité étonnante. Nous avons vu que la bibliographie, notamment celle de S. Koritala, est très complète quant aux intermédiaires et produits de réactions. Pourtant, jusqu'à ces dernières années, peu d'auteurs ont réellement pris en compte le catalyseur dans leur proposition de mécanismes. Johannson et Lundin⁽¹⁾, les premiers à notre connaissance, ont réellement mené une étude du solide reliée à son activité. Ils ont montré qu'un chromite de cuivre de rapport Cu/Cr \neq 1 (Cu 1106 P et Cu 1800 P de Harshaw) n'était pas assimilable dans son comportement à l'état réduit à une phase pure connue. En effet, l'activité du chromite de cuivre stoechiométrique est plus faible. Celle de CuO est excessivement faible. Il en est de même pour le cuivre métal et le cuivre de Raney qui, par ailleurs, présentent une sélectivité comparable à celle du nickel. Le mélange CuO-Cu finement divisé se montre inactif, ainsi que Cu₂O et Cu₂Cr₂O₄. Les auteurs attribuent l'activité du "chromite de cuivre" (Cu/Cr = 1) à la combinaison de cuivre métal et d'une phase Cu₂Cr₂O₄ mal cristallisée qui aurait un autre comportement que son homologue bien cristallisé et proposent le schéma suivant⁽²⁾ :



- X : surface oxydée
- Y : surface réduite en contact avec X
- D : diène C = C - C - C = C
- CD : diène conjugué
- M : monoène

Cette conception est à rapprocher de celle de Teichner et coll.⁽³⁻⁴⁾ qui ont procédé à l'hydrogénation sélective de l'acétylène et du cyclopentadiène sur des catalyseurs au cuivre supporté sur alumine, silice ou magnésie. Il ressort de cette étude que l'activité n'est pas imputable au seul cuivre métallique et les auteurs suggèrent que les atomes de cuivre au contact du support pourraient jouer un rôle particulier.

Un problème analogue se pose pour la réaction de conversion de CO, domaine dans lequel la bibliographie est plus fournie. Boreskov et coll.⁽⁵⁻⁶⁾ en particulier ont étudié le chromite de cuivre ($\text{Cu/Cr} = 0,5$) seul ou associé à d'autres cations (Mg, Mn, Co, Fe, Ni) dans une structure spinelle. Certains auteurs attribuent l'activité au cuivre métallique⁽⁷⁾ alors que d'autres le rendent responsable de la désactivation du catalyseur⁽⁸⁾. Boreskov, quant à lui, relie l'activité de conversion à la présence d'ions Cu^{2+} réductible en Cu^+ en milieu réactionnel. D'après la nature des spinelles, il est possible d'établir une corrélation entre les différents environnements du cuivre et des mesures d'énergie d'activation. Les mêmes conclusions s'appliquent à la synthèse du méthanol sur des spinelles contenant du cuivre.

Dans le cadre de l'hydrogénation de polyènes sur "chromite de cuivre" qui nous préoccupe, notre étude vise à définir avec le plus de précision possible la nature du ou des sites actifs et à proposer un mécanisme de réaction. Pour cela il était nécessaire de s'abstraire des phénomènes de diffusion. C'est pourquoi nous avons choisi des molécules légères qui peuvent s'hydrogéner en phase gaz à pression atmosphérique. L'étude détaillée de l'état réduit des différents solides définis précédemment fait l'objet de la deuxième partie du mémoire, l'aspect mécanistique étant lui étudié par M. Daage⁽¹⁰⁾.

CHAPITRE I

COMPORTEMENT DES SOLIDES LORS DE DIVERS TRAITEMENTS
OXYDO-REDUCTEURS - MISE EN EVIDENCE D'UNE ESPECE HYDROGENE
PARTICULIERE INTERVENANT EN CATALYSE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

I.1. INTRODUCTION -

Dès 1950, Adkins⁽¹¹⁾ avait signalé le comportement particulier des catalyseurs "chromite de cuivre" vis-à-vis de l'hydrogène. La quantité d'hydrogène adsorbé était supérieure à celle requise pour l'hydrogénation des réactifs, avec, en corollaire, l'activation des catalyseurs.

Plus récemment, Rachkovskii et Boreskov⁽¹²⁾ ont étudié l'interaction d'un chromite de cuivre stoechiométrique préparé dans des conditions semblables aux nôtres, mais décomposé à 600°C sous air, avec l'hydrogène à 200°C. L'adsorption d'hydrogène par le solide est évaluée à 0,58 mole H₂ par mole de chromite. A l'état réduit, les auteurs estiment à 7 à 9% la proportion de cuivre métallique et 14-17% celle de l'oxyde Cu₂O. De quadratique, la symétrie devient cubique et la phase obtenue est proche de Cr₂O₃γ et contient encore 5% de cuivre. Les résultats de l'analyse chimique sont pourtant sujets à caution du fait de la grande fragilité du solide à l'air même à 20°C et de la difficulté d'extraction complète des différentes phases.

Les mêmes propriétés hydrogénantes sont signalées⁽¹³⁾ pour un catalyseur Cu-Cr-Zn-Al-O utilisé pour la conversion de CO. Les auteurs constatent en outre la présence de quantités considérables d'ions OH⁻.

En ce qui nous concerne, une étude thermogravimétrique des précurseurs décrits dans la première partie, faisant intervenir des traitements oxydo-réducteurs, permet de mettre en évidence le comportement particulier des catalyseurs à l'état réduit, état qui sera cerné le

mieux possible par la suite grâce à différentes études cristallographiques, spectroscopiques et magnétiques. Dès ce stade, un lien avec la catalyse pourra être établi.

I.2. THERMOGRAVIMETRIE -

Il nous fallait, dans un premier temps, définir des conditions de réduction par l'hydrogène pour nos solides. Or, d'après la bibliographie, pour les réactions qui nous intéressent, les "chromites de cuivre" sont utilisés à température relativement basse. Nous avons sélectionné une gamme de températures de réduction (T_{red}) comprise entre 120°C au-dessous de laquelle il n'y a pas de réduction et 230°C qui correspond à une modification de phase d'un chromite de cuivre stœchiométrique⁽¹²⁾. L'enregistrement de l'évolution de la masse des solides lors de traitements ultérieurs, soit sous atmosphère d'oxygène, soit sous atmosphère d'azote à différentes températures s'est avéré utile à la connaissance des catalyseurs à l'état réduit. Etant donné la grande exothermicité qui accompagne les réactions d'oxydo-réduction de nos solides, nous avons été amenés à diluer l'hydrogène ou l'oxygène à 10% dans un gaz inerte, l'azote dans la plupart des cas.

Tous les échantillons ont été soumis à un séchage préalable à 120°C sous azote sec et désoxygéné (Etat 0). Une première séquence schématisée sur la figure 35a se compose d'un traitement réducteur doux (120 à 210°C) sous hydrogène pendant 20 à 24 heures (Etat I), d'une oxydation à 20°C d'une durée de 16 h en atmosphère d'oxygène (Etat II), d'un traitement sous azote de 120 à 150°C suivant les cas (Etat III), suivi éventuellement d'une nouvelle oxydation douce (Etat IV).

L'influence de la température de réduction pour un même rapport Cu/Cr dans le solide d'une part, et, pour une même température de réduction, l'influence du rapport Cu/Cr d'autre part ont été étudiées (fig. 36 et 37).

Les temps de traitement sont longs à cause de la difficulté d'obtenir des équilibres avec ce type de solides. Nous serons souvent amenés par la suite à comparer nos catalyseurs, soit au chromite de cuivre traité à 500°C (échantillon E), soit aux oxydes purs préparés dans les mêmes conditions (CuO et Cr₂O₃ -370). Ces solides ont fait l'objet de traitements identiques (fig. 38).

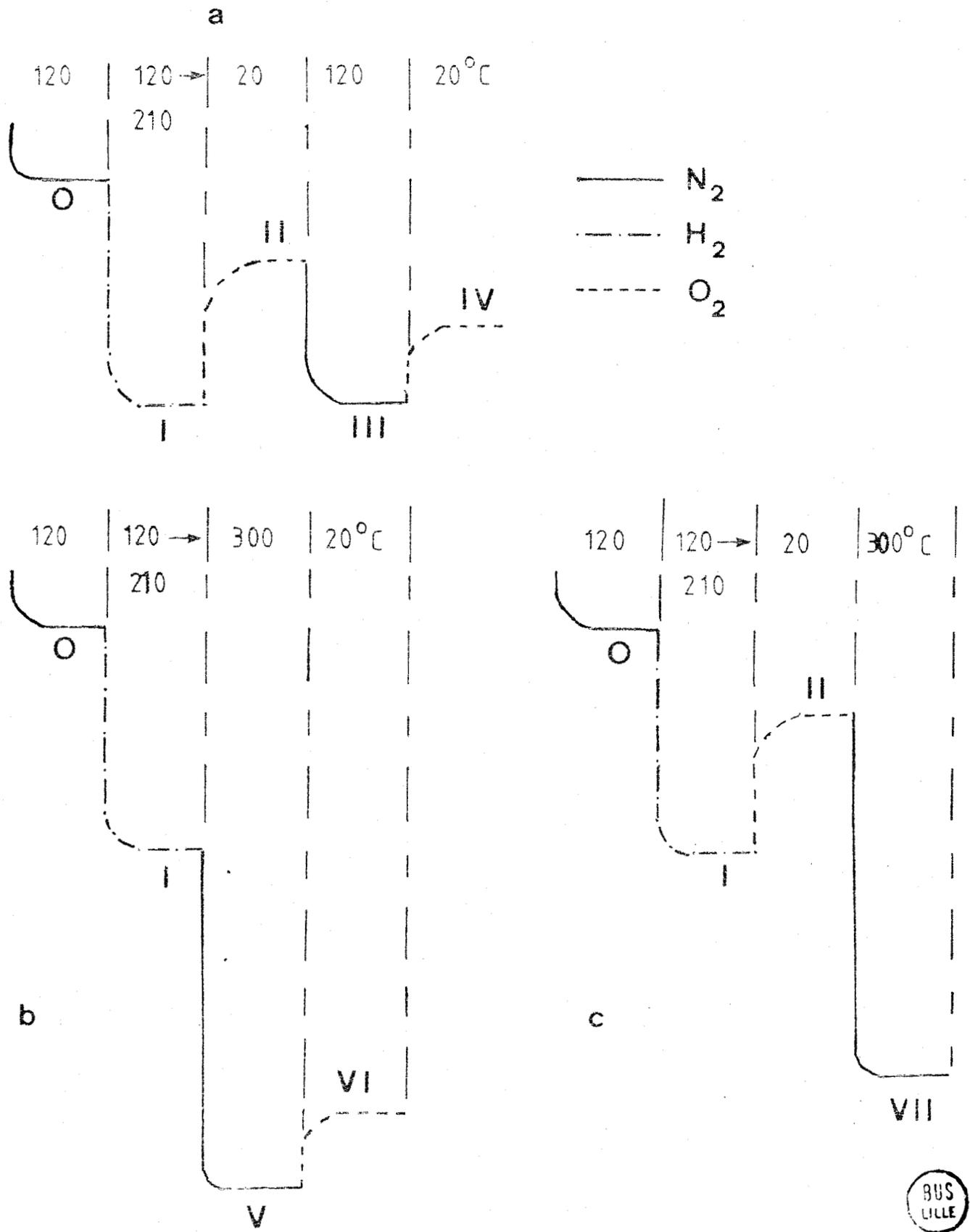


FIGURE 35 : Schéma des différents cycles de traitements.

(Sauf précision contraire, l'état III sera obtenu par traitement sous azote à 120°C).



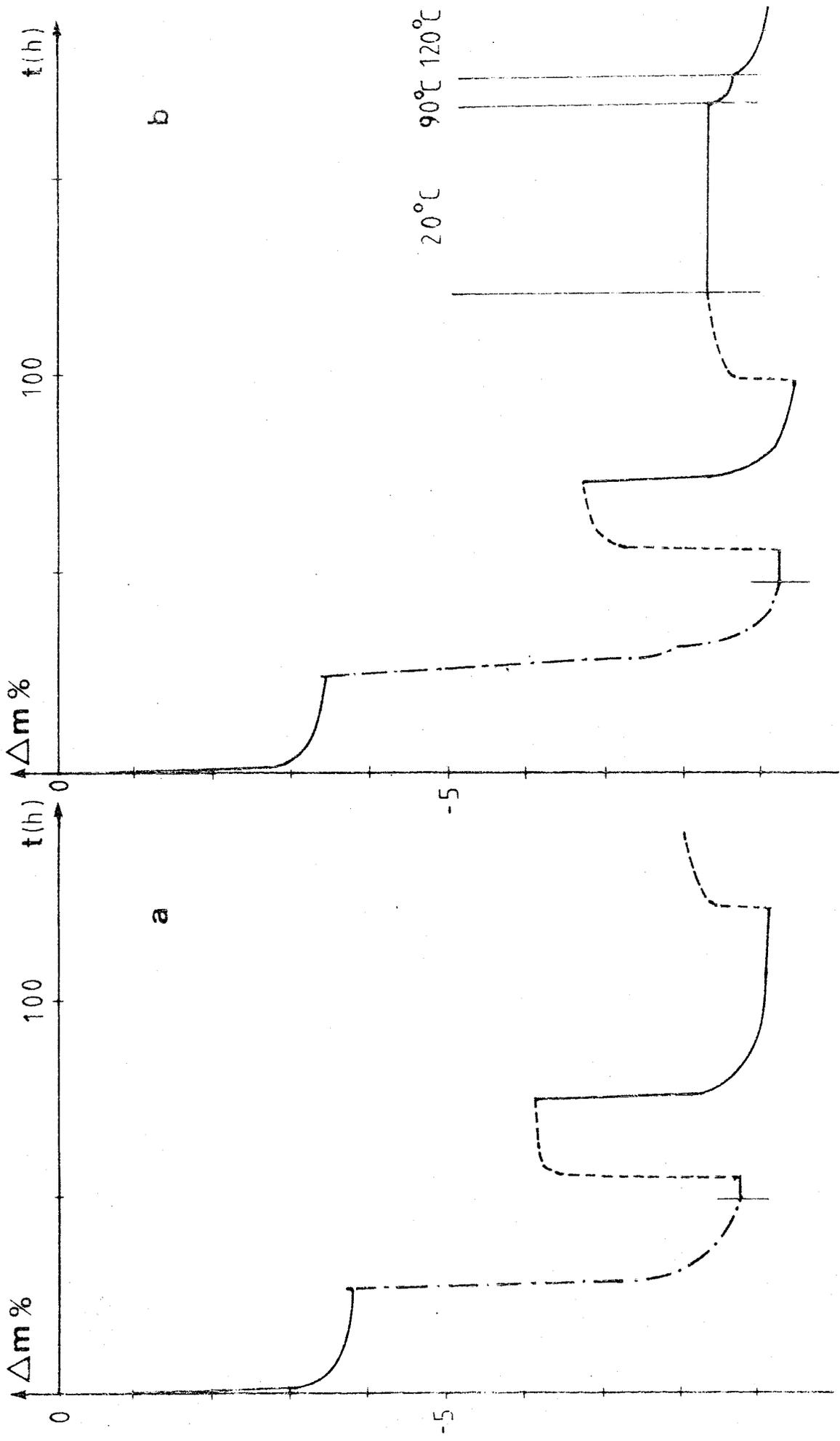


FIGURE 36 : Influence de la température de réduction. Cu/Cr = 0,8
 T_{red} : a : 120°C b : 150°C c : 180°C d : 210°C

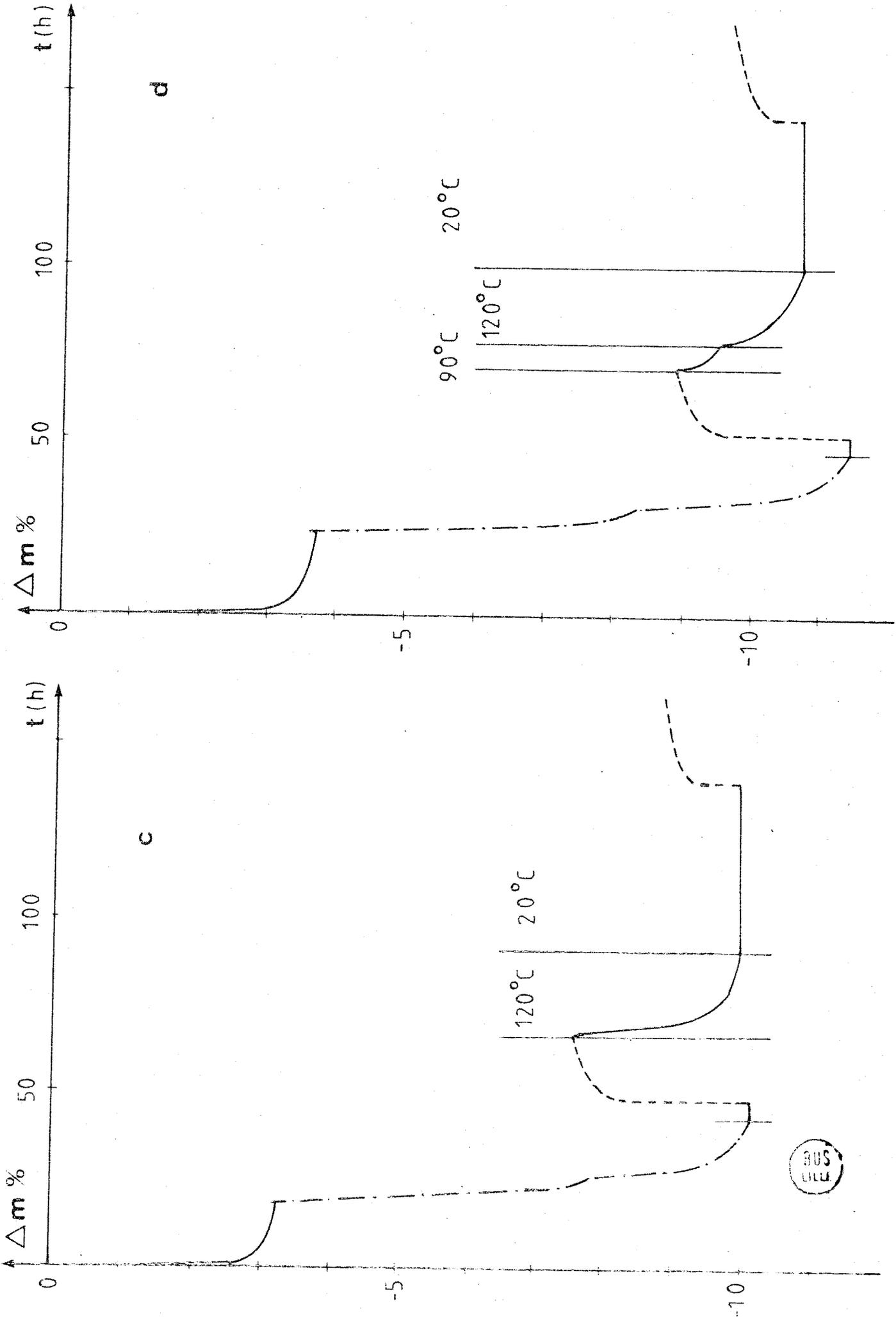


FIGURE 36

L'interprétation complète des diagrammes ne peut se faire à ce stade de l'exposé, de nombreuses techniques devant auparavant être mises en oeuvre pour caractériser les solides dans chacun des états. Nous pouvons cependant, dès à présent, faire les constatations suivantes :

- i Dans tous les cas, la première oxydation présente un caractère particulier, la prise de poids étant nettement plus forte que lors de la deuxième oxydation.
- ii Pour le même rapport Cu/Cr, la température de réduction a une influence sur le niveau de l'état I. Plus T_{red} augmente, plus la perte de poids est élevée. Parallèlement, la partie réversible observée entre les états II et III diminue. Par contre, les prises de poids totales sous oxygène sont sensiblement les mêmes (Tableau XV). Seule la cinétique change.

TABLEAU XV Cu/Cr = 0,8*

T_{red}	TEMPS (h)	$m_{II} - m_I$	$m_{IV} - m_{III}$
120	10	2,598	1,089
150	17	2,518	1,067
180	18	2,513	1,064
210	19	2,514	0,993

- iii Lorsque le rapport Cu/Cr varie, les prises de poids relatives aux deux oxydations sont par contre modifiées, les plus importantes correspondant aux rapports Cu/Cr de 0,8 et 1 (Tableau XVI).

* Toutes les masses ou variations de masse seront rapportées dans la suite du mémoire à 100 mg d'échantillon.

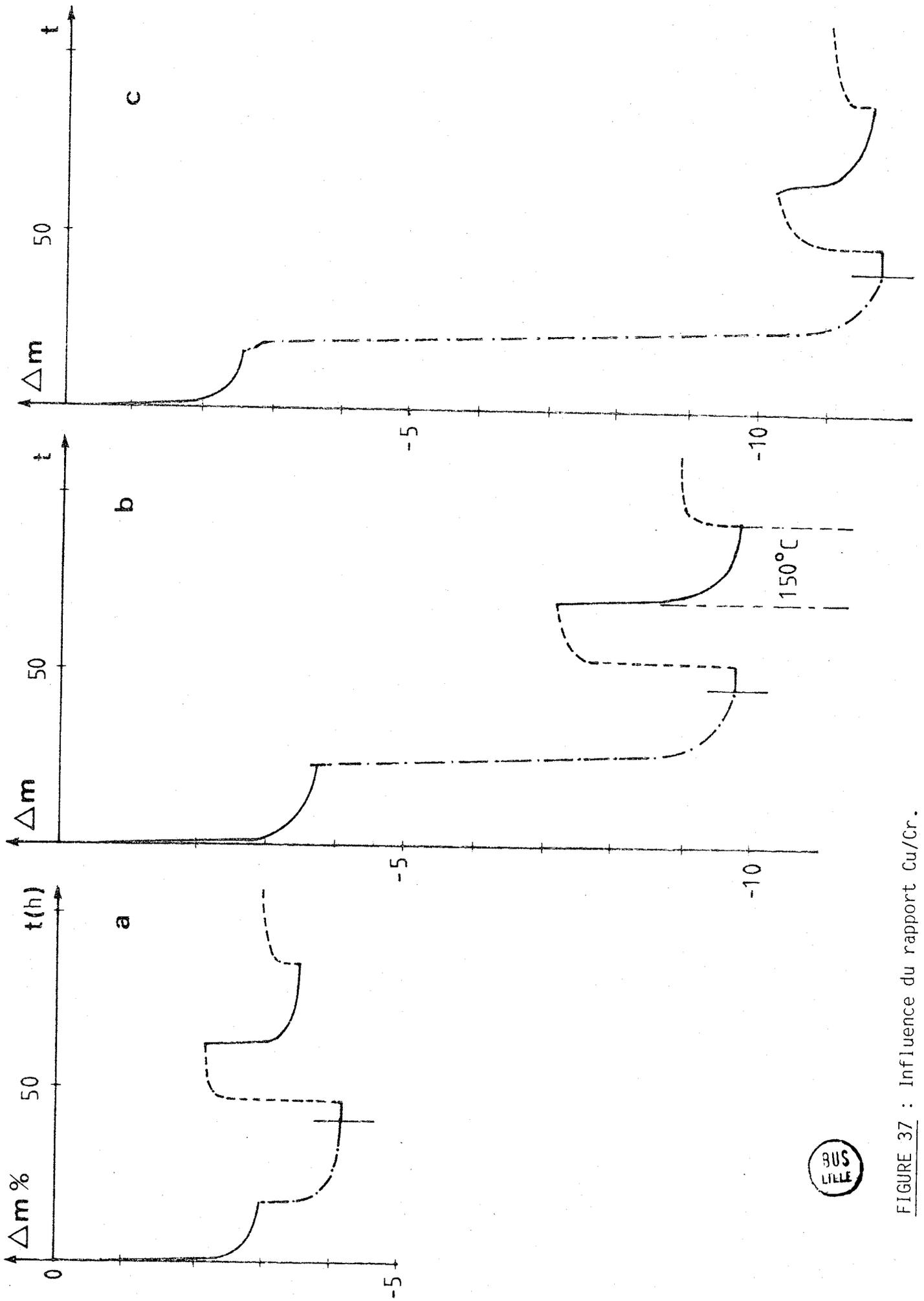


FIGURE 37 : Influence du rapport Cu/Cr.

$T_{red} = 150^\circ C$ Cu/Cr : a : 0,5 b : 1 c : 1,4



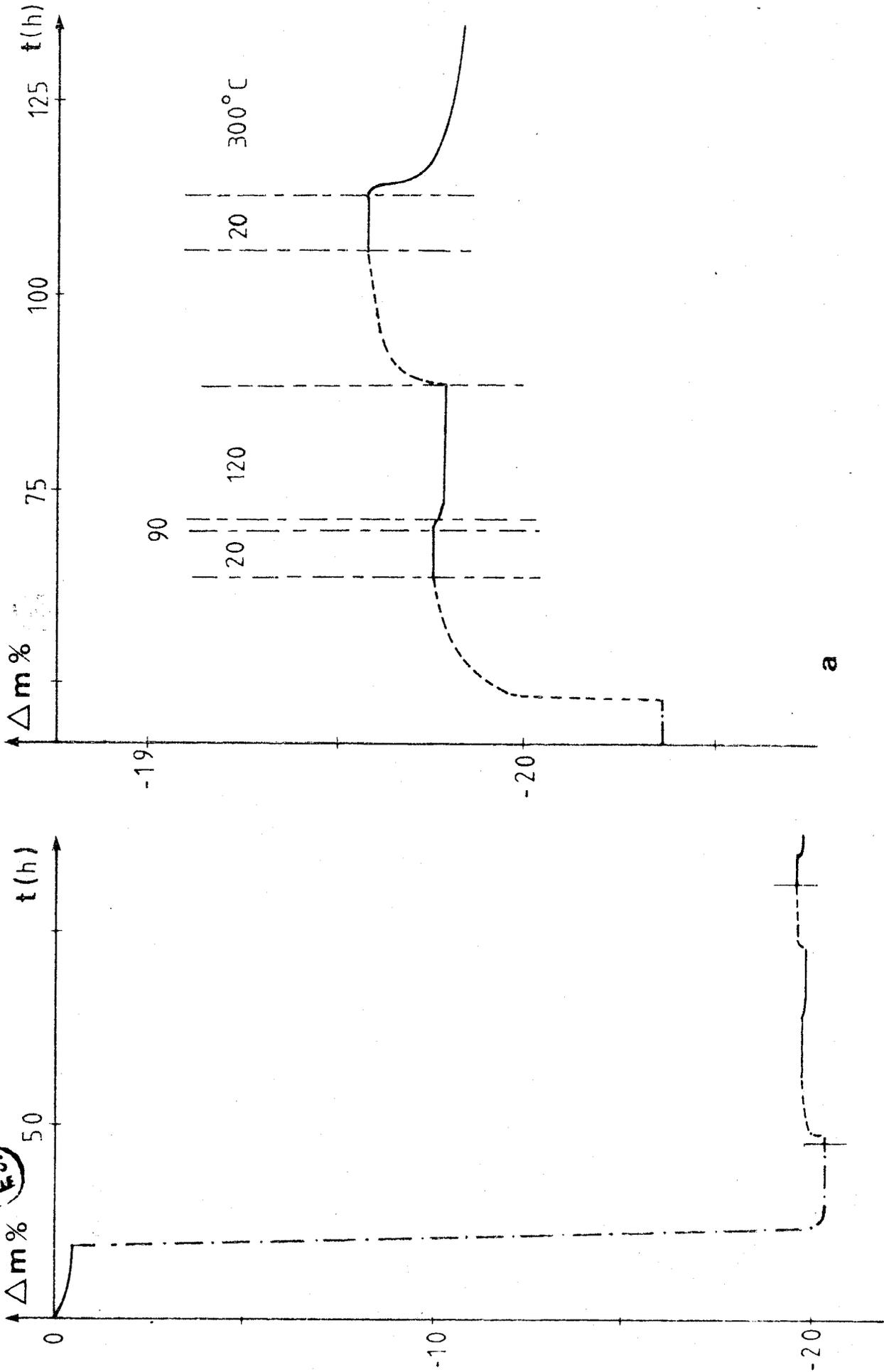


FIGURE 38 : Echantillons de référence.
a : CuO d'aire spécifique 2,8 m².g-1. Le détail des deux adsorptions d'oxygène est donné sur la figure de droite

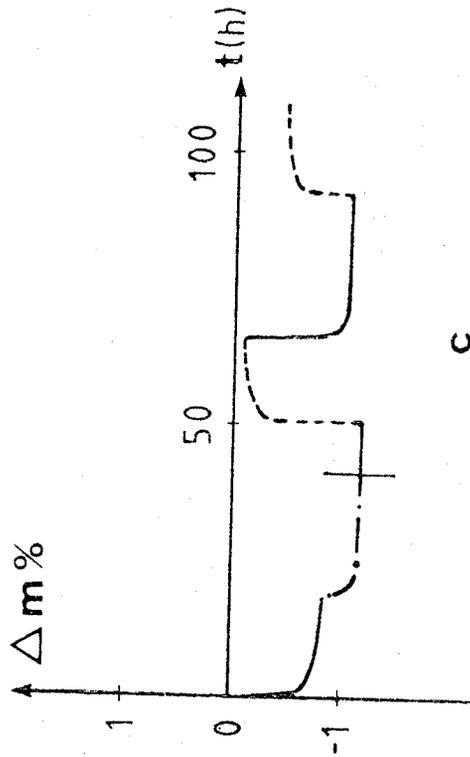
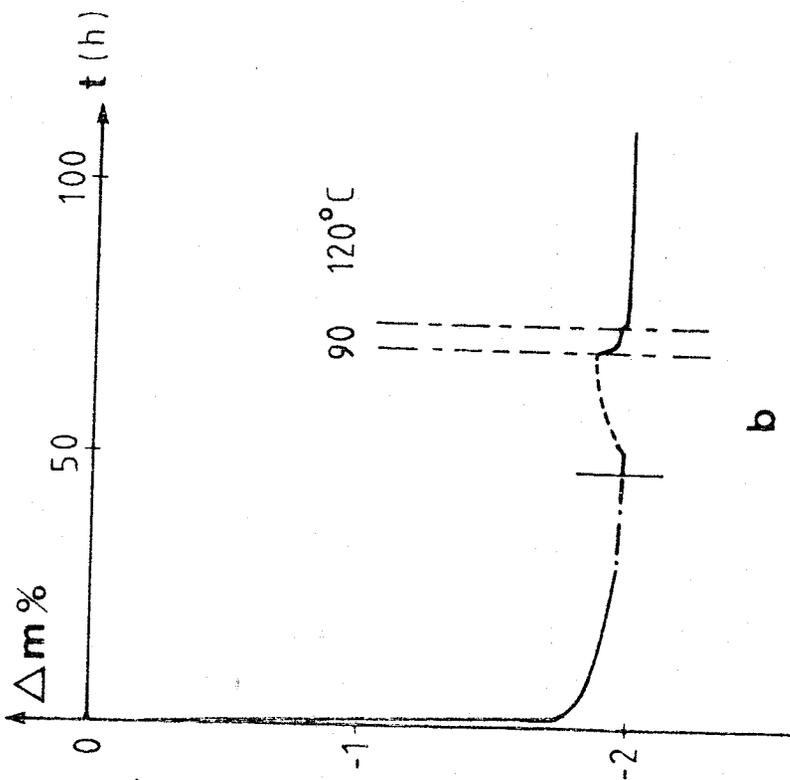


FIGURE 38 : b : Cr_2O_3 d'aire spécifique 29 m^2/g
c : Echantillon E



TABLEAU XVI $T_{red} = 150^{\circ}C$

ECHANTILLON	Cu/Cr	TEMPS (h)	$m_{II} - m_I$	$m_{IV} - m_{III}$
B	0,5	16	1,98-2,07	0,580
	0,8	17	2,52	1,07
C	1	16	2,55	0,95
D	1,4	16	1,55	0,60
E	0,5 (500)	16	1,13	0,55

On peut noter que, pour l'échantillon E, les prises de poids sous oxygène sont plus faibles.

I.3. EXISTENCE DE DEUX ESPECES D'HYDROGENE - RELATION AVEC LA CATALYSE -

I.3.1. Aspect qualitatif -

Deux techniques ont été utilisées pour caractériser les solides dans l'état I (réduction par l'hydrogène) : la R.M.N. large bande du proton et la réaction de l'isoprène avec le solide effectuée en statique pendant 17h en l'absence d'hydrogène (14-15-16).

Notons qu'il n'y a aucun signal de proton à l'état initial. Dans l'état I, un signal large (15 gauss) d'allure gaussienne déplacé vers les champs faibles apparaît (fig. 39a). Par comparaison avec une étude sur $CrOOH^{(17)}$, ce signal est attribuable à des groupements hydroxyles fortement liés aux ions Cr^{3+} . A partir de l'état I, un traitement sous azote à $200^{\circ}C$ (Etat I') conduit à une nouvelle perte de masse (fig. 40) qui peut être interprétée, du moins en partie, comme une perte d'eau puisque le signal du proton diminue lui aussi (fig. 39b).

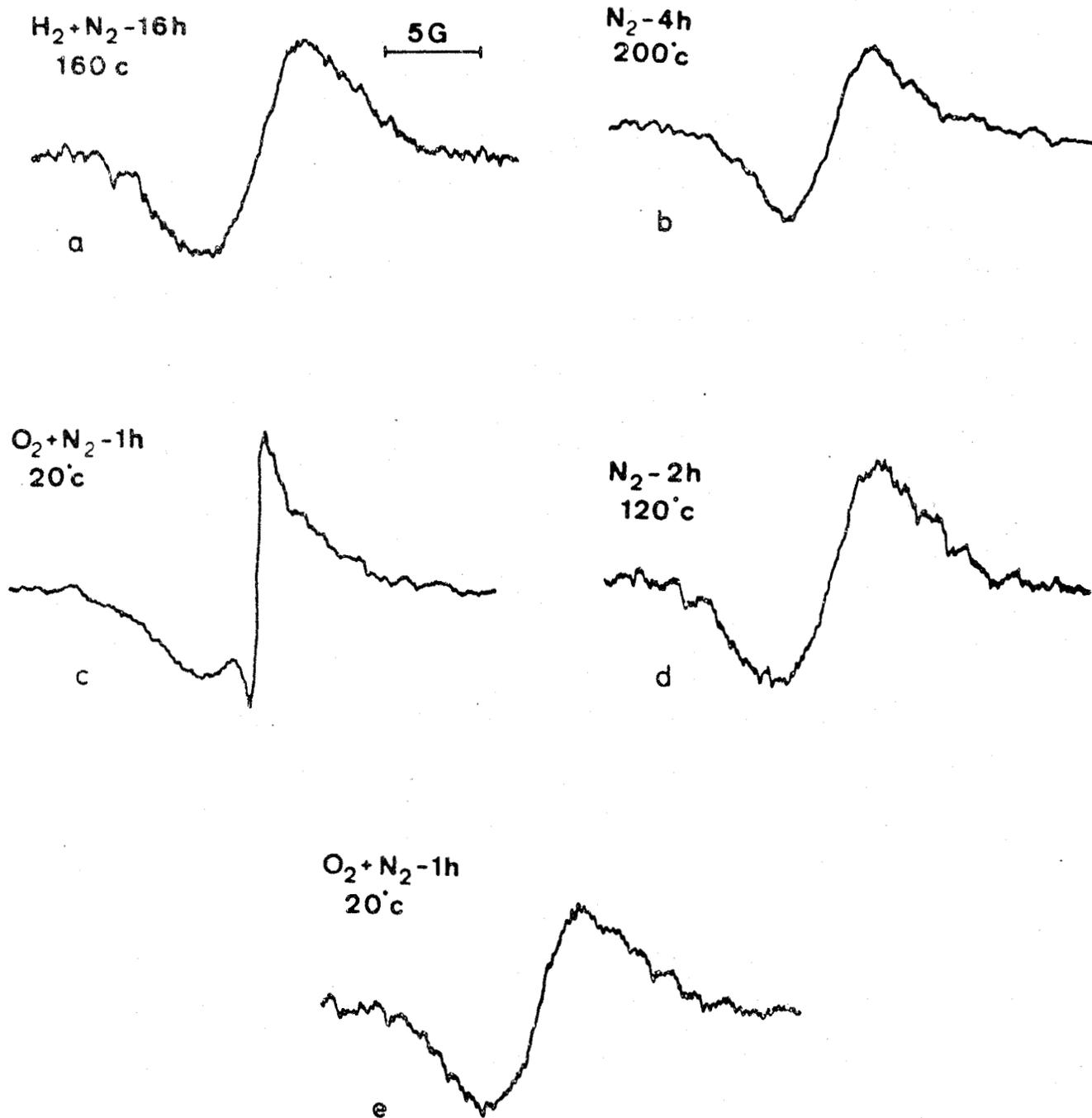


FIGURE 39 : Influence des différents traitements sur le signal du proton en R.M.N. large bande.



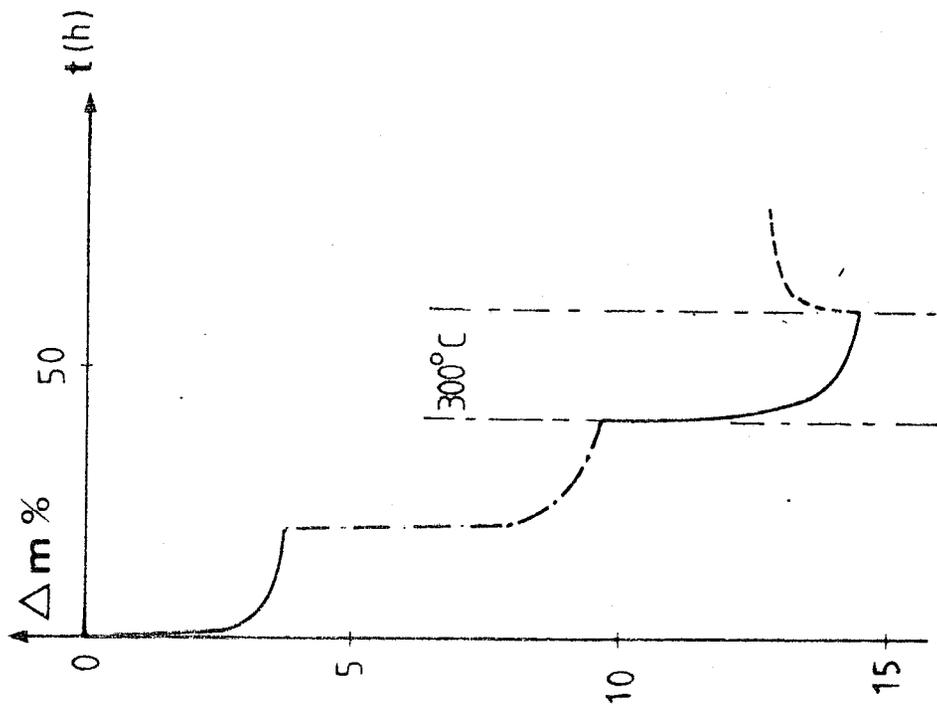


FIGURE 42

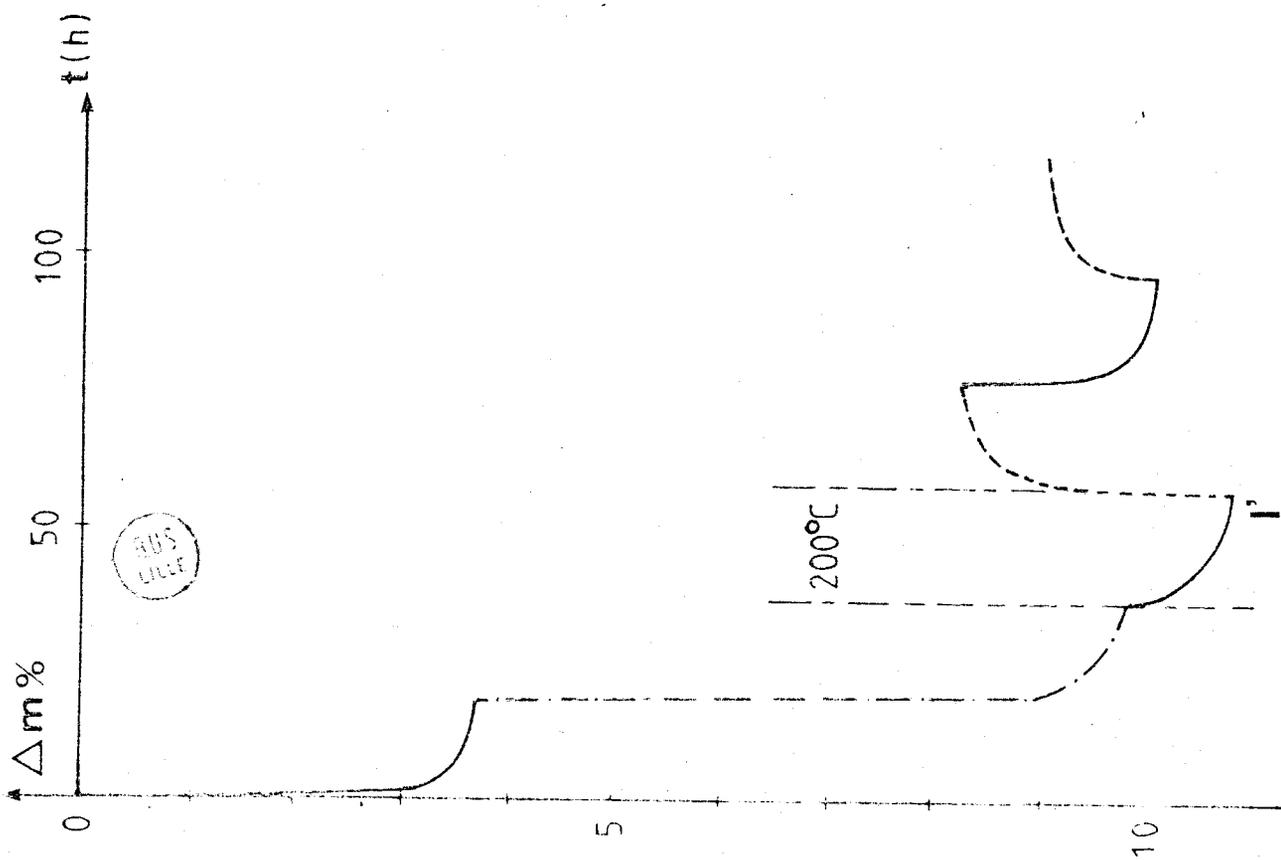


FIGURE 40

A partir de ce nouvel état, trois expériences ont été menées :

i. Interaction de l'isoprène avec le solide :

Des analyses chromatographiques montrent qu'à 100°C, l'isoprène est hydrogéné en pentènes, ce qui montre qu'il existe dans le solide une espèce hydrogène disponible pour la réaction organique. Le tableau XVII indique qu'après la deuxième introduction d'isoprène, tout l'hydrogène du solide a pratiquement été consommé. Or, le spectre R.M.N. relevé après hydrogénation ne présente aucune modification par rapport au précédent (fig. 41a). On peut alors conclure que le catalyseur contient une forme particulière d'hydrogène que nous noterons H*, différente de l'hydrogène des groupements OH⁻ et qui n'est pas visible en R.M.N. à l'état réduit.

ii. Action de l'oxygène à 20°C :

L'oxydation à 20°C fait immédiatement apparaître, dans le spectre R.M.N., un signal étroit (1 Gauss) d'allure lorentzienne ne se superposant pas au précédent qui, lui, demeure inchangé (fig. 39c). Ce nouveau signal disparaît dans l'état III (fig. 39d) sans que le premier soit sensiblement modifié. L'analyse des gaz en sortie par spectrométrie de masse met alors en évidence une désorption d'eau.

Le signal étroit n'est pas restauré dans l'état IV (fig. 39e).

iii. Interaction partielle avec l'isoprène suivie d'une oxydation à 20°C :

Après une première charge en isoprène à 100°C, suivie d'une purge sous azote, l'oxydation fait apparaître un signal étroit en R.M.N., mais plus faible que celui relevé dans l'état II (fig. 41b). Un traitement sous azote à 120°C élimine ce signal qui ne réapparaît plus après une seconde introduction d'isoprène et une nouvelle oxydation.

Tous ces résultats montrent l'existence d'une espèce particulière d'hydrogène très réactive dans les solides réduits. Cet hydrogène peut soit hydrogéner un diène, soit réagir avec l'oxygène pour donner un signal R.M.N. analogue à celui que l'on observe pour des solides contenant de l'eau physisorbée. Il est ensuite facilement et complètement éliminé par un traitement sous azote à 120°C.

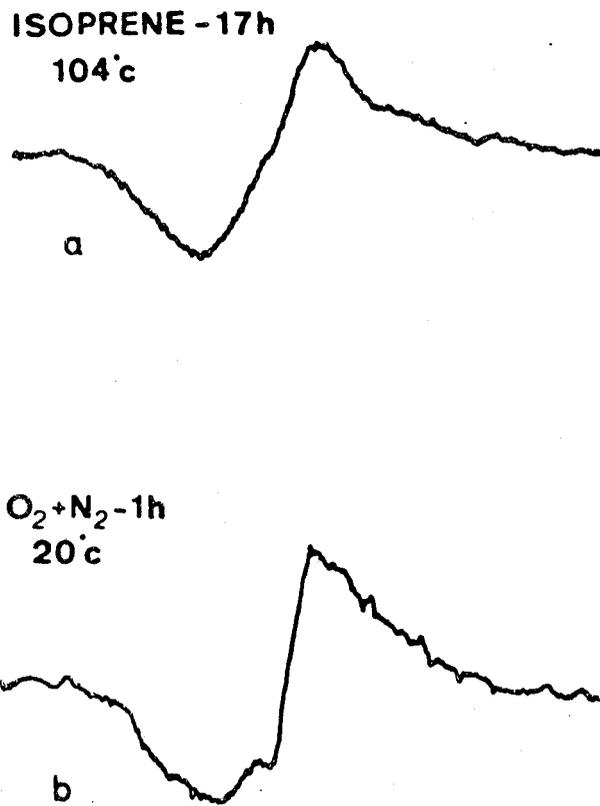


FIGURE 41 : Influence d'un traitement par l'isoprène sur le signal étroit observé à 20°C sous oxygène.

I.3.2. Dosage de l'espèce H* -

L'aspect quantitatif a pu être abordé au moyen des deux techniques précédentes. Les quantités de H* et OH⁻ ont été déterminées en R.M.N. par comparaison avec l'échantillon d'hydroxyde de chrome. Quand il est sous forme de précipité, celui-ci contient de l'eau "libre" et le signal du proton est étroit. Lors de la deshydratation, il devient large. La perte de poids en fonction de la température de traitement est connue par gravimétrie, ce qui permet l'étalonnage. La quantité de H* est également obtenue par analyse chromatographique après interaction du solide avec l'isoprène. Le tableau XVII montre la très bonne concordance entre les deux séries de résultats, ramenés au nombre d'atomes H* par atome de chrome (H*/Cr) pour un échantillon de rapport Cu/Cr = 1.

Le même type de dosage a été effectué sur d'autres solides. Le tableau XVIII résume les valeurs déduites de la réaction d'hydrogénation de l'isoprène.

A titre de comparaison ont été indiquées les valeurs obtenues pour les échantillons de référence et pour deux solides Cu-Cr-0, l'un obtenu par imprégnation de l'oxyde de chrome précédemment préparé à partir d'une solution de nitrate de cuivre suivie d'une décomposition à 370°C sous azote, et l'autre par mélange mécanique des deux oxydes de référence. On peut constater que seuls les coprecipités possèdent l'espèce H* en quantité appréciable. Pour ceux-ci nous avons également calculé la quantité de H* par atome de chrome et par groupement formulaire d'après les formules établies dans la première partie.

D'autre part, le dosage effectué sur un échantillon de rapport Cu/Cr = 1, dont l'aire spécifique est anormalement basse (19,7 m²/g) conduit exactement au même résultat (Tableau XVII), ce qui prouve qu'on a affaire à un phénomène de masse.



TABLEAU XVII : ECHANTILLONS DE RAPPORT Cu/Cr = 1

EXPERIENCE	NOMBRE D'ATOMES H CONSOMME PAR HYDROGENATION (H/Cr)	CALCULS R.M.N. (H/Cr) Signal large Signal étroit	H*/Cr TOTAL
I 3g d'échantillon 46,58 m ² /g	Pas d'introduction d'isoprène	0,8 ± 0,1 0,12 ± 0,02	0,12 ± 0,02
II 2,7g d'échantillon charge de 84 µl isoprène 19,7 m ² /g	1 ^{ère} charge 0,080 ± 0,003 2 ^{ème} charge 0,035 ± 0,001 3 ^{ème} charge 0,001 ± 0,001 Total 0,116 ± 0,005	0,8 ± 0,1 Aucun signal étroit résiduel	0,116 ± 0,005
III 3,5g d'échantillon charge de 150 µl isoprène 48,06 m ² /g	1 ^{ère} charge 0,097 ± 0,004	0,8 ± 0,1 Signal étroit résiduel 0,03 ± 0,01	0,127 ± 0,014

TABLEAU XVIII

TYPE DE CATALYSEUR	Cu/Cr	H* MOLE/g CATALYSEUR INITIAL (x 10 ⁴)	H* MOLE/GROUPEMENT FORMULAIRE	H*/Cr
Coprécipité	0,5	7,0	0,16	0,082
	1	7,2	0,16	0,118
	1,4	4,3	0,09	0,086
Coprécipité (T _D = 500°C)	0,5	3,5	0,08	0,040
Imprégné	0,015	0,7		
Mélange mécanique	1	0,4		
CuO		0		
Cr ₂ O ₃	0	0		

I.4. DOMAINE D'EXISTENCE DE L'ESPECE H* -

Une étude de l'évolution du signal large en R.M.N. dans l'état I' en fonction de la température de traitement sous azote après réduction, montre qu'à 300°C (Etat V) (fig. 35b) le signal large est très faible (de l'ordre de 0,1 OH/Cr).

Dans ces conditions, l'oxydation à 20°C (Etat VI) (fig. 35b) ne fait plus apparaître de signal étroit. Parallèlement l'hydrogénation de l'isoprène n'a plus lieu et la prise de poids sous oxygène à 20°C est nettement plus petite (fig. 42). Le tableau XIX montre qu'elle est indépendante de T_{red}, ce qui laisse à penser que l'état de réduction est identique dans le domaine de réduction étudié.

TABLEAU XIX Cu/Cr = 0,8

$T_{\text{red}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	120	150	210
$m_{\text{VI}} - m_{\text{V}}$	1,64	1,72	1,70

Ainsi, le domaine d'existence de H^* disponible pour la catalyse est assez restreint. Porté à plus haute température, il peut y avoir un réarrangement à l'intérieur du solide accompagné d'une réduction par l'espèce H^* précisément. Si c'est effectivement le cas, il doit y avoir une différence de masse entre les états à 300°C obtenus après réduction (état V) et après réduction et oxydation à 20°C (Etat VII, fig. 35c), puisque dans ce dernier cas H^* est éliminé sous forme d'eau. Nous constatons en effet, sur la figure 43, une différence entre les niveaux à 300°C (m_{V} et m_{VII}) pour trois échantillons de rapport Cu/Cr différent. On ne peut pourtant pas attribuer les valeurs $m_{\text{V}} - m_{\text{VII}}$ uniquement à la réduction du solide par H^* puisque la valeur calculée dans cette hypothèse (Tableau XX) est trop élevée. Un autre phénomène intervient donc, que nous verrons plus loin.

TABLEAU XX

Cu/Cr	0,5	0,8	1,4
$m_{\text{V}} - m_{\text{VII}}$	0,73	1,2	0,97
H^*/Cr	0,094	0,184§	0,217!

§ Calculé par interpolation car toutes les données ne sont pas connues pour ce solide.

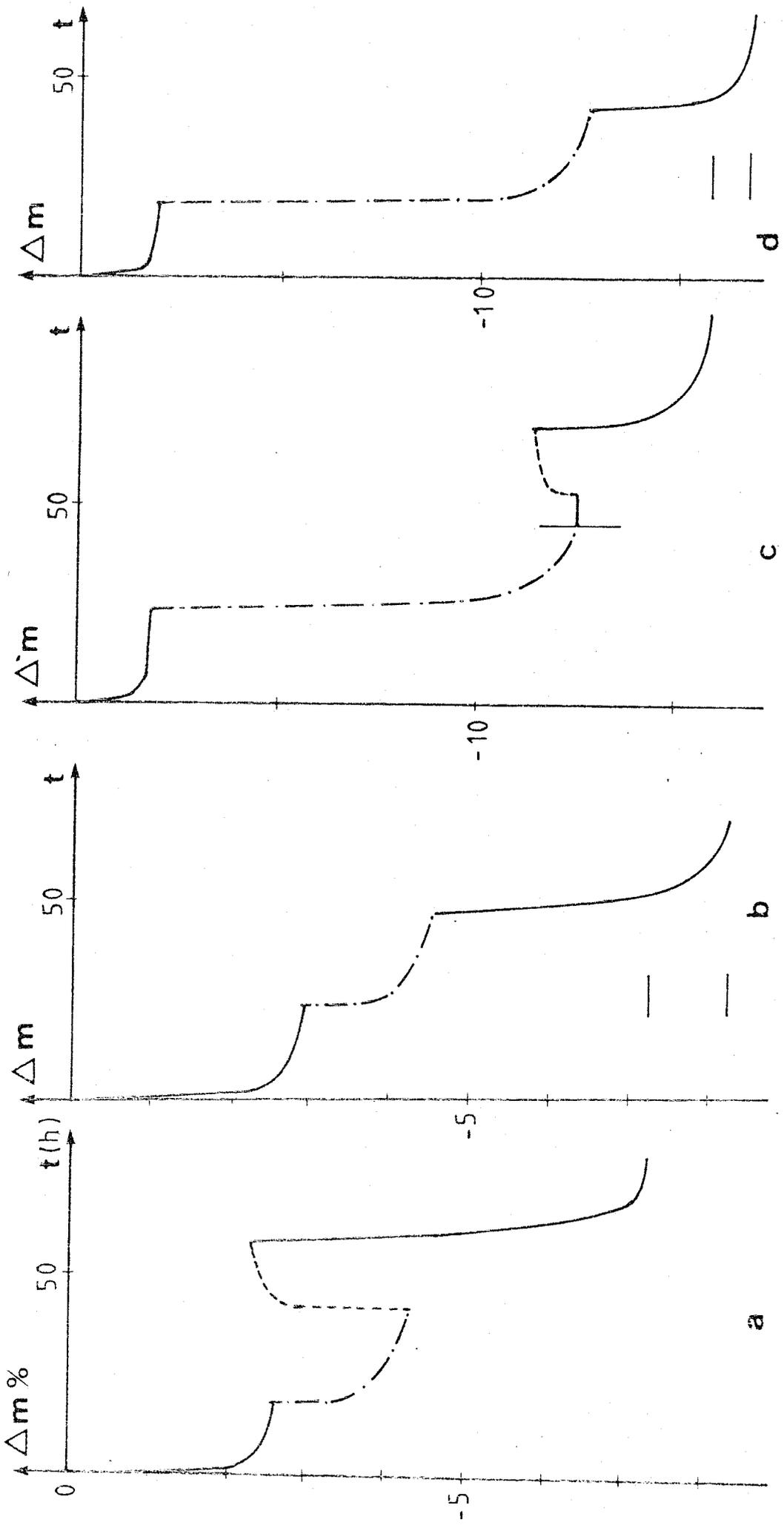


FIGURE 43 : Influence de l'oxydation sur les traitements sous azote à 300°C
a et b : Cu/Cr = 0,5 c et d : Cu/Cr = 1,4



I.5. CONCLUSION -

Nous avons pu mettre en évidence par l'association de trois techniques (R.M.N. large bande du proton, hydrogénation de l'isoprène et thermogravimétrie) l'existence d'une espèce particulière d'hydrogène dans nos catalyseurs lorsque ceux-ci sont réduits entre 120 et 210°C.

Le fait que la quantité d'hydrogène adsorbé soit supérieure à la quantité requise pour l'hydrogénation, signalé par Adkins⁽¹¹⁾, peut maintenant être expliqué. De plus on est en mesure de doser cette espèce H* particulière.

La présence d'ions OH⁻ fortement liés aux ions Cr³⁺ a été également nettement montrée, rejoignant les constatations de Boreskov⁽¹²⁾ et Grigorev et coll.⁽¹³⁾. Il faut d'ailleurs noter que nous avons déjà conclu à la présence d'ions OH⁻ grâce à la spectroscopie S.P.X.⁽¹⁸⁾ effectuée sur nos échantillons traités à différentes températures dans le domaine 120-210°C en atmosphère d'hydrogène pur.

On remarque que, lorsque H* est présent dans le catalyseur, la proportion d'ions OH⁻ est importante. Par contre, leur diminution correspond à la disparition de H*. La question peut se poser de savoir s'il y a un lien entre les deux phénomènes et notamment si le facteur structure intervient.

--0000000--

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES DIFFERENTS ETATS

--0000000--

II.1. INTRODUCTION -

Mise à part la présence de l'espèce H^* , de nombreuses questions se posent sur l'état des catalyseurs une fois qu'ils sont réduits.

- Y-a-t-il du cuivre métallique et dans ce cas quelle est la taille de ses grains ?
- La phase type spinelle est-elle maintenue comme certains auteurs le pensent⁽¹²⁾ ? Quelle est alors la composition de la phase et quel est le rôle des groupements hydroxyles ?
- Que se passe-t-il lors de l'oxydation à 20°C hormis l'oxydation de H^* ?
- Dans quel état se trouvent les solides réduits, puis traités à 300°C sous azote ?

C'est à tous ces points que nous nous sommes efforcés de répondre grâce à l'apport de techniques appropriées. Toutefois, certaines, comme la diffraction, les spectroscopies I.R. et de réflectance diffuse, ne permettent pas l'analyse "in situ", auquel cas seul l'état II a pu être analysé. Par contre, la spectroscopie S.P.X. et les mesures de susceptibilité magnétique nous ont permis d'atteindre l'état réduit et des recoupements ont été possibles entre les résultats obtenus avec les différentes techniques.

II.2. ETUDE TEXTURALE ET CRISTALLOGRAPHIQUE -

II.2.1. Diffraction X -

Les spectres de diffraction X des différents solides dans l'état II sont très diffus et peu intenses. Seul le diagramme du chromite de cuivre traité à 500°C est net (Tableau XXI). Il s'interprète par la présence de cuivre métallique et d'une phase spinelle cubique tout à fait analogue à celle des précurseurs obtenus à 370°C pour les rapports $0,8 \leq \text{Cu/Cr} \leq 1,5$. Une différence est pourtant à noter concernant l'intensité de la raie (111) plus importante dans l'échantillon réduit qu'à l'état initial. Le même phénomène se retrouve dans l'échantillon B. La raie (111) est ici la plus forte. Pour les autres échantillons, seul le diagramme du cuivre métallique est visible et sa proportion croît légèrement entre les échantillons B et C pour devenir nettement plus importante pour l'échantillon D.

La taille moyenne des grains de cuivre évaluée d'après la largeur de la raie à 2,09 Å est de 200 à 250 Å.

Si la diffraction X permet donc d'affirmer la présence de cuivre métal dans nos catalyseurs, elle ne répond pas à la question de savoir si la phase spinelle est maintenue ou non pour tous les catalyseurs.

II.2.2. Microscopie et diffraction électroniques -

En diffraction électronique, les diagrammes sont légèrement plus riches qu'en diffraction X (fig. 44).

Bien que les spectres s'appauvrissent au fur-et-à-mesure que le rapport Cu/Cr augmente, il est clair que, dans tous les cas, la structure spinelle est conservée (Tableau XXII). Sans doute est-elle de moins en moins ordonnée.

En diffraction électronique, le spectre des deux phases (spinelle et cuivre métal) sont d'intensité équivalente. La différence de comportement des mêmes solides vis-à-vis de deux techniques de diffraction différentes doit alors être reliée à un effet de taille. Les photos des échantillons réduits présentent en effet des particules dont la texture de fond est beaucoup plus fine qu'à l'état initial. Le caractère poreux

TABLEAU XXI

(E)	(B)	(C)	(D)	SPINELLE CUBIQUE	Cu
4,8 m	4,8 f			-	
2,94 f	2,94 tf			-	
2,52 F	2,52 tf			-	
2,41 f				-	
2,09 F	2,09 f	2,09	2,09 m	-	-
1,81 tf			1,81 f	-	-
1,69 tf				-	
1,60 f				-	
1,47 m				-	
1,27 f			1,27 tf	-	-

TABLEAU XXII

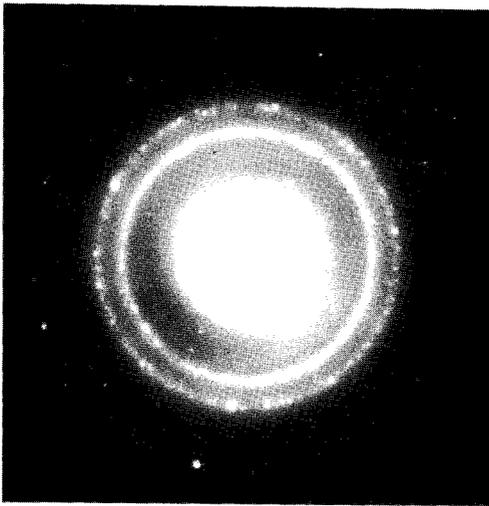
(B)	(C)	(D)	SPINELLE CUBIQUE	Cu
4,8	4,8 f	4,8 tf	-	
2,93 tf			-	
2,52 F	2,50 F	2,52 m	-	
2,09 F	2,09 m	2,09 m	-	-
1,60 f	1,60 tf		-	
1,46 F	1,47 m	1,47 tf	-	
1,27 tf			-	-



est conservé et l'on peut voir de petits grains plus opaques déposés sur cette texture (fig. 45). Le phénomène est assez net sur la particule marquée d'une flèche sur la photo 45c et sur la photo 45b pour laquelle nous avons choisi volontairement une particule de fond plus clair qui donne le même diagramme de diffraction que celui d'aggrégats tels que ceux présentés en fig. 45a, ceci afin de déterminer plus aisément la taille de grains. Celle-ci peut être estimée grossièrement entre 150 et 250 Å pour les échantillons B et C. Le dépôt est nettement plus important pour le catalyseur D où les grains s'agglomèrent parfois (fig. 45d) de sorte que les aggrégats peuvent atteindre 500 à 600 Å.

Compte-tenu de la dimension des grains et des résultats de diffraction X, il semble logique de les attribuer au cuivre métal qui serait déposé sur la phase spinelle résiduelle. Un essai de lavage à l'acide chlorhydrique 1N confirme d'ailleurs cette interprétation. L'élimination du cuivre ne laisse subsister dans ce cas que la texture fine (fig. 45e).

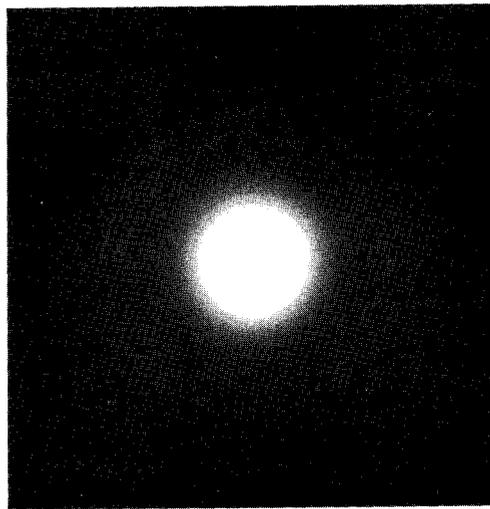
Il est évidemment hors de question d'effectuer des calculs d'intensité sur des solides aussi mal cristallisés. Néanmoins, il faut signaler quelques tendances. La différence d'intensité qui apparaît en diffraction X pour la raie (111) n'est pas aussi marquée en diffraction électronique. Boreskov⁽¹²⁾ attribue cette augmentation d'intensité à l'hydrogène adsorbé sur le solide à l'état réduit. Dans un spinelle idéal, la diffraction des plans du type (111) est due aux cations dans les deux types d'environnements. En réalité, du fait de la légère déformation du réseau, il existe une contribution des anions et il est tout à fait plausible que la raie (111) voit son intensité croître du fait de la présence ions H^+ associés à une partie des ions O^{2-} , provoquant par exemple une plus grande distorsion. Par contre, l'intensité de la raie (220) attribuée aux cations en sites tétraédriques, diminue fortement quels que soient la technique et l'échantillon analysé, ce qui signifie que, par rapport à l'état initial, les solides possèdent un plus grand nombre de vacances cationiques tétraédriques. Les variations d'intensité des autres raies ne sont pas suffisamment nettes pour que l'on puisse en discuter valablement.



a

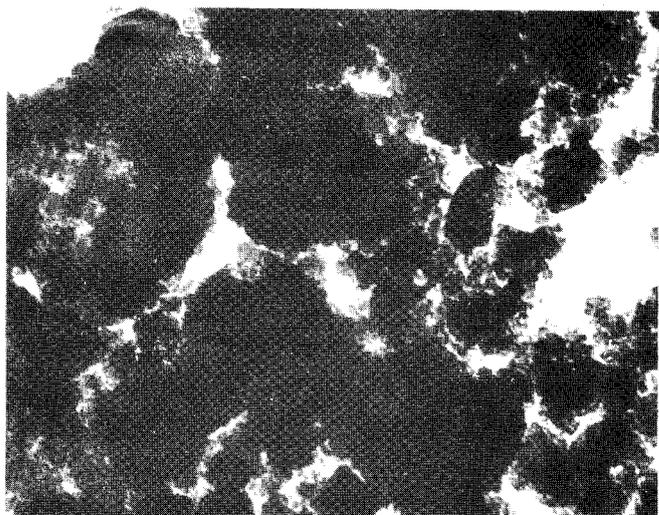


b



c

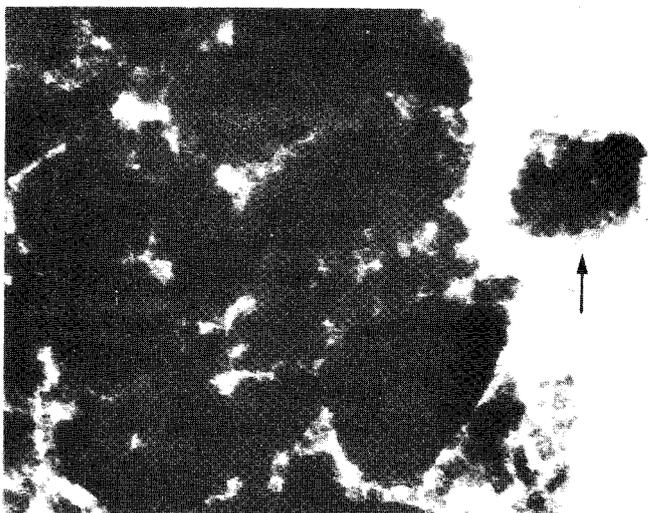
FIGURE 44 : Diagrammes de diffraction électronique des échantillons réduits
a : Cu/Cr = 0,5 ; b : 1 ; c : 1,4



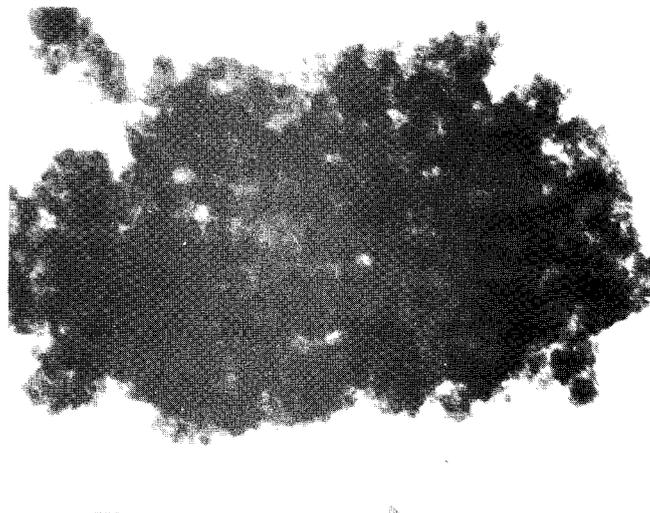
a



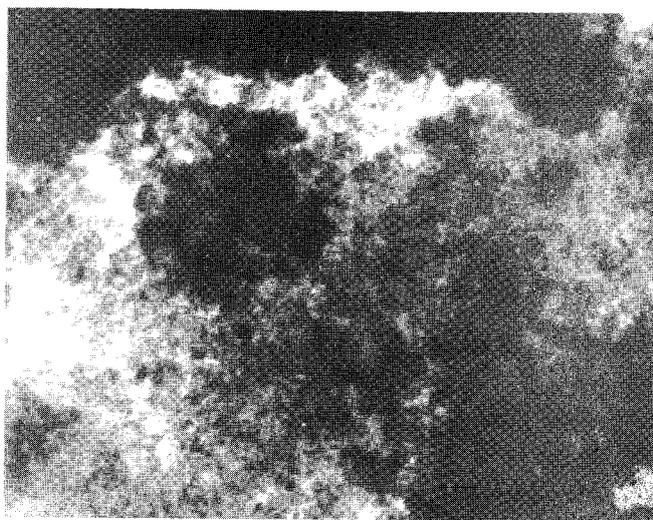
b



c



d



e



FIGURE 45 : Echantillons à l'état réduit - Grandissement 100 000
a et b : Cu/Cr = 0,5 ; c : 1 ; d : 1,4 ; e : 1 lavé à l'acide chlorhydrique N

II.2.3. Mesures d'adsorption -

Les mesures d'aires spécifiques et de porosité par adsorption d'azote à -195°C ont été effectuées sur les catalyseurs à l'état réduit. L'état de réduction est ici atteint par un traitement sous hydrogène pur à 150°C avec montée en température programmée à la vitesse de 30°C/h . Le niveau de réduction ainsi atteint est identique à celui obtenu précédemment. Le tableau XXIII indique une nette augmentation de l'aire spécifique lors de la réduction pour tous les catalyseurs provenant de précurseurs traités à 370°C . Par contre, le chromite de cuivre décomposé à 500°C , qui possédait déjà une aire spécifique plus faible, ne la voit pas se modifier sensiblement par réduction.

TABLEAU XXIII

ECHANTILLON	AIRE SPECIFIQUE (m^2/g)	
	ETAT INITIAL	ETAT I
B	65	78
C	57	105
D	32	75
E	18	21,5

D'autre part nous n'observons pas d'évolution importante de la porosité entre les deux états sur un échantillon de rapport $\text{Cu/Cr} = 0,8$ (fig. 46).

Ces résultats sont en parfait accord avec les observations faites en microscopie électronique dans la mesure où l'augmentation d'aire spécifique est essentiellement liée à la texture de la phase spinelle.

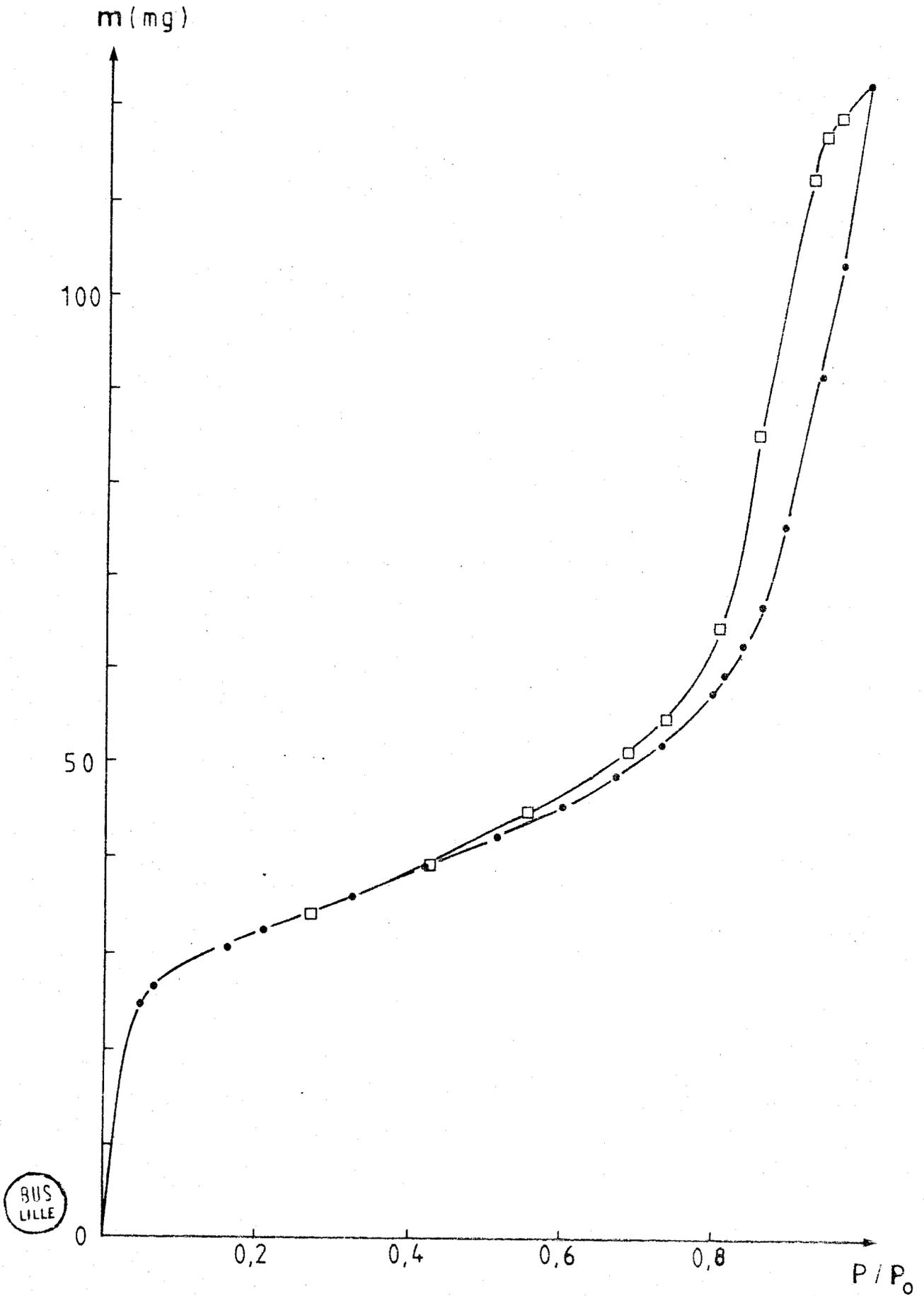


FIGURE 46 : Porosité à l'état réduit ($T_{red} = 150^{\circ}C$) d'un échantillon de rapport Cu/Cr = 0,8.

II.2.4. Etude de l'état déshydraté à 300°C (Etat VI) -

L'analyse d'un échantillon de rapport Cu/Cr = 0,8 dans l'état VI montre qu'un traitement à 300°C sous azote modifie la structure spinelle. A côté de la raie intense du cuivre, figurent trois raies qui ne nous ont pas permis d'identifier le composé que nous appellerons Y (Tableau XXIV).

TABLEAU XXIV

d(Å)	Cu	Y
2,48		-
2,09	-	
2,05		-
1,45		-

Nous savons qu'à ce stade ni la réduction, ni la déshydratation ne sont complètes (R.M.N., thermogravimétrie). Comme le spectre n'est pas attribuable à un oxyde de chrome, la phase Y est sans doute un intermédiaire entre la structure spinelle et $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$.

II.3. ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE -

Nous avons vu que la phase spinelle présente à l'état réduit reste identique sans modification du paramètre cristallin, du moins à la précision de nos mesures. Pourtant, sa distribution ionique est nécessairement différente puisque du cuivre métal a été extrait de cette phase. A ce titre, la comparaison des spectres I.R. dans l'état réduit et dans l'état initial est intéressante (fig. 47 et 22). On constate :

- i La présence d'une large bande assez intense dans le domaine $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ relative aux vibrations d'élongation des liaisons O-H.
- ii La disparition du massif $700-1000 \text{ cm}^{-1}$ relatif aux vibrations $\text{Cr}^{6+}-\text{O}^{2-}$ dans les échantillons B et C. Il est par contre difficile d'affirmer qu'il n'y a plus de Cr^{6+} dans l'échantillon D.

- iii L'apparition d'une bande centrée sur 1120 cm^{-1} qui augmente avec le rapport atomique Cu/Cr, attribuée à Cu_2O par comparaison avec le spectre de cet oxyde pur (fig. 51d).

Le massif $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ évolue avec le rapport Cu/Cr, et entre échantillons réduits ou non, mais l'attribution des différentes bandes n'est pas aisée. Un spinelle normal II-III comporte généralement deux bandes de fréquences ν_1 et ν_2 ($\nu_1 > \nu_2$) dans le domaine $500\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ et deux bandes à des fréquences inférieures à 450 cm^{-1} . Certains auteurs⁽¹⁹⁻²⁰⁻²¹⁾ attribuent les deux bandes de plus hautes fréquences, l'une (ν_1) à la vibration cation en site A-oxygène, l'autre (ν_2) à la vibration cation en site B-oxygène. Pour Tarte et Preudhomme⁽²²⁻²³⁾, les bandes ν_1 et ν_2 peuvent être affectées aux vibrations cation en site B-oxygène. Les mêmes auteurs ont mis en évidence le rôle joué par l'inversion dans la position des raies : la fréquence de vibration d'un même cation en site tétraédrique est supérieure à celle qu'il a en environnement octaédrique. D'autre part, dans les spinelles lacunaires l'ordre peut être inversé. Tout ceci rend l'attribution des 4 fréquences visibles dans le massif, difficile à l'état réduit. Toutefois, on peut remarquer que la réduction ne conduit pas à la formation de $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$ puisqu'il n'y a aucune amorce de raies dans le domaine $300\text{-}450\text{ cm}^{-1}$.

En résumé, la spectroscopie I.R. nous apporte, outre une preuve supplémentaire de la présence de groupements OH déjà détectée par R.M.N. et S.P.X., quelques informations intéressantes :

- i La disparition des ions Cr^{6+} du moins dans les échantillons **B** et **C**.
- ii La présence de Cu_2O qui provient de l'oxydation à 20°C du cuivre métal présent à l'état réduit. La variation de sa proportion est en accord avec l'intensité du spectre du cuivre en diffraction X : il y a assez peu de différence entre les échantillons **B** et **C** et une nette augmentation pour l'échantillon **D**.

L'observation de Cu_2O n'est pas incompatible avec la présence de cuivre métal détecté par diffraction X. Cette dernière technique est spécifique de l'intérieur des cristaux alors que la spectroscopie I.R. détecte également la surface. On sait en effet que le cuivre est très

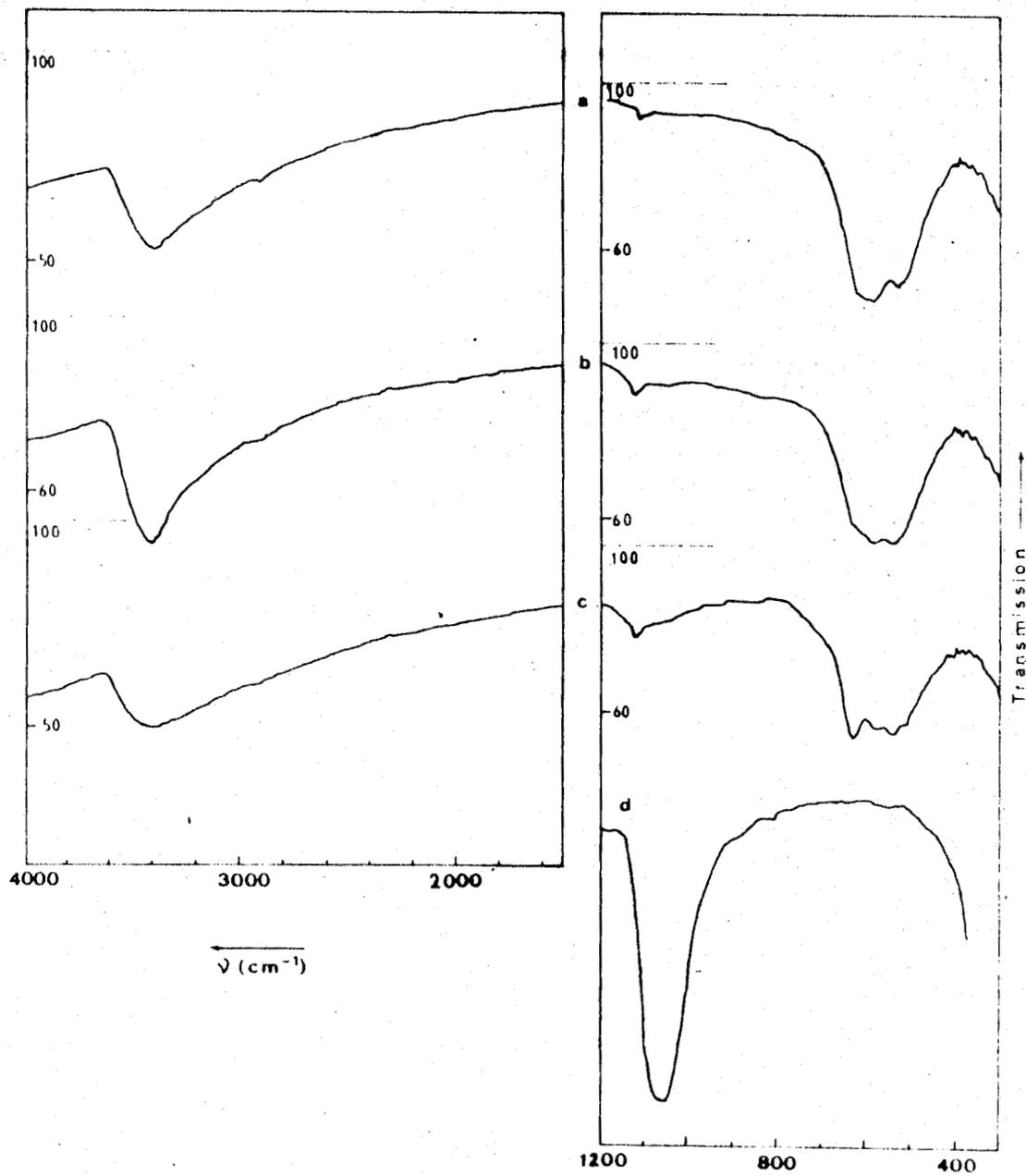


FIGURE 47 : Spectres I.R. des échantillons réduits.

a : B b : C c : D d : Cu_2O



sensible à l'oxygène même à température ambiante et que l'oxydation en Cu_2O peut atteindre 3 à 4 couches superficielles²⁴.

Ce résultat est à corrélérer aux diagrammes de gravimétrie. La fig. 38a montre en particulier que l'oxydation du cuivre à 20°C s'accompagne d'une prise de poids rapide. Entre les états I et II des catalyseurs, la contribution de l'oxydation superficielle du cuivre est donc à considérer.

II.4. SPECTROSCOPIE DE REFLECTANCE DIFFUSE -

Des informations supplémentaires concernant l'environnement des cations dans la phase cubique nous sont fournies par la réflectance diffuse.

Les fig. 48 a et b montrent une évolution nette des spectres par rapport à l'état initial (fig. 30) pour les échantillons B et C. Les spectres à l'état réduit sont très atténués dans la région 4000-10 000 cm^{-1} . Ils traduisent la forte diminution des ions Cu_A^{2+} et Cr_A^{3+} (8500 et 6200 cm^{-1}). La bande à 13 000 cm^{-1} caractéristique de Cr_A^{3+} et Cu_B^{2+} est encore présente, mais d'intensité plus faible. La forte bande à 28 000 cm^{-1} qui ne correspond pas à Cr_B^{3+} (24 000 cm^{-1}) se trouve dans la zone de transfert du chrome. La bande à 40 000 cm^{-1} peut appartenir aux ions Cr_B^{3+} , et au cuivre métal dont le spectre fait apparaître, à côté d'une bande large qui commence aux environs de 16 000 cm^{-1} , une bande plus fine à 40 000 cm^{-1} (fig. 48d). Du fait que cette dernière bande n'apparaît pas dans les solides à l'état initial, il nous semble plus logique de l'attribuer au cuivre métal.

La comparaison de l'échantillon E, à l'état initial et dans l'état II conduit à des conclusions semblables. Néanmoins, la proportion d'ions Cu_A^{2+} et Cr_A^{3+} reste plus importante (fig. 49). Corrélativement, le signal du cuivre métal est plus faible. Pour tous ces échantillons on peut à présent penser que la réduction du cuivre ionique en cuivre métal se fait essentiellement au détriment des ions Cu_A^{2+} . Si la présence de Cr_A^{3+} ne peut être exclue, la quasi-disparition de la bande à 6200 cm^{-1} montre que leur proportion est très faible à l'état réduit.

L'échantillon D se comporte différemment. Son spectre à l'état réduit (fig. 48c) ressemble beaucoup au spectre initial. Seules deux légères modifications interviennent dans le domaine des hautes fréquences qui s'expliquent par la diminution de la proportion d'ions Cr^{6+} et

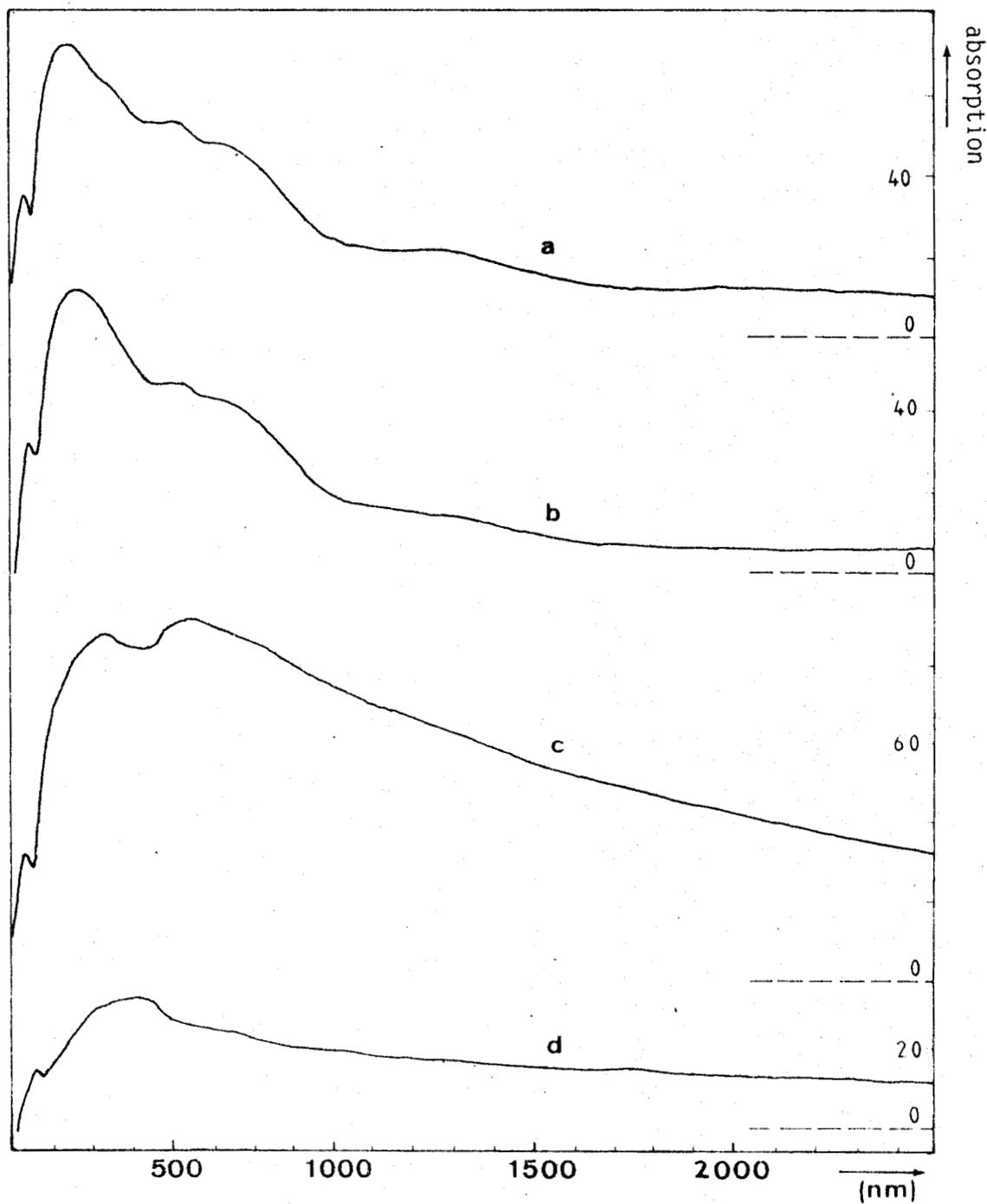


FIGURE 48 : Spectres de réflectance diffuse
a : B b : C c : D d : Cu



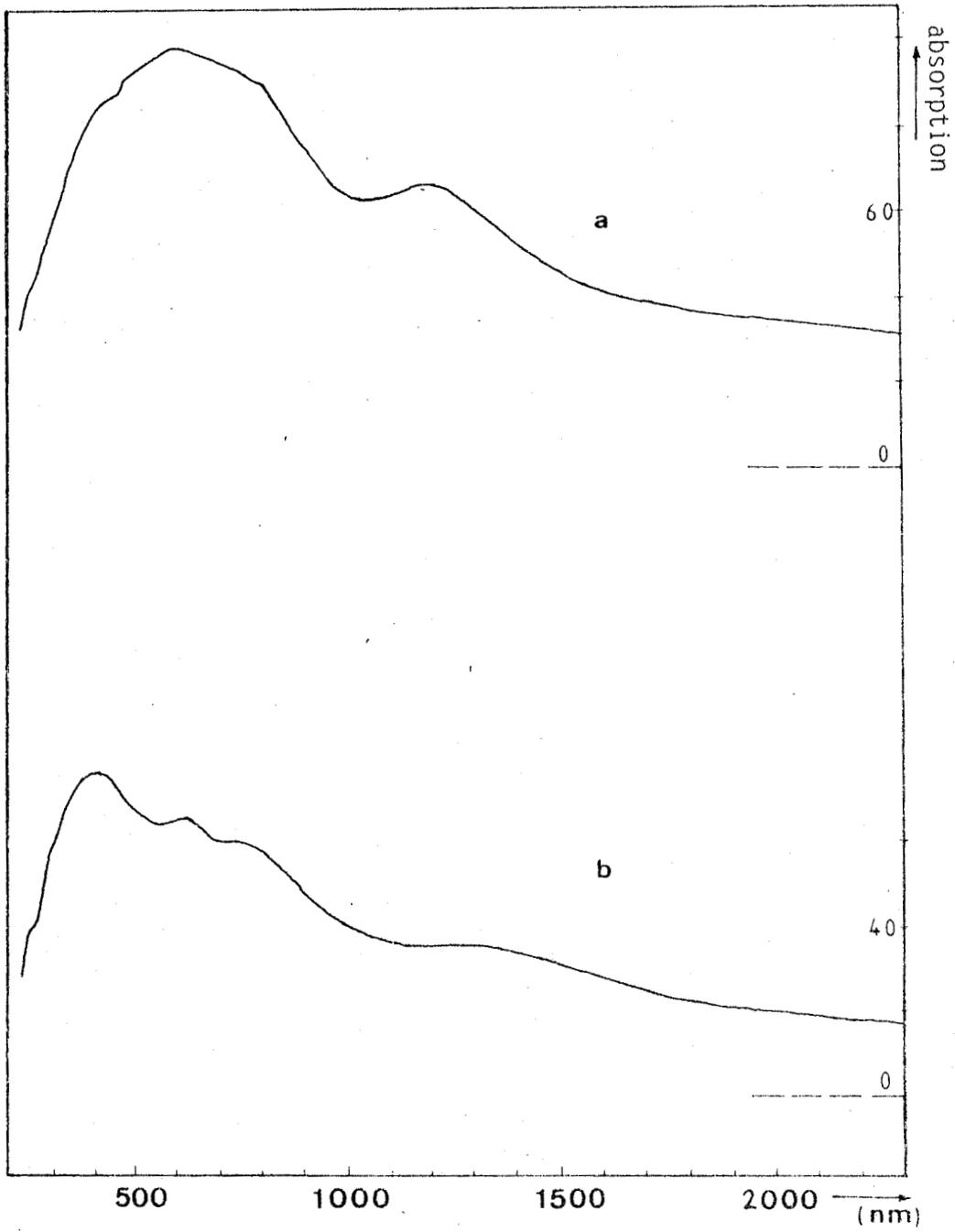


FIGURE 49 : Spectres de réflectance diffuse de l'échantillon E
a : initial b : dans l'état II après réduction à 150°C

par la présence de cuivre métal, dont on sait par ailleurs que la proportion n'est pas négligeable. Ce fait constitue d'ailleurs un nouvel argument pour l'attribution de la bande centrée sur $40\ 000\ \text{cm}^{-1}$ au cuivre métal.

II.5. ETAT DE L'ENSEMBLE DU CUIVRE A L'ETAT REDUIT - EFFET DE L'OXYDATION -

II.5.1. Spectroscopie de photoélectrons -

Cette technique est précieuse dans notre cas puisqu'elle permet véritablement l'analyse des solides à l'état réduit.

La fig. 50 montre l'évolution du pic $2p_{3/2}$ du cuivre au cours du passage de l'état initial à l'état I, puis à l'état II pour les échantillons B et C. La différence entre les trois états est nette pour le catalyseur dont le rapport Cu/Cr est de 1. La décomposition de la raie du cuivre permet donc de différencier les espèces Cu_A^{2+} , Cu_B^{2+} , et les espèces Cu^+ et Cu^0 qui, elles, sont confondues dans une raie unique correspondant à une énergie de liaison de 933 eV. Grâce à la raie AUGER $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$ du cuivre, il est toutefois possible de les séparer (fig. 51).

Le cuivre existe donc sous quatre formes à l'état I : Cu^0 , Cu^+ , Cu_A^{2+} et Cu_B^{2+} . Grâce au traitement des spectres, il a été possible de calculer les rapports d'intensité des raies du cuivre Cu^{2+} par rapport à la raie $2p_{3/2}$ du chrome dans les différents états (Tableau XXV).

TABLEAU XXV

ETAT	Cu/Cr = 1		Cu/Cr = 0,5	
	$\frac{I_{\text{Cu}_A^{2+}}}{I_{\text{Cr}}}$	$\frac{I_{\text{Cu}_B^{2+}}}{I_{\text{Cr}}}$	$\frac{I_{\text{Cu}_A^{2+}}}{I_{\text{Cr}}}$	$\frac{I_{\text{Cu}_B^{2+}}}{I_{\text{Cr}}}$
0	0,51	0,36	0,32	0,04
I	0,11	0,20	0,09	0,09
II	0,14	0,36	0,09	0,09

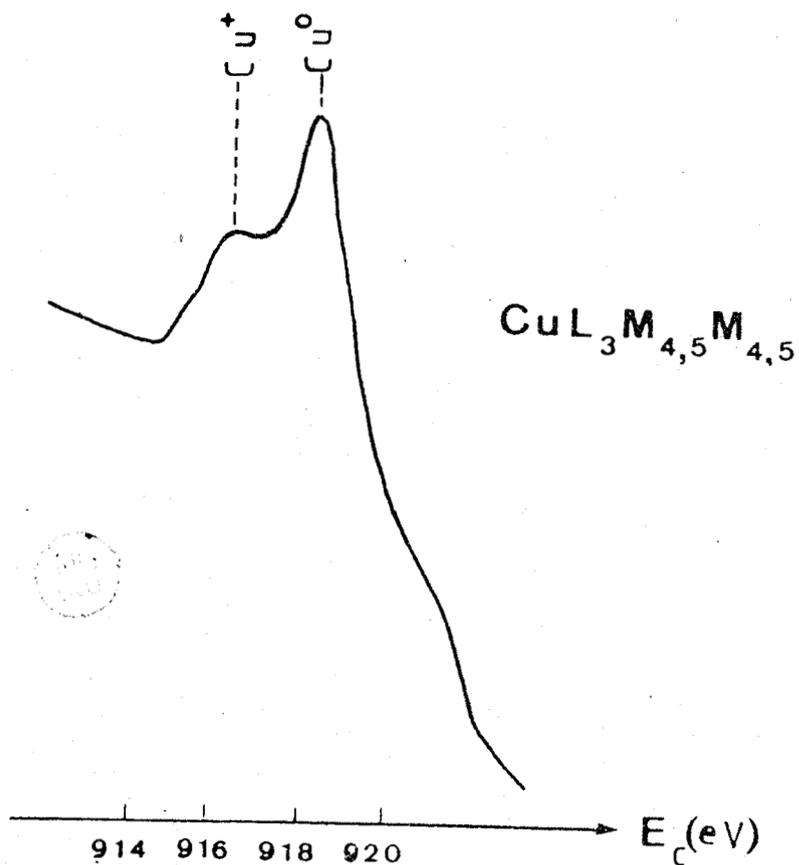
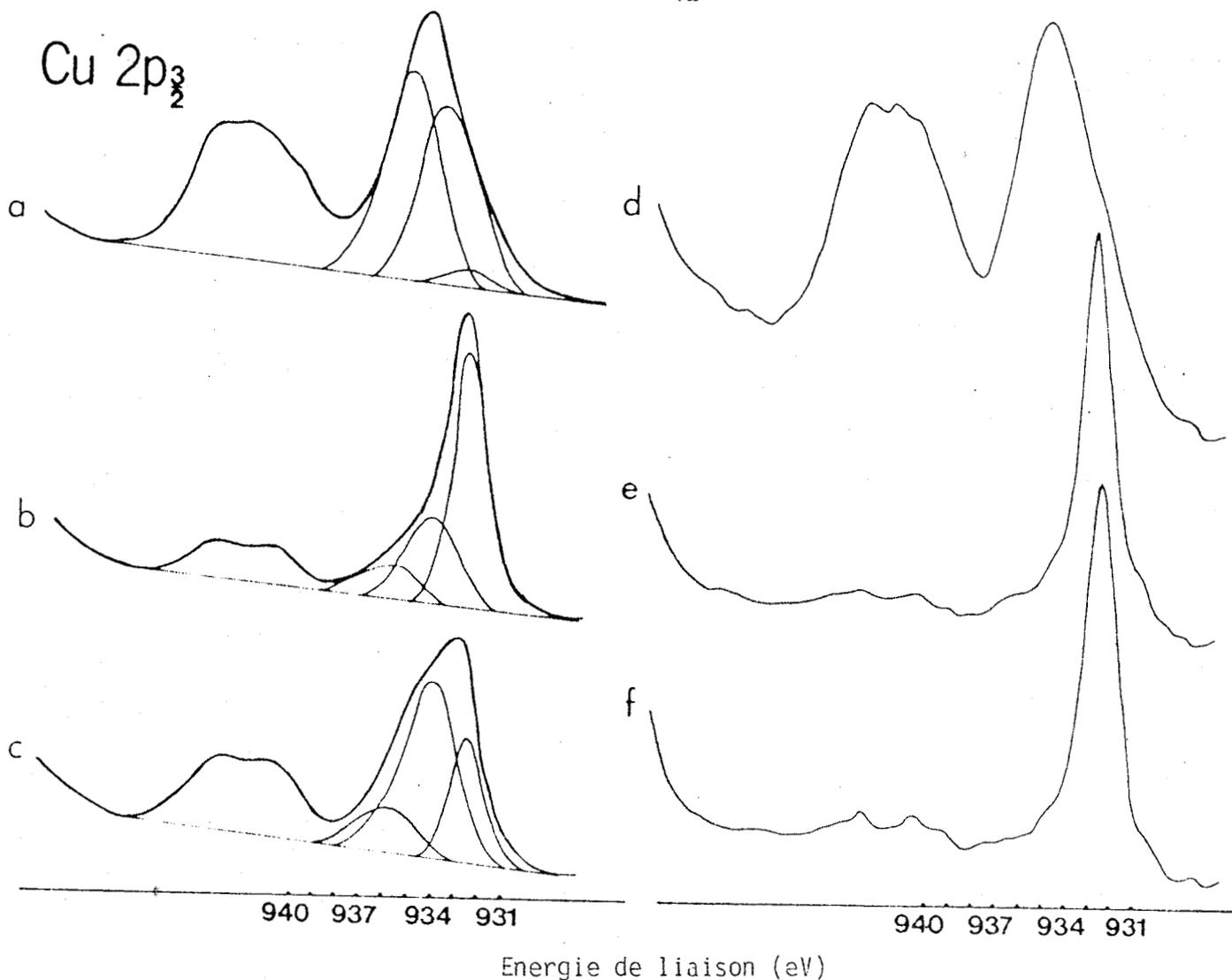


FIGURE 50 : Evolution des spectres S.P.X. au cours des différents traitements.

a,b,c : Cu/Cr = 1
 d,e,f : Cu/Cr = 0,5
 a et d : Etat initial
 b et e : Etat I
 c et f : Etat II

FIGURE 51 : Spectre Auger du cuivre pour l'échantillon de rapport Cu/Cr = 1 dans l'état I

Deux constatations essentielles peuvent être faites :

- i Il y a une forte diminution de la proportion d'ions Cu_A^{2+} à l'état réduit pour les deux échantillons. L'oxydation n'a ensuite aucun effet sur ces ions.
- ii La proportion d'ions Cu_B^{2+} diminue également à l'état réduit, du moins pour l'échantillon C, mais le passage sous oxygène a pour effet de réoxyder intégralement la fraction réduite.

Compte-tenu de la présence d'ions Cu^+ à l'état réduit, ces résultats peuvent très bien s'interpréter si l'on considère que le cuivre métal provient essentiellement des ions Cu_A^{2+} de la phase spinelle initiale dont une partie des ions Cu_B^{2+} se réduit d'abord en Cu_B^+ pour se réoxyder ensuite en Cu_B^{2+} lors du passage à l'état II.

Le premier point est en parfait accord avec les résultats de réflectance diffuse. Le deuxième point est beaucoup moins net pour l'échantillon B qui contient initialement peu d'ions Cu_B^{2+} . On est dans ce cas à la limite d'estimation des espèces par déconvolution et les variations chiffrées sont assez peu significatives. Expérimentalement on peut néanmoins remarquer une très légère augmentation du pic satellite caractéristique de l'ion Cu^{2+} quand on passe de l'état I à l'état II (fig. 50 e et f).

L'échantillon B n'a pu faire l'objet d'études aussi poussées par la méthode S.P.X., car seul le pic du cuivre apparaît à l'état réduit. Ce résultat n'a rien d'étonnant si l'on se souvient qu'il y a agglomération des grains de cuivre en plus forte proportion dans ce catalyseur, de sorte qu'une grande partie de la phase spinelle est masquée et échappe à l'analyse de surface. De plus, la réduction de ce solide est beaucoup plus difficile à maîtriser et il évolue rapidement sous vide. Dans ce cas l'étude comparative entre différentes techniques s'avère difficile.

II.5.2. Susceptibilité magnétique -

Il est possible, grâce à notre montage, de mesurer la susceptibilité magnétique dans les différents états des solides. Néanmoins, nous ne pouvons pas explorer le domaine de température au-dessus de la température de traitement adoptée. Ceci a pour conséquence que le

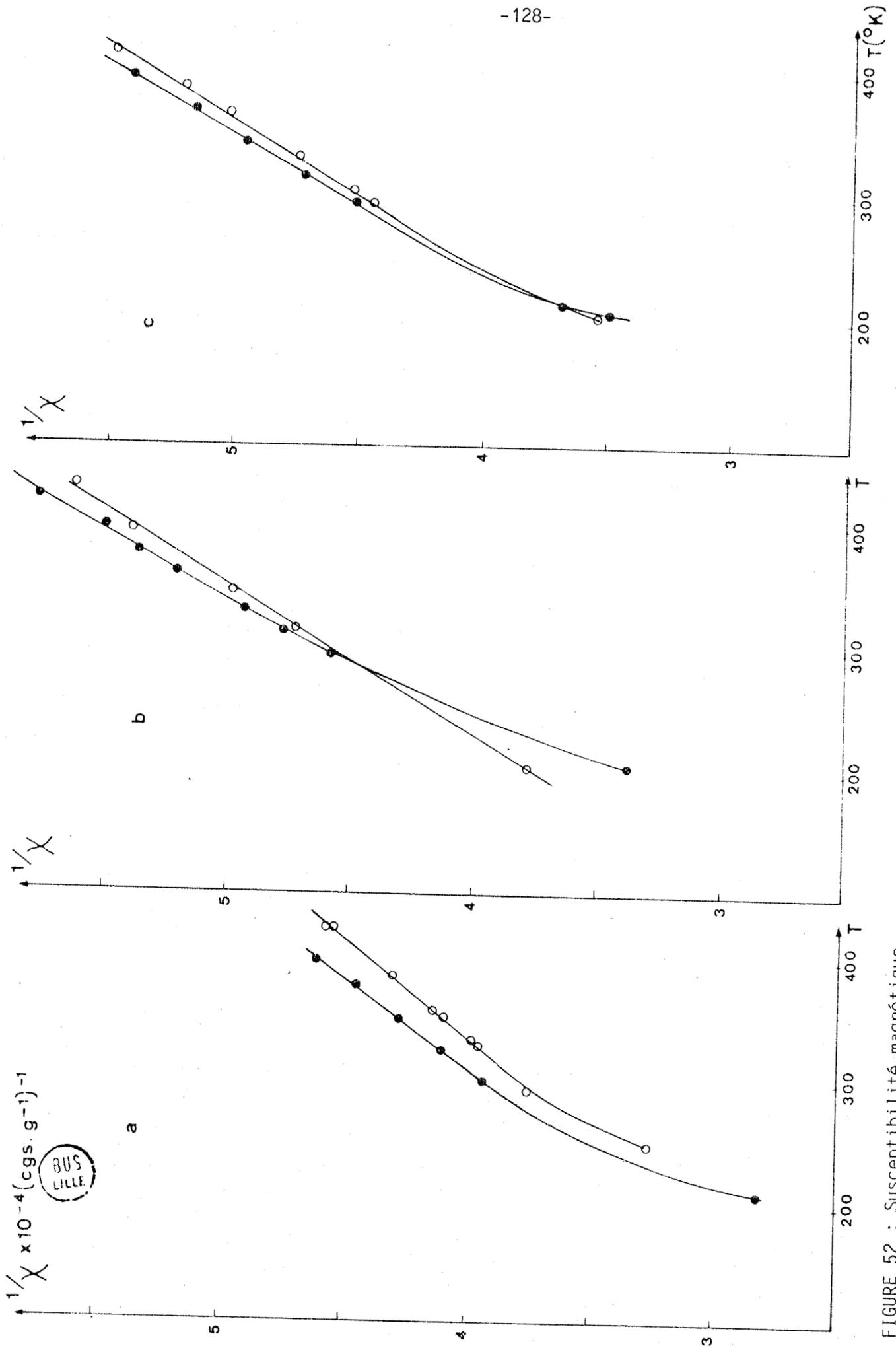


FIGURE 52 : Susceptibilité magnétique

a : B b : C c : D o : Etat I ● : Etat II

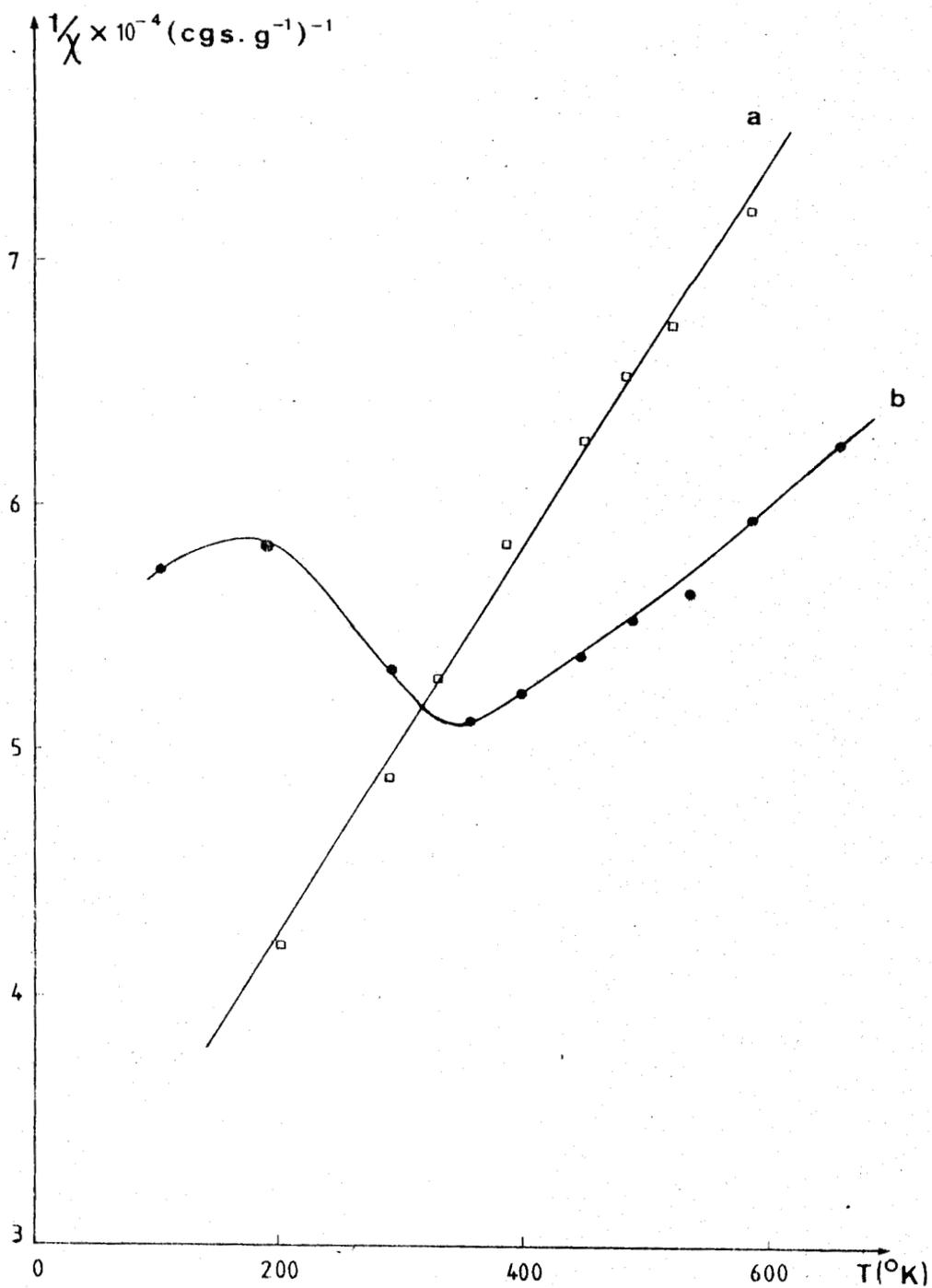


FIGURE 53 : Susceptibilité magnétique

a : Cu/Cr = 1 Etat V

b : Mélange Cu et Cr_2O_3 dans les proportions Cu/Cr = 1



domaine paramagnétique n'est, dans la plupart des cas, pas atteint et limite singulièrement les informations quantitatives que l'on pourrait tirer de la méthode.

Pour les trois échantillons B, C et D, la courbe $1/\chi = f(T)$ a été tracée pour les états I et III (fig. 52). L'état III a été choisi pour avoir un plus grand domaine de température exploré ; on sait qu'il diffère de l'état II essentiellement par le taux d'ions OH^- .

L'information importante à tirer de la comparaison des états I et III réside dans la différence de courbure. Ceci est particulièrement net pour l'échantillon C où $1/\chi = f(T)$ est pratiquement une droite à l'état réduit. La courbure plus accentuée à l'état oxydé traduit une interaction magnétique plus forte dans une même phase. Ceci ne peut concerner que la phase spinelle, puisque Cu_2O est diamagnétique⁽²⁵⁾ et que le paramagnétisme Pauli du cuivre est négligeable.

La tendance observée s'explique bien si l'on reprend l'interprétation donnée précédemment, selon laquelle une partie des ions cuivre en site octaédrique est sous forme Cu^+ diamagnétique à l'état réduit et se réoxyde en Cu^{2+} paramagnétique lors du passage sous oxygène, cette oxydation ayant pour effet d'augmenter l'interaction magnétique entre ions Cu^{2+} et Cr^{3+} .

Le comportement magnétique de l'échantillon C dans l'état V est tout à fait différent (fig. 53a). Dans ce cas, le solide est paramagnétique dans tout le domaine exploré et ceci est à corréliser avec la destruction de la phase spinelle observée par diffraction X et l'apparition d'une phase que nous avons appelée Y. Celle-ci se comporte également différemment du mélange cuivre- $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$ obtenu par réduction à 520°C sous hydrogène du même solide (fig. 53b) pour lequel $1/\chi = f(T)$ traduit un état antiferromagnétique dû à $\text{Cr}_2\text{O}_3^\alpha$.

II.6. INTERPRETATION DES DIAGRAMMES GRAVIMETRIQUES -

A la lumière des analyses effectuées sur les catalyseurs dans les différents états, nous sommes en mesure de donner une explication des phénomènes qui interviennent lors des traitements effectués.

Passage de l'état initial à l'état I

Le catalyseur devient biphasique : il y a apparition de cuivre métal et conservation de la phase spinelle cubique dont la distribution ionique est modifiée comme suit :

- une partie des ions Cu_A^{2+} se réduit en Cu^0
- une partie des ions Cu_B^{2+} se réduit en Cu_B^+
- les ions Cr^{6+} se transforment en Cr^{3+}
- la plus grande partie des ions Cr_A^{3+} migre en site octaédrique.

Il y a fixation d'hydrogène sur le solide sous deux formes :

- des groupements OH^- liés aux ions Cr^{3+} qui proviennent vraisemblablement d'ions H^+ formés par réduction des ions Cu^{2+} et Cr^{6+} et qui se fixent sur les ions O^{2-} du réseau spinelle,
- une espèce particulière d'hydrogène (H^*) qui prend part à la réaction catalytique, mais dont on ne connaît ni l'état ni la localisation.

Passage de l'état I à l'état II

La prise de poids observée sous oxygène à 20°C est essentiellement liée à trois contributions :

- l'oxydation de H^* et sa fixation sous forme d'eau mobile
- l'adsorption d'oxygène sur le cuivre métal et la formation de Cu_2O à la surface des grains de cuivre
- l'oxydation des ions Cu_B^+ de la structure spinelle en Cu_B^{2+} .

On sait, grâce à la R.M.N., que la première oxydation est rapide. La thermogravimétrie effectuée sur l'oxyde de cuivre seul (fig. 38a) montre que l'oxydation superficielle du cuivre métal présente une phase

rapide suivie d'une lente incorporation d'oxygène dans le réseau, pratiquement irréversible dans les conditions expérimentales.

Par contre, l'oxygène s'adsorbe réversiblement sur l'échantillon d'oxyde de chrome pur préparé dans les mêmes conditions. Il suffit d'un traitement sous azote à 90°C pour le désorber. Des essais de désorption à 90°C effectués sur nos solides (fig. 36) montrent qu'une partie de l'oxygène est également désorbée. Dans ce cas, le niveau à considérer est celui qui correspond à la prise rapide d'oxygène, c'est-à-dire au bout d'une heure de traitement.

La partie réversible est bien due au chrome car plus T_{red} augmente, ce qui revient, du moins en partie, à augmenter la déshydratation, donc à libérer des sites Cr^{3+} , plus la prise lente d'oxygène augmente. Notons que le phénomène est identique pour les deux prises d'oxygène successives.

Passage de l'état II à l'état III

Mise à part la faible désorption d'oxygène vue précédemment, c'est essentiellement à un départ d'eau que l'on a affaire dans cette étape :

- l'eau qui provient de H^*
- l'eau qui correspond à l'élimination d'une partie des ions OH^- selon la réaction :



facilitée par le passage préalable sous oxygène.

Passage de l'état III à l'état IV

L'essai à blanc effectué sur le cuivre seul montre qu'après un chauffage sous azote, qui a manifestement contribué à faire migrer l'oxygène à l'intérieur du réseau, la surface est à nouveau disponible pour adsorber une nouvelle charge d'oxygène. C'est probablement le même phénomène qui intervient dans nos solides.

CHAPITRE III

Passage de l'état I à l'état V

Dans l'état V, le taux d'ions OH^- est très faible. Lors du traitement sous azote à 300°C , la phase spinelle est détruite. L'hydrogène H^* qui n'existe plus dans cet état a contribué à une réduction plus poussée du solide.

Passage de l'état V à l'état VI

La prise de poids observée entre ces deux états peut être attribuée à l'oxydation des grains de cuivre.

Enfin, la différence de masse entre les états V et VII relève de deux contributions : celle de l'oxydation de H^* (Part. I.4.) et une oxydation résiduelle du cuivre métallique. En effet l'essai à blanc sur le cuivre montre qu'après une oxydation à 20°C , un traitement à 300°C sous azote n'élimine pas complètement l'oxygène.

II.7 CONCLUSION -

L'utilisation de différentes techniques nous a permis de caractériser nos solides dans l'état catalytique. Les nouveaux points essentiels à retenir sont :

- le caractère biphasique des solides
- la formation ou la conservation de la structure spinelle cubique de base décrite dans la première partie, qui sert de support à des grains de cuivre. Cette nouvelle forme de spinelle possède cependant une texture beaucoup plus fine et sa distribution ionique est différente.
- la présence d'ions Cu^+ en site octaédrique est très probable, bien que difficile à prouver de façon irréfutable. On peut également penser que les ions OH^- jouent un rôle stabilisant dans cette structure spinelle car leur disparition entraîne une modification cristallographique.

PROPOSITION ET JUSTIFICATION DE FORMULES

A L'ETAT REDUIT

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

III.1. INTRODUCTION -

Comme nous l'avons fait pour les précurseurs des catalyseurs dans la première partie, nous allons tenter d'établir des formules d'après les résultats fournis par les différentes techniques. Pour cela il nous faut évaluer :

- le taux de groupements hydroxyles
- la quantité de cuivre métal
- la répartition dans la structure spinelle.

La quantité de l'espèce H* a déjà été dosée par l'isoprène (Part. I.3.2.).

L'ensemble des analyses ayant été effectué sur les mêmes échantillons, la validité des formules proposées pourra être établie d'une part en comparant les valeurs des pertes de masse lors des traitements à 300°C (Etats V et VII), calculées à partir des formules, aux valeurs expérimentales, d'autre part en exploitant autant que faire se peut les résultats de magnétisme.

III.2. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION -

Il est important de savoir si la perte de masse croissante observée en thermogravimétrie, lorsque T_{red} augmente, est due à une réduction de plus en plus poussée du solide ou si elle est simplement due à une déshydratation qui croît avec la température ou encore si les deux phénomènes interviennent.

A cet effet, les mesures magnétiques sont instructives. Les courbes $1/\chi = f(T)$ relatives à l'échantillon C (fig. 54) sont toutes des droites dans le domaine de température prospecté pour $120 \leq T_{red} \leq 210^\circ\text{C}$, ce qui permet d'utiliser la loi de Curie-Weiss. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau XXVI dans lequel les masses molaires M_I sont calculées par référence à la masse molaire M_0 de l'échantillon de départ, compte-tenu de la perte de poids correspondant à chaque valeur de T_{red} .

TABLEAU XXVI

T_{red}	M_I	C_M	μ_M^2
120	204,9	2,30	18,4
150	202,6	2,36	18,8
180	200,1	2,30	18,4
210	197,9	2,36	18,8

$M_0 = 216,5$

On remarque que, dans le domaine de température de réduction étudié, le moment magnétique ramené à une mole de composé de la phase spinelle de départ, est constant. Ceci montre que le degré de réduction est le même dans les différents états. Par voie de conséquence, la perte de masse observée, lorsque T_{red} varie entre 120 et 210°C, est attribuable à une déshydratation de plus en plus poussée. La température de 150°C sera par la suite adoptée systématiquement.

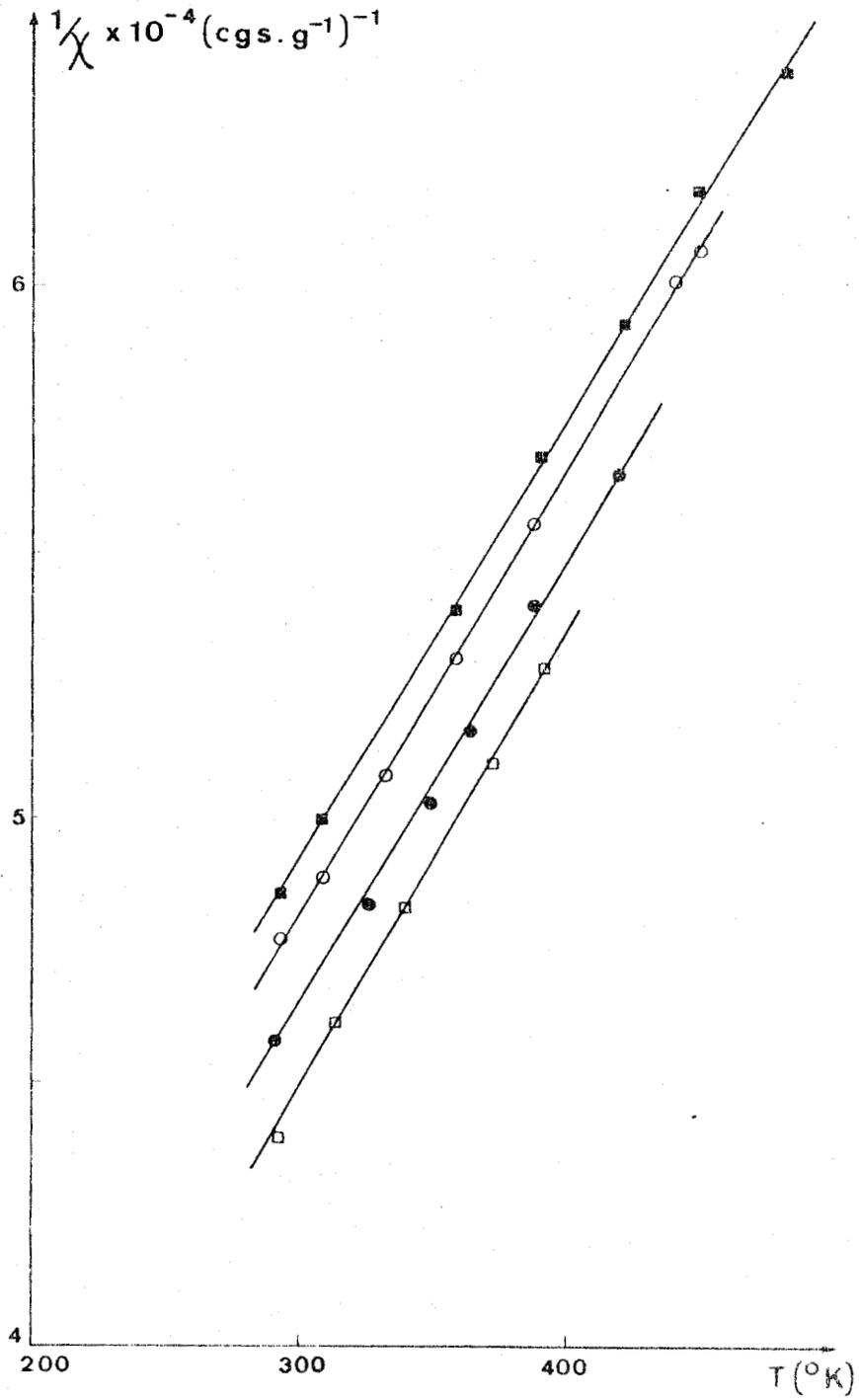


FIGURE 54 : Influence de la température de réduction sur la susceptibilité magnétique. Cu/Cr = 1

T_{red} \square 120°C \bullet 150°C \circ 180°C \blacksquare 210°C



III.3. DETERMINATION DE LA TENEUR EN IONS OH⁻ DES ECHANTILLONS REDUITS -

Bien que la technique ne soit pas particulièrement adaptée à des études quantitatives, le dosage des ions OH⁻ a été effectué par spectroscopie I.R. sur des échantillons préalablement traités en thermobalance, et qui se trouvent dans l'état II. L'oxyde de chrome Cr₂O₃-370 a été choisi comme étalon car il présente une bande large centrée sur 3400 cm⁻¹, de profil analogue à celui des bandes correspondantes des catalyseurs (fig. 47 et 55) et il possède une aire spécifique proche de celle des solides analysés. Dans ce cas, une analyse quantitative comparative est justifiée. Il était en effet nécessaire d'utiliser une autre méthode de dosage que celle adoptée en R.M.N. large bande, car les résultats seront à corrélérer par la suite avec des bilans gravimétriques. Or, les différences de masse d'échantillons mises en jeu en R.M.N. et en thermogravimétrie sont importantes (3g et 100 mg) et entraînent de ce fait des états d'équilibre qui peuvent être différents du point de vue de la déshydratation, compte-tenu des phénomènes de diffusion.

METHODE UTILISEE

L'étalonnage des groupements hydroxyles de Cr₂O₃-370 n'est pas direct car cet échantillon contient également des ions Cr⁶⁺ détectés par S.P.X. (fig. 56) et par spectroscopie I.R. (fig. 55).

Nous procéderons de la façon suivante :

- La concentration en ions Cr⁶⁺ dans l'échantillon de référence sera évaluée soit par dosage par absorption atomique, soit par comparaison à des spectres I.R. de mélanges connus de CuCrO₄ et CuCr₂O₄.
- La quantité d'ions OH⁻ présents dans Cr₂O₃-370 sera déduite de la thermogravimétrie et permettra d'établir une courbe d'étalonnage.
- A partir des spectres I.R. des catalyseurs et des masses mises en jeu, il sera possible de calculer le nombre d'ions OH⁻ par groupement formulaire.

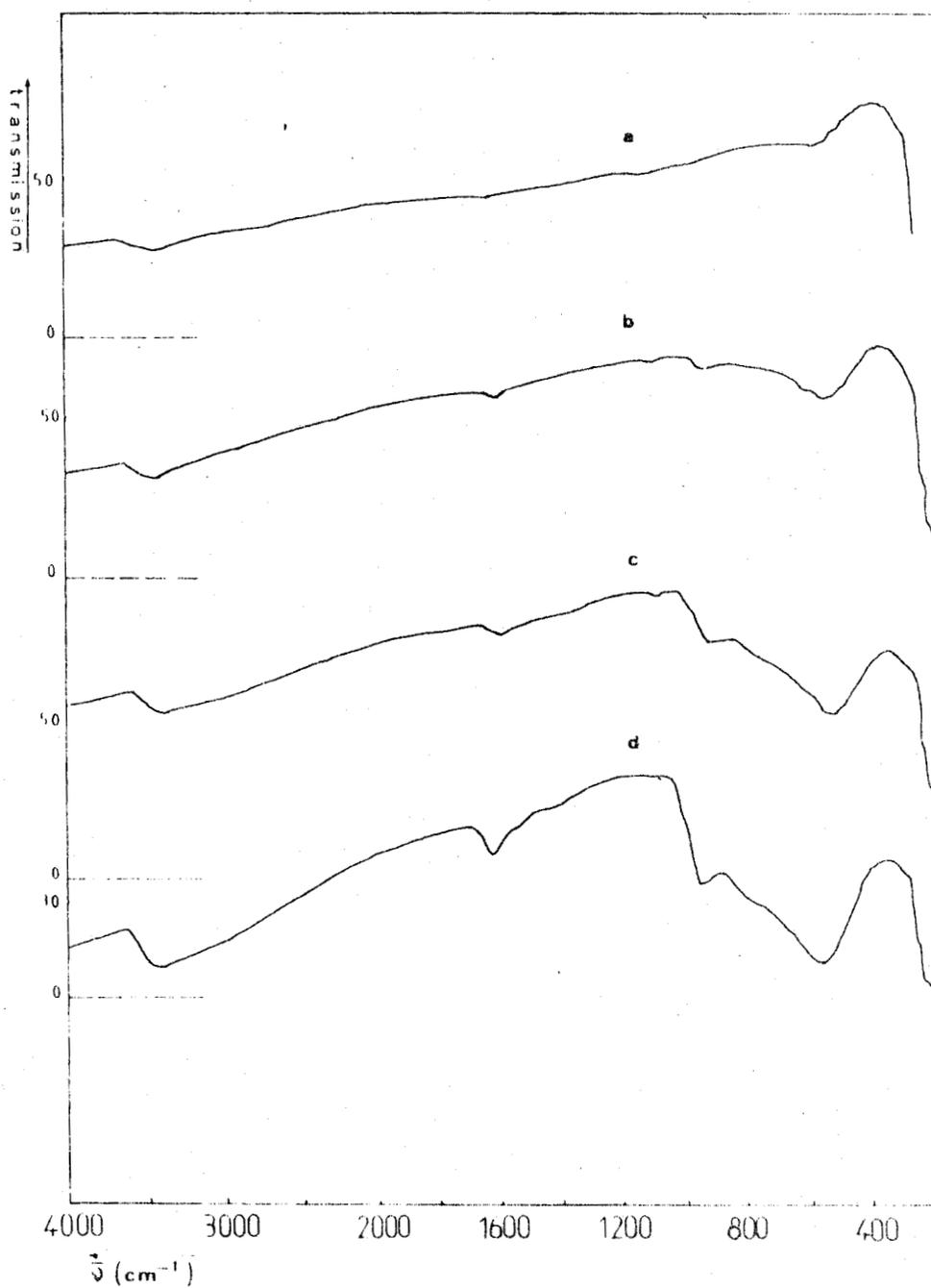


FIGURE 55 : Spectres de Cr₂O₃-370 pour différentes teneurs dans 1g de KBr
a : 0,289 mg b : 0,577 mg c : 1,017 mg d : 3,128 mg



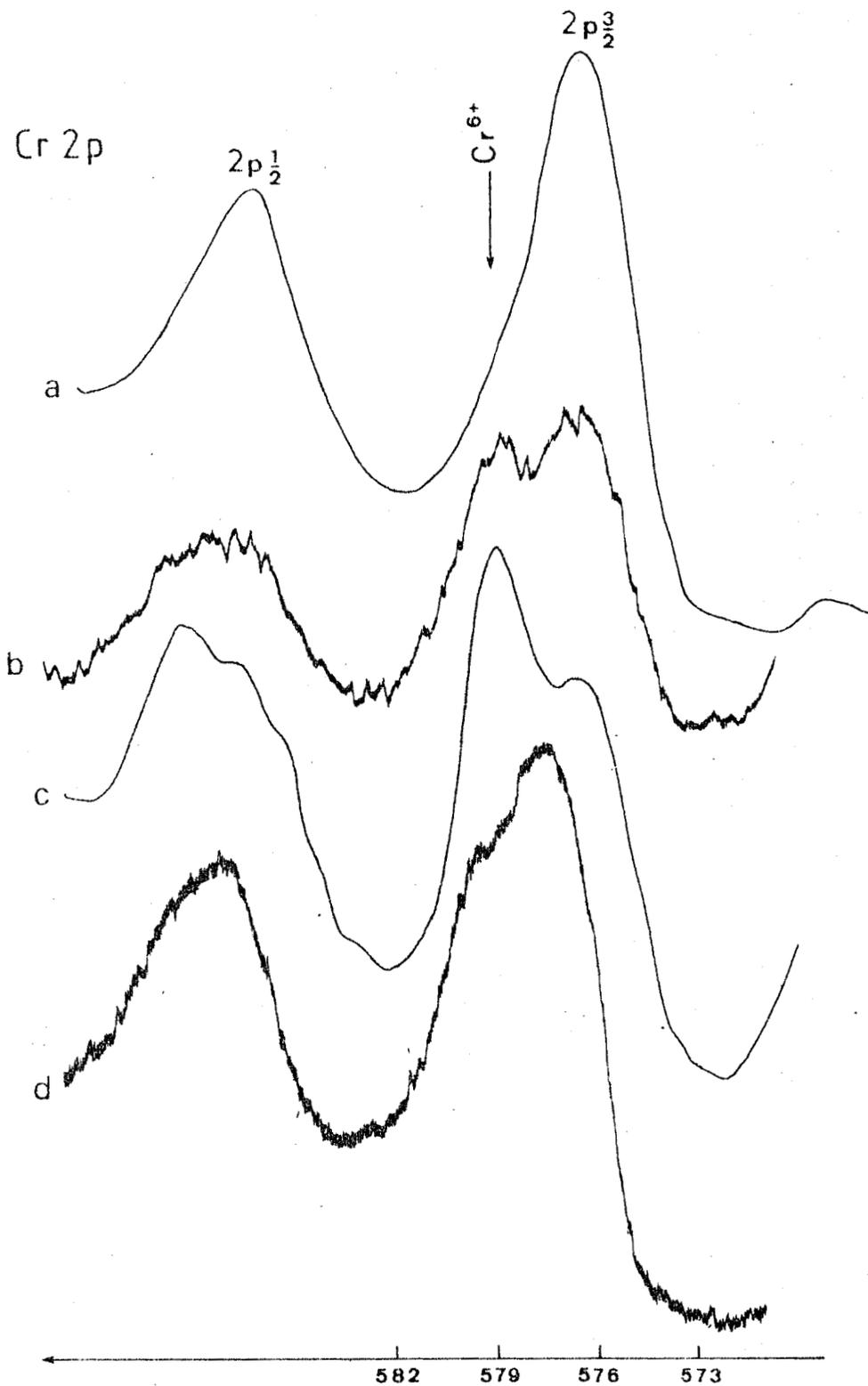


FIGURE 56 : Spectres S.P.X. du chrome dans les oxydes mixtes initiaux
a : B b : C c : D d : Cr_2O_3 -370



a) Teneur en ions Cr^{6+} de l'oxyde de chrome :

i) Dosage chimique :

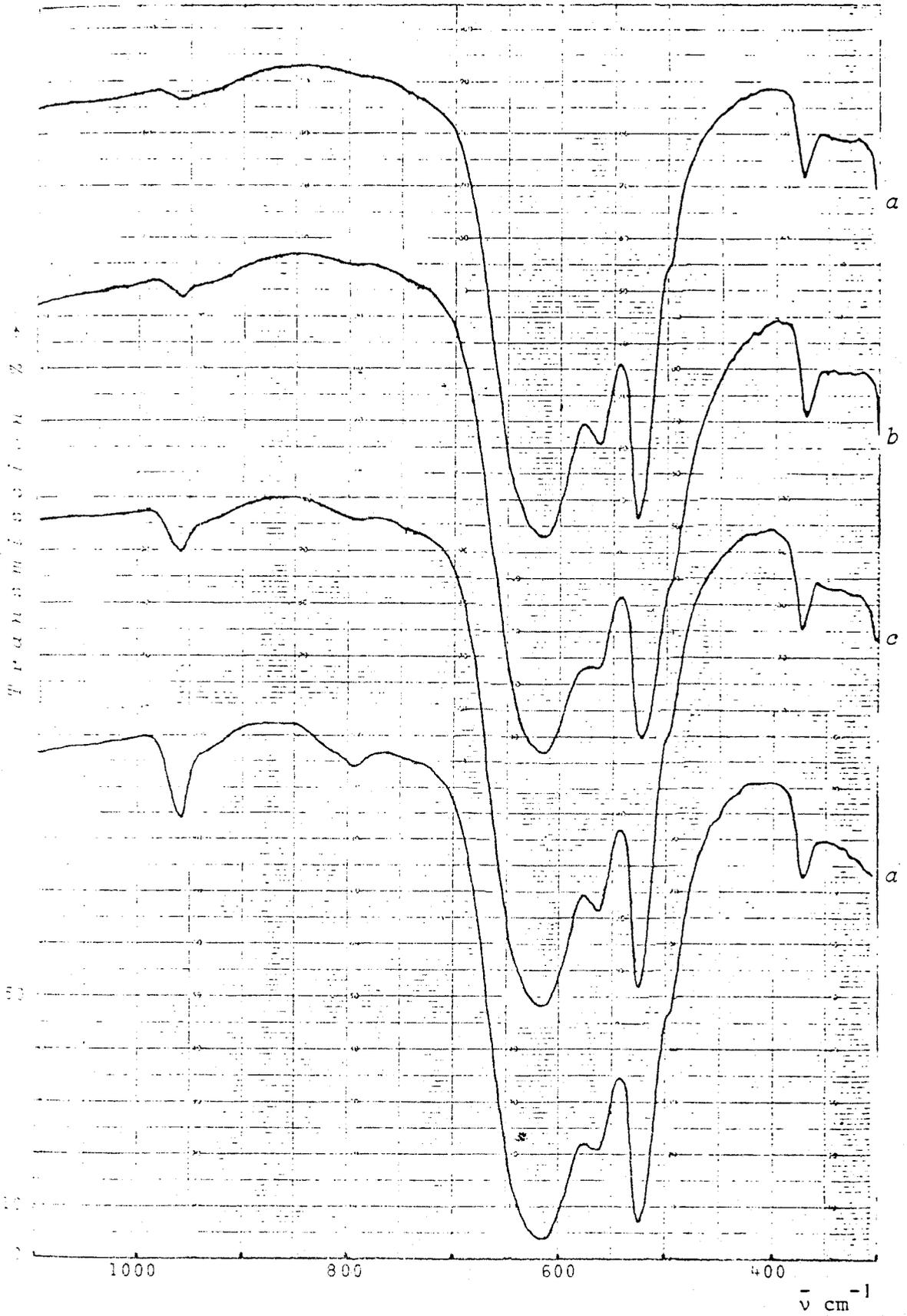
On sait que CrO_3 est soluble dans les acides alors que Cr_2O_3 est insoluble. Les ions Cr^{6+} provenant d'une masse déterminée de Cr_2O_3 -370 ont été extraits par une solution d'acide acétique N de volume connu et dosés par absorption atomique. La teneur totale en chrome a été calculée à partir de la perte de masse entre 370°C et 550°C observée sur la courbe de thermogravimétrie sous azote (fig. 4b). En effet, à 550°C Cr_2O_3 est bien cristallisé ; il ne contient plus ni eau, ni ions Cr^{6+} . Cet état nous sert de référence du point de vue masse et nous permet de calculer le nombre d'atomes de chrome présents dans l'échantillon soumis à l'action de l'acide acétique. Le rapport des nombres d'ions Cr^{6+} et Cr^{3+} . $\frac{n_{\text{Cr}^{6+}}}{n_{\text{Cr}^{3+}}}$. calculé par cette méthode est de 0.25.

ii) Dosage par spectroscopie I.R. :

D'après Preudhomme et Tarte⁽²²⁾, les bandes à 525 et 620 cm^{-1} du chromite de cuivre sont attribuables aux vibrations $\text{Cr}^{3+}-\text{O}^{2-}$ en environnement octaédrique. La bande centrée sur 960 cm^{-1} est due aux vibrations de valence $\text{Cr}^{6+}-\text{O}^{2-}$ en site tétraédrique dans le chromate de cuivre. Nous avons vérifié pour des mélanges connus de CuCrO_4 et CuCr_2O_4 , effectués par Arsène⁽²⁶⁾, la loi de Beer-Lambert selon laquelle la densité optique est une fonction linéaire de la concentration de l'espèce envisagée (fig. 57 et 58) en utilisant les bandes à 960 cm^{-1} et 525 cm^{-1} . On a pu ainsi définir un coefficient de proportionnalité entre les densités optiques et les concentrations relatives aux ions Cr^{6+} et Cr^{3+} :

$$\frac{n_{\text{Cr}^{6+}}}{n_{\text{Cr}^{3+}}} = 0,6 \frac{d_{\text{Cr}^{6+}}}{d_{\text{Cr}^{3+}}}$$

Dans le cas de Cr_2O_3 -370, les vibrations $\text{Cr}^{6+}-\text{O}^{2-}$ sont responsables de la bande d'absorption centrée sur 950 cm^{-1} , mais à la différence du chromite, CuCr_2O_4 précédent, le massif 400-700 cm^{-1} est moins bien résolu par suite d'une moins bonne cristallisation. Le maximum d'absorption se situe vers 550 cm^{-1} . Compte-tenu du fait que les espèces ioniques et les environnements sont les mêmes, nous avons utilisé la droite d'étalonnage précédente pour évaluer les proportions



BUS
LILLE

FIGURE 57 : Spectres I.R. de mélanges synthétiques CuCr_2O_4 et CuCrO_4 d'après Arsène(26)

a : 0,5% de CuCrO_4 ; b : 1% ; c : 2,5% ; d : 5%

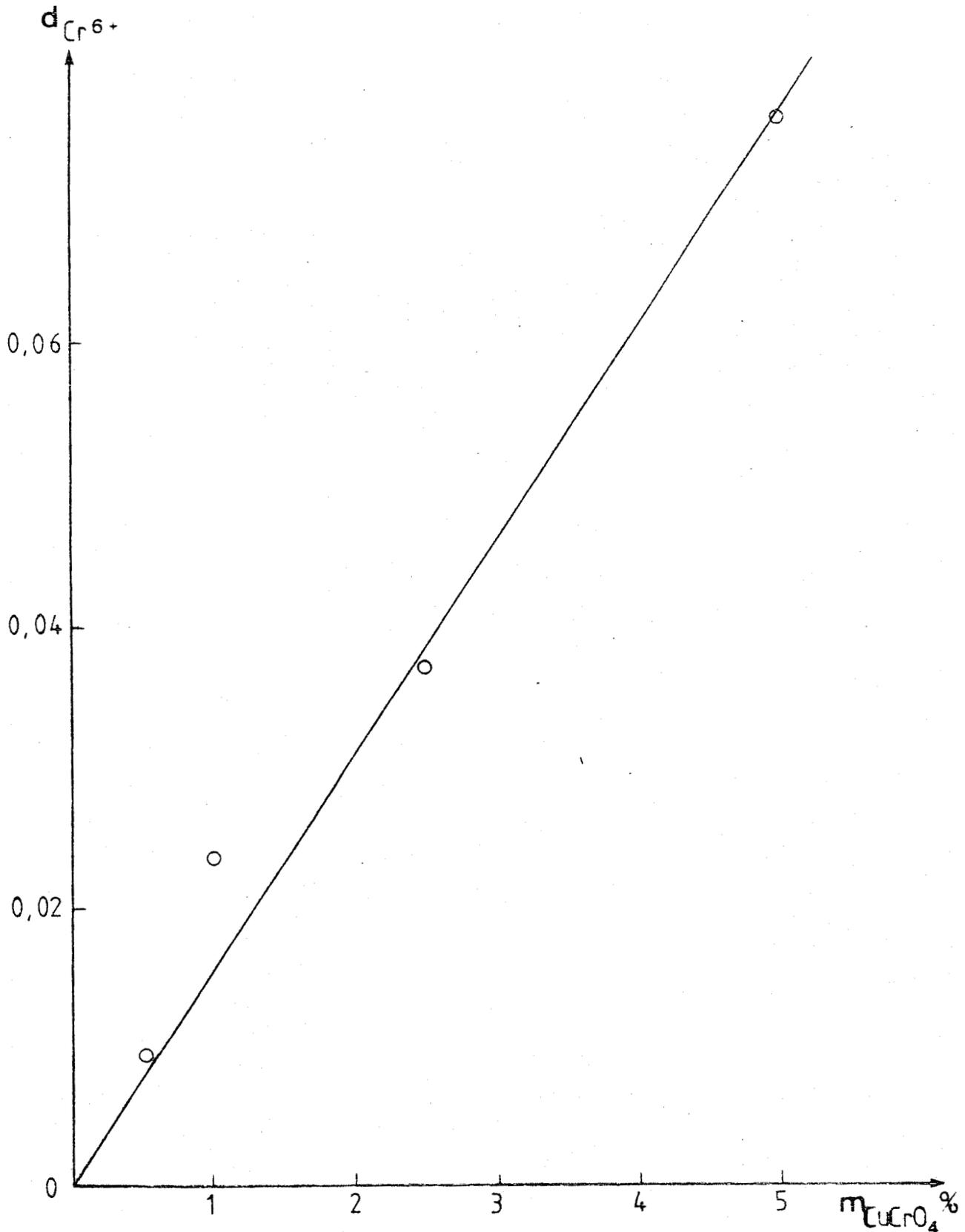


FIGURE 58 : Variation de la densité optique de la bande de CrO_4^{2-} à 960 cm^{-1} ($d_{Cr^{6+}}$) en fonction de la teneur en $CuCrO_4$ dans le mélange $CuCrO_4-CuCr_2O_4$. La densité optique de la bande à 525 cm^{-1} des ions chromite est $d_{Cr^{3+}} = 1,41$.

d'ions Cr^{6+} et Cr^{3+} dans Cr_2O_3-370 en utilisant les positions 950 et 550 cm^{-1} des maxima. La figure 59 établie pour différentes masses m de Cr_2O_3 montre que :

$$\frac{d_{Cr^{6+}}}{d_{Cr^{3+}}} = 0,37 \pm 0,03 \text{ d'où l'on déduit } \frac{n_{Cr^{6+}}}{n_{Cr^{3+}}} = 0,22 \pm 0,02$$

Ce résultat est tout à fait comparable au précédent et justifie la validité de la méthode.

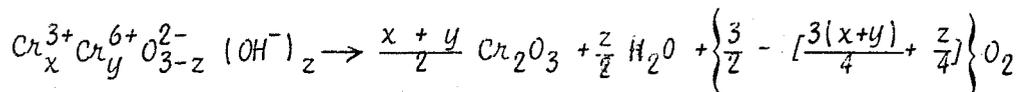
iii) Analyse S.P.X. :

Le spectre relatif à la raie $2p_{3/2}$ du chrome confirme la valeur de $\frac{n_{Cr^{6+}}}{n_{Cr^{3+}}}$ précédente. Elle est comprise entre les valeurs 0,06 et 0,55 qui correspondent à celles des oxydes mixtes B et C non réduits (fig. 56 et tableau X). Une déconvolution de la raie s'avère ici difficile à cause des allures différentes des pics relatifs aux ions Cr^{3+} et Cr^{6+} (27). Il est à noter que la position de la raie relative aux ions Cr^{3+} est caractéristique de la présence d'ions OH^- (18).

B) Teneur en OH^- de l'oxyde de chrome :

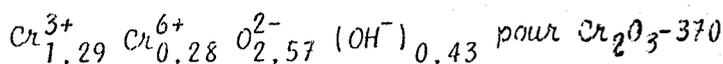
Elle est évaluée à partir de la perte de masse entre 370 et 550°C due à la réduction des ions Cr^{6+} et au départ d'eau. Connaissant la concentration en ions Cr^{6+} , on peut calculer la teneur en ions OH^- à 370°C.

Par analogie avec les échantillons Cu-Cr-O lacunaires, on peut considérer qu'un groupement formulairé du type $Cr_x^{3+} Cr_y^{6+} O_{3-z}^{2-} (OH^-)_z$ se réduit suivant l'équation :



La perte de masse ramenée à une mole de Cr_2O_3 est de 13,4g. Nous avons à résoudre le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2z + 96}{x + y} - 48 = 13,4 \\ 3x + 6y + z - 6 = 0 \\ \frac{y}{x} = 0,22 \text{ qui nous conduit à proposer la formule :} \end{array} \right.$$



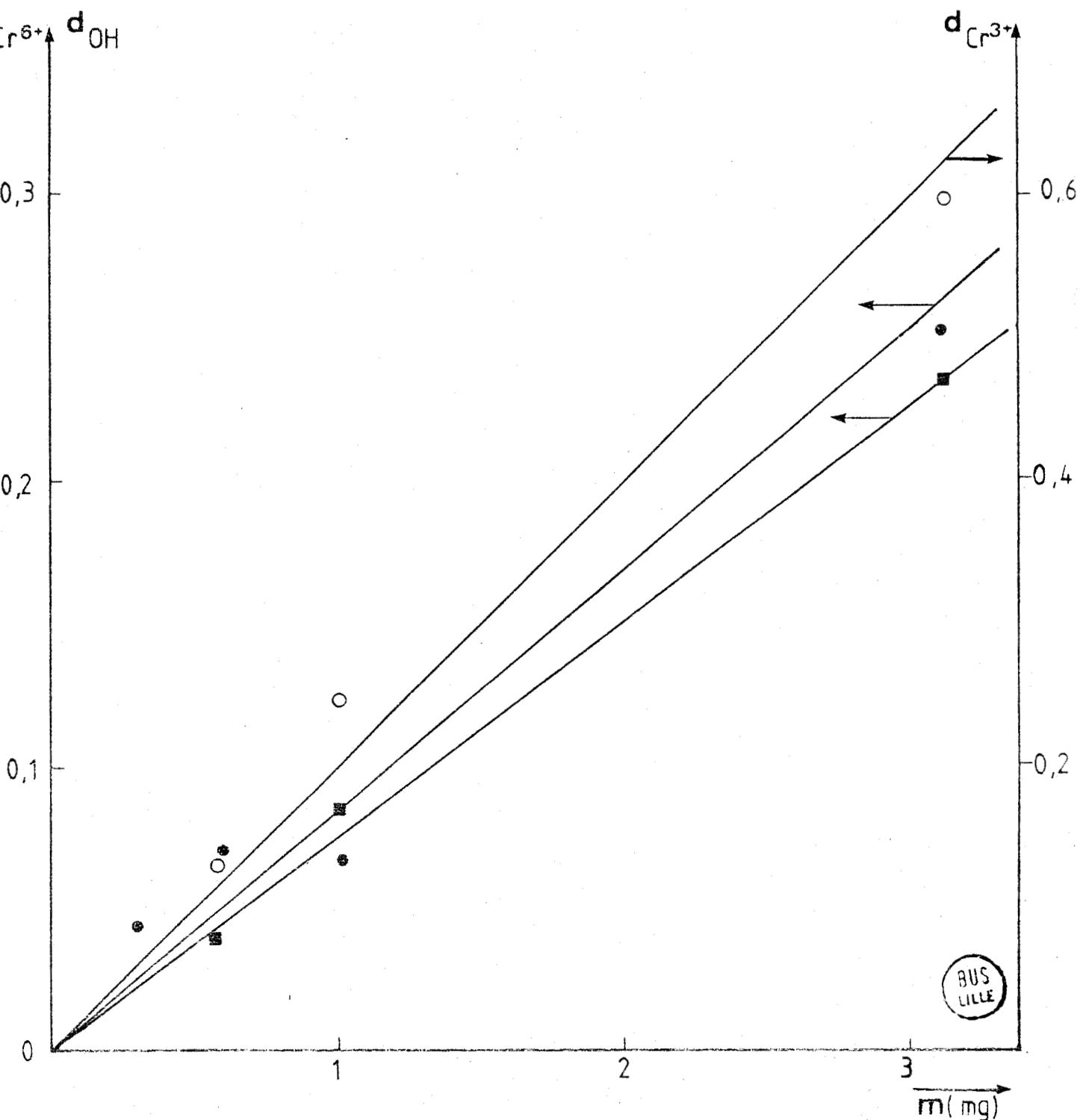


FIGURE 59 : Variation des densités optiques $d_{Cr^{6+}}$ (■) $d_{Cr^{3+}}$ (○) et d_{OH} (●) respectivement à 960, 550 et 3400 cm^{-1} en fonction de la teneur en Cr_2O_3 -370

La précision sur les coefficients est estimée à 10%.

Pour une préparation analogue, Deren et coll. (28) ont déterminé la quantité d'oxygène excédentaire et trouvé 0,75 atome d'oxygène "activé" par mole de Cr_2O_3 , soit 0,5 Cr^{6+} pour deux atomes de chrome, à comparer à 0,36 Cr^{6+} dans notre cas. Notre résultat est en bon accord avec le leur, compte-tenu du fait que l'échantillon de Deren était traité sous air.

γ) Teneur en ions OH^- des catalyseurs :

Nous avons maintenant tous les éléments pour définir la teneur en OH^- dans les solides réduits. La démarche utilisée est décrite ci-après.

À partir des données de la gravimétrie, la masse du solide dans la pastille de KBr , m'_{II} est ramenée à la masse m'_0 de la phase spinelle initiale, d'où la possibilité de calculer n , nombre de moles du composé dans la pastille.

La courbe $d_{\text{OH}} = f(m)$ établie pour l'échantillon $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-579}$ (fig. 59) sert à déterminer n_{OH} nombre d'ions OH^- dans la pastille, et par voie de conséquence, le nombre d'ions OH^- par groupement formulaire dans l'état II : $(n_{\text{OH}})_{II}$. Les résultats sont résumés dans le tableau XXVII.

Le raisonnement suppose que les deux formes d'hydrogène vues en R.M.N. dans l'état II, c'est-à-dire dans l'état où H^* est oxydé en H_2O , ont un effet additif en I.R.. En enlevant la contribution de H^* (n_{H^*}) on obtient le taux d'ions OH^- par groupement formulaire dans l'état I : $(n_{\text{OH}})_I$.

TABLEAU XXVII

ECHANTILLON	$m'_0 - m'_{II}$ %	m'_{II} (mg)	m'_0 (mg)	M	n mole. 10^6	d_{OH}	n_{OH} mole. 10^6	$(n_{\text{OH}})_{II}$	n_{H^*}	$(n_{\text{OH}})_I$
B	0,88	0,953	0,961	224,8	4,27	0,13	4,7	1,10	0,16	0,94
C	5,45	1,037	1,097	216,5	5,06	0,19	6,9	1,36	0,16	1,20
D	9,50	0,975	1,077	216,7	4,97	0,10	3,7	0,74	0,09	0,65

III.4. CALCUL DE LA QUANTITE DE CUIVRE REDUIT -

III.4.1. Méthode gravimétrique -

L'hydrogène qui réagit avec le solide sert à réduire les ions Cr^{6+} et Cu^{2+} , et concourt à la présence de H^* dans le solide. Une partie reste fixée sous forme de OH^- . Tous les calculs qui suivent sont ramenés à un groupement formulair initial.

La quantité d'hydrogène nécessaire à la réduction des ions Cr^{6+} , $n_{\text{H}}(\text{Cr}^{6+})$, est calculée à partir de la formule initiale. On connaît la teneur en ions OH^- , $(n_{\text{OH}})_I$, ainsi que la perte de masse $m_0 - m_I$ à l'état réduit que l'on peut convertir en nombre d'atomes d'hydrogène n_{H} . En tenant compte de la présence de H^* , on en déduit la quantité d'hydrogène qui a servi à réduire le cuivre : $n_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+})$ d'après la relation :

$$n_{\text{H}} = n_{\text{H}}(\text{Cr}^{6+}) + n_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+}) + n_{\text{H}^*} - (n_{\text{OH}})_I \quad (\text{Tableau XXVIII})$$

TABLEAU XXVIII

ECHANTILLON	$m_0 - m_I$ (%)	n_{H}	$n_{\text{H}}(\text{Cr}^{6+})$	n_{H^*}	$(n_{\text{OH}})_I$	$n_{\text{H}}(\text{Cu}^{2+})$
B	2,78	0,69	0,30	0,16	0,94	1,17
C	7,57	1,82	1,41	0,16	1,20	1,45
D	11,37	2,73	3,29	0,09	0,65	0
E*	0,30	0,09	0	0,08	0,72	0,74

* Le calcul a été fait pour cet échantillon à partir des résultats de R.M.N. pour $(n_{\text{OH}})_I$.

Manifestement, la valeur obtenue pour l'échantillon D n'a aucun sens. Nous avons déjà signalé la difficulté qu'il y avait à cerner ce solide. Le mode de calcul suppose que la réduction de Cr^{6+} est complète, ce qui n'est pas le cas pour ce catalyseur. L'autre cause d'erreur est l'incertitude dans la détermination de n_{OH} . Nous ne pourrons pas, par la suite, proposer de formule pour ce solide, la corrélation entre les différentes techniques étant extrêmement difficile.

III.4.2. Calculs effectués à partir des résultats S.P.X. -

Il est possible d'après la variation des rapports d'intensité des pics du cuivre et du chrome (Tableau XXV) de calculer, dans l'état réduit, les nouvelles teneurs en ions $\text{Cu}_A^{2+}(x')$ et $\text{Cu}_B^{2+}(s')$, compte-tenu du coefficient de proportionnalité entre les intensités des pics et les concentrations défini dans le paragraphe III.4. 1ère Partie ($K = 0,85$) et des formules initiales.

Le nombre d'atomes d'hydrogène nécessaire à la réduction correspondante du cuivre $n_H(\text{Cu}^{2+})$ peut également être calculé par cette méthode en reprenant l'interprétation donnée au Chap. II, c'est-à-dire la transformation des ions Cu_A^{2+} disparus en Cu^0 et la réduction d'une partie des ions Cu_B^{2+} en Cu_B^+ (Tableau XXIX).

TABLEAU XXIX

ECHANTILLON	Cu/Cr	x'	s'	$n_H(\text{Cu}^{2+})$ S.P.X.	$n_H(\text{Cu}^{2+})$ Thermo.
C	1	0,15	0,31	1,45	1,45
B	0,5	0,29	0,15	1,04	1,17
	0,5	0,29	0	1,19	1,17

Pour l'échantillon B, où l'estimation de la variation des espèces en sites octaédriques n'est pas aisée nous avons considéré deux cas limites :

- i Les ions Cu_B^{2+} ne sont pas réduits
- ii Tous les ions Cu_B^{2+} sont réduits en Cu_B^+ .

On peut remarquer l'accord entre les valeurs de $n_H(\text{Cu}^{2+})$ déduites des deux méthodes. La valeur $n_H = 1,17$ déterminée précédemment pour l'échantillon B indiquerait plutôt que l'on se trouve dans le cas où la majorité des ions Cu_B^{2+} sont réduits en Cu_B^+ . Néanmoins, l'incertitude des mesures ne nous permet pas de l'affirmer, bien que la tendance d'évolution du pic satellite des ions Cu^{2+} aille dans le sens d'une oxydation lors du passage sous oxygène.

III.5. FORMULES ET DISCUSSION -

A la suite de cette étude, nous proposons les formules ci-après pour les échantillons B, C et E (Tableau XXX). La précision sur les coefficients est de l'ordre de 15%. Nous n'avons pas indiqué la répartition des ions Cr^{3+} car nous possédons trop peu d'éléments pour l'établir à l'état réduit.

A partir de ces formules, les teneurs en Cu^0 et Cu_A^{2+} par unité de masse du solide dans les états I et II ont été calculées (Tableau XXXI). Les résultats comparatifs pour les trois échantillons sont en accord avec les tendances observées par différentes techniques qui n'interviennent pas dans le calcul des coefficients stoechiométriques.

- i Les quantités de cuivre métal sont assez voisines pour les deux premiers catalyseurs, avec un léger excédent pour le solide de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$, ce qui rejoint des données expérimentales de diffraction X et spectroscopie I.R. Par contre, Cu^0 est beaucoup moins abondant dans le cas E, ce qui est en accord avec les spectres de réflectance diffuse.
- ii La quantité d'ions Cu_A^{2+} est plus faible pour le solide C que pour le solide B, mais reste importante pour le solide E, ce que traduisent également les spectres de réflectance diffuse.

Si l'on ramène les formules précédentes de la phase spinelle à trois atomes d'oxygène par groupement formulaire (Tableau XXXII) on constate que le nombre total de cations (N_C) est très voisin de 2, qui représente aussi le nombre d'ions Cr^{3+} dans $\text{Cr}_2\text{O}_3 \gamma$.

TABLEAU XXXII

ECHANTILLON	B	C	E
N_C	1,88-1,91	1,93	1,97-2,01

TABLEAU XXX

ECHANTILLON	FORMULES
B	$\left\{ \begin{array}{l} 0,52 \text{ Cu}^0 + \text{H}^*_{0,16} (\text{Cu}_A^{2+})_{0,29} (\text{Cu}_B^{2+})_{0,15} \text{Cr}_{1,92}^{3+} \text{O}_{2,87}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,90} \\ 0,52 \text{ Cu}^0 + \text{H}^*_{0,16} (\text{Cu}_A^{2+})_{0,29} (\text{Cu}_B^+)_{0,15} \text{Cr}_{1,92}^{3+} \text{O}_{2,79}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,90} \end{array} \right.$
C	$0,59 \text{ Cu}^0 + \text{H}^*_{0,16} (\text{Cu}_A^{2+})_{0,15} (\text{Cu}_B^{2+})_{0,31} (\text{Cu}_B^+)_{0,27} \text{Cr}_{1,32}^{3+} \text{O}_{1,97}^{2-} (\text{OH}^-)_{1,20}$
E*	$\left\{ \begin{array}{l} 0,37 \text{ Cu}^0 + \text{H}^*_{0,08} (\text{Cu}_A^{2+})_{0,53} (\text{Cu}_B^{2+})_{0,10} \text{Cr}_2^{3+} \text{O}_{3,27}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,72} \\ 0,35 \text{ Cu}^0 + \text{H}^*_{0,08} (\text{Cu}_A^{2+})_{0,55} (\text{Cu}_B^+)_{0,10} \text{Cr}_2^{3+} \text{O}_{3,28}^{2-} (\text{OH}^-)_{0,72} \end{array} \right.$

* Le calcul a été effectué en prenant les mêmes hypothèses limites que pour l'échantillon B et en utilisant un taux d'inversion de 10% comme pour le chromite de cuivre A.

TABLEAU XXXI

ECHANTILLON	Cu ⁰ (mmole/g)		Cu _A ²⁺ (mmole/g)	
	ETAT I	ETAT II	ETAT I	ETAT II
B	2,38	2,33	1,30	1,24
C	2,93	2,87	0,76	0,83
E	1,60	1,59	2,30	2,27
	1,52	1,50	2,33	2,36



A l'état réduit, nos catalyseurs seraient donc constitués par une structure lacunaire type $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$, stabilisée par des ions OH^- , dans laquelle, suivant le rapport Cu/Cr fixé par la préparation et le mode de décomposition adopté, on peut substituer une plus ou moins grande proportion d'ions Cr^{3+} par des ions cuivre. Par rapport à l'état initial, la distribution des lacunes doit être sensiblement modifiée du fait de la migration d'une partie des ions Cu_A^{2+} qui passent à l'état Cu^0 , et de la plupart des ions Cr_A^{3+} en Cr_B^{3+} .

La particularité de notre structure réside d'une part en l'équilibre facile entre ions Cu_B^{2+} et Cu_B^+ , et d'autre part en l'existence de l'espèce H^* .

Une fois de plus, nous mesurons à ce stade l'extrême importance des paramètres rapport Cu/Cr et T_D étudiés en détail dans la première partie. C'est pour l'échantillon C (Cu/Cr = 1, $T_D = 370^\circ\text{C}$) que la possibilité d'obtenir une grande proportion de Cu_B^+ est atteinte.

Dans les formules, l'espèce H^* a été indiquée non chargée pour la distinguer des ions H^+ qui, au contact des ions O^{2-} du réseau, conduisent aux groupements OH^- . Du fait de sa très grande oxydabilité, il nous semble qu'elle ne peut être que sous forme H^{*0} ou H^{*-} .

Les formules ont été établies sur la base d'une partie des résultats expérimentaux. Les bilans thermogravimétriques relatifs aux états II, V et VII, ainsi que les mesures de susceptibilité magnétique apportent un complément d'informations et peuvent contribuer à la justification des formules proposées.

III.6. ETAT OXYDE -

La prise de poids constatée en gravimétrie entre les états I et II est constituée de trois contributions :

- i l'oxydation de l'espèce H^* : $m(\text{H}^*)$
- ii l'oxydation des ions Cu_B^+ : $m(\text{Cu}_B^+)$
- iii l'oxydation superficielle des grains de cuivre :
 $m(\text{Cu}^0)$

Les masses d'oxygène correspondant à chacune de ces contributions sont indiquées dans le tableau XXXIII. Elles sont exprimées en % par rapport à la masse de solide initial. Nous avons considéré, pour effectuer ce calcul, la différence $m_{II} - m_I$ au bout d'une heure de traitement sous oxygène à cause de l'adsorption réversible constatée sur les ions Cr^{3+} (Part. II.6). $m(\text{H}^*)$ et $m(\text{Cu}_B^+)$ sont calculés à partir des formules proposées. $m(\text{Cu}^0)$ est déduit par différence.

TABLEAU XXXIII

ECHANTILLON	$m_{II} - m_I$	$m(H^*)$	$m(Cu_B^+)$	$m(Cu^0)$
B	1,52	0,57	0	0,95
	1,52	0,57	0,53	0,42
C	2,09	0,59	0,99	0,51

Le calcul a été fait en considérant les deux formules limites pour l'échantillon B. Or on sait que la quantité de cuivre métal est légèrement inférieure dans le cas du rapport Cu/Cr = 0,5, et que la taille des grains de cuivre est du même ordre de grandeur dans les deux catalyseurs. Ceci doit en conséquence se traduire par une valeur de $m(Cu^0)$ inférieure pour le catalyseur B et nous permet d'éliminer la formule limite qui ne fait pas apparaître d'ions Cu^+ . Il y avait d'ailleurs de fortes présomptions pour que la deuxième formule soit valable au vu des résultats du calcul de $n_H(Cu^{2+})$ lors de l'établissement des formules (Tableau XXIX) et de la tendance d'évolution du spectre de photoélectrons et de la susceptibilité magnétique par oxydation. Nous adopterons par la suite uniquement la seconde formule en ayant présent à l'esprit qu'il s'agit d'une forme limite. Les valeurs trouvées pour $n(Cu^0)$ tiennent compte de la chimisorption d'oxygène sur le cuivre et de l'oxydation en Cu_2O de quelques couches de cuivre.

Par ailleurs, tout le calcul a été fait en supposant une forme H^* non chargée, aucun élément ne permettant de préciser la nature de cette espèce à ce stade de l'exposé. Nous reviendrons sur ces deux derniers points dans le chapitre suivant.

En résumé, l'état des solides dans l'état II peut être décrit par les formules ci-après (Tableau XXXIV) dans lesquelles le cuivre et l'oxyde Cu_2O , qui le recouvre, ont été globalisés. L'eau physisorbée provenant de H^* a été notée H_2O^* .

TABLEAU XXXIV

ECHANTILLON	FORMULES
B	$0,52(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}) + (\text{H}_2\text{O}^*)_{0,08}(\text{Cu}_A^{2+})_{0,29}(\text{Cu}_B^{2+})_{0,15} \text{Cr}_{1,92}^{3+} \text{O}_{2,87}^{2-} (\text{OH})_{0,90}^-$
C	$0,59(\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}) + (\text{H}_2\text{O}^*)_{0,08}(\text{Cu}_A^{2+})_{0,15}(\text{Cu}_B^{2+})_{0,58} \text{Cr}_{1,32}^{3+} \text{O}_{2,11}^{2-} (\text{OH})_{1,20}^-$

III.7. ETUDE DES SOLIDES APRES TRAITEMENT SOUS AZOTE A 300°C

Rappelons qu'après un traitement à 300°C sous N_2 (état V), le taux d'ions OH^- est relativement faible : 0,1 à 0,2 OH/Cr et que l'hydrogène H^* n'est plus mobilisable par l'oxygène à 20°C⁽¹⁵⁾. Il est raisonnable de penser que cet hydrogène a contribué à réduire une quantité supplémentaire d'ions Cu^{2+} . Au contraire, si le traitement sous azote à 300°C se place après l'oxydation (état VII), cet hydrogène a été désorbé sous forme d'eau. Le calcul des niveaux m_V et m_{VII} est assez complexe car il faut tenir compte du taux de OH^- et du fait que Cu_2O n'est pas complètement réduit. On pourra néanmoins comparer de manière valable les états V et VII en évaluant des fourchettes de valeurs.

III.7.1. Etat V -

Deux hypothèses peuvent être faites :

- α) La déshydratation est complète.
- β) La déshydratation est incomplète et nous effectuerons dans un premier temps les calculs avec 0,1 OH/Cr.

Le tableau XXXV indique les valeurs de $m_0 - m_V$ obtenues dans chacune des hypothèses en utilisant les formules proposées pour les échantillons B et C, ainsi que les valeurs expérimentales.

Si l'on considère tous les calculs intermédiaires qui ont été nécessaires pour arriver à ce stade, on peut estimer que le résultat expérimental est en accord avec les calculs et que le taux d'hydratation résiduelle est voisin de 0,1 OH/Cr pour les deux échantillons.

TABLEAU XXXV

ECHANTILLON	$(m_0 - m_V)_\alpha$	$(m_0 - m_V)_\beta$	$(m_0 - m_V)_{\text{exp}}$
B	$5,9 \pm 0,6$	$5,15 \pm 0,5$	$5,6 \pm 0,15$
C	$11,4 \pm 1$	$10,8 \pm 1$	$11,1 \pm 0,3$

III.7.2. Etat VII -

La même tentative a été faite pour l'état VII. Le nombre d'hypothèses est cette fois plus important.

- α) Déshydratation complète du solide et réduction totale de Cu_2O .
- β) Déshydratation complète et même taux d'oxydation du cuivre qu'à l'état II.
- γ) Déshydratation incomplète (0,1 OH/Cr) et réduction totale de Cu_2O .
- δ) Déshydratation incomplète et taux d'oxydation du cuivre inchangé.

Les masses $m_0 - m_{\text{VII}}$ ont été calculées dans chacune des hypothèses et comparées aux valeurs expérimentales (Tableau XXXVI).

TABLEAU XXXVI

ECHANTILLON	α	β	γ	δ	$(m_0 - m_{\text{VII}})_{\text{exp}}$
B	$4,8 \pm 0,5$	$4,4 \pm 0,4$	$4,05 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,15$
C	$9,7 \pm 1,0$	$9,2 \pm 0,9$	$9,2 \pm 0,9$	$8,7 \pm 0,9$	$10,2 \pm 0,3$

Les résultats expérimentaux peuvent cadrer avec les hypothèses α, β et γ pour les deux échantillons.

En fait, il est assez probable que l'on ait affaire à un état intermédiaire où le taux d'hydratation est inférieur à 0,1 OH/Cr et où la réduction de Cu_2O n'est pas totale comme le montre l'expérience parallèle effectuée sur CuO (fig. 38a).

III.8 EXPLOITATION QUANTITATIVE DES MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE -

Les courbes de la fig. 52 ont montré que, dans le domaine de température exploré, nos catalyseurs étaient à la limite de la zone de forte interaction magnétique et de paramagnétisme. Nous avons néanmoins tenté d'exploiter les parties linéaires ou pseudo-linéaires des courbes $1/\chi = f(T)$.

Les résultats expérimentaux ont été corrigés de la composante diamagnétique de chacun des ions en utilisant les formules établies dans les états I et II. Dans l'état réduit nous avons pris en compte la contribution de l'espèce H^+ . Par contre, le paramagnétisme de Pauli du cuivre métal a été négligé.

De même que pour l'état initial, nous avons calculé le moment magnétique par groupement formulaire dans l'approximation des moments orbitaux bloqués : $(\mu_M)_1$ et dans le cas d'un couplage spin-orbite : $(\mu_M)_2$ en supposant tous les ions Cr^{3+} en site octaédrique (Tableau XXXVII).

A l'état réduit, l'accord entre les résultats expérimentaux et calculés n'est pas mauvais, compte-tenu de l'erreur sur les coefficients stoechiométriques.

Par contre, dans l'état III, l'écart est important et ceci s'explique par le fait que la zone paramagnétique n'est pas atteinte. Le cas avait déjà été rencontré pour un échantillon CuCr_2O_4 à l'état initial (1ère Partie, III.6.).

En résumé, si les mesures magnétiques ne sont pas d'un grand recours du point de vue quantitatif, elles indiquent néanmoins une tendance qui va dans le sens des formules établies, du moins à l'état réduit.

TABLEAU XXXVII

ECHANTILLON	ETAT I			ETAT III		
	$(\mu_M^2)_1$	$(\mu_M^2)_2$	$(\mu_M^2)_{exp}$	$(\mu_M^2)_1$	$(\mu_M^2)_2$	$(\mu_M^2)_{exp}$
B	30,15	29,46	28,15±2	30,15	29,56	2,5 ± 1,7
C	21,66	21,37	19,3 ± 1,4	21,99	21,94	17,5 ± 1,2
D	-	-	19,25±1,4	-	-	18,2 ± 1,3
E	32,12	31,63	28,6 ± 2	31,95	31,77	25,2 ± 1,7

III.9 CONCLUSION -

La connaissance des solides à l'état réduit et en particulier de la phase spinelle a pu être affinée. Des formules développées ont été proposées pour deux catalyseurs (B et C) grâce aux résultats quantitatifs de thermogravimétrie et de S.P.X.. On a d'autre part montré que tous les résultats obtenus par ailleurs, soit par gravimétrie après différents traitements, soit par les autres techniques sont en accord avec les formules établies.

La répartition ionique dans les catalyseurs D et E n'a par contre pas été donnée dans le détail, faute de renseignements expérimentaux suffisants.

En ce qui concerne la nature exacte et la localisation de l'espèce H*, le problème reste posé, car du point de vue physico-chimique aucun élément ne permet de trancher entre l'hydrogène neutre ou chargé négativement. Seule la diffraction de neutrons pourrait peut être donner des éléments de réponse.

CHAPITRE IV

CORRELATION STRUCTURE - ACTIVITE

NATURE DU SITE ACTIF

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

IV.1. INTRODUCTION -

Le but de ce chapitre est d'établir un lien entre la structure des catalyseurs étudiée tout au long de ce mémoire et leur activité catalytique dans l'hydrogénation de diènes, en vue de proposer un mécanisme réactionnel et de répondre à deux questions :

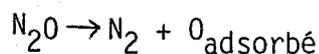
- Quel est le rôle du cuivre et sous quelle forme agit-il ?
- Comment l'espèce H* intervient-elle dans la réaction ?

Le cuivre se trouve dans les solides présent sous trois formes : Cu⁰, Cu⁺ et Cu²⁺. La détermination de l'aire métallique fournira des renseignements sur la contribution éventuelle du cuivre métallique à la réaction organique. La réponse aux autres questions fera intervenir différentes techniques dont le marquage au deutérium.

IV.2. AIRE METALLIQUE -

IV.2.1. Mode opératoire -

De façon générale, l'aire métallique d'un catalyseur de type cuivre supporté s'effectue par des techniques d'adsorption en particulier au moyen de N₂O qui se décompose sur le cuivre suivant la réaction :



L'oxygène ainsi formé n'atteindrait que la surface du cuivre. Osinga et coll.⁽²⁹⁾ avaient procédé à la décomposition de N₂O à température ambiante. Par la suite, Sholten et Konvalinka⁽³⁰⁾ ont trouvé que

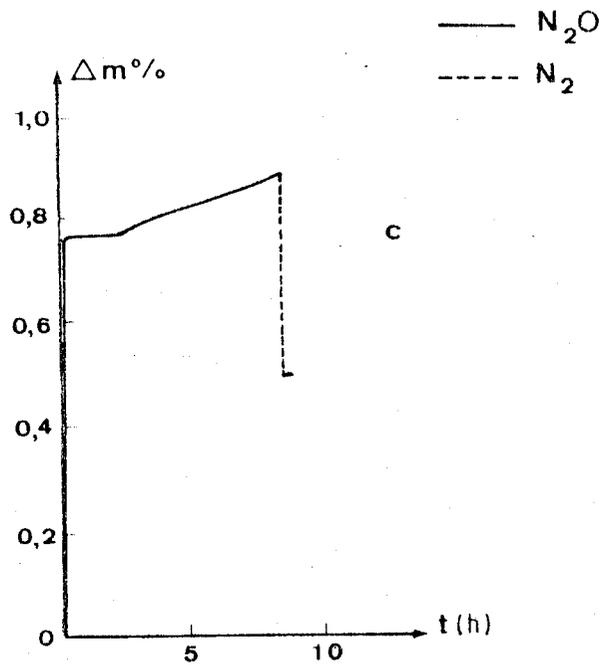
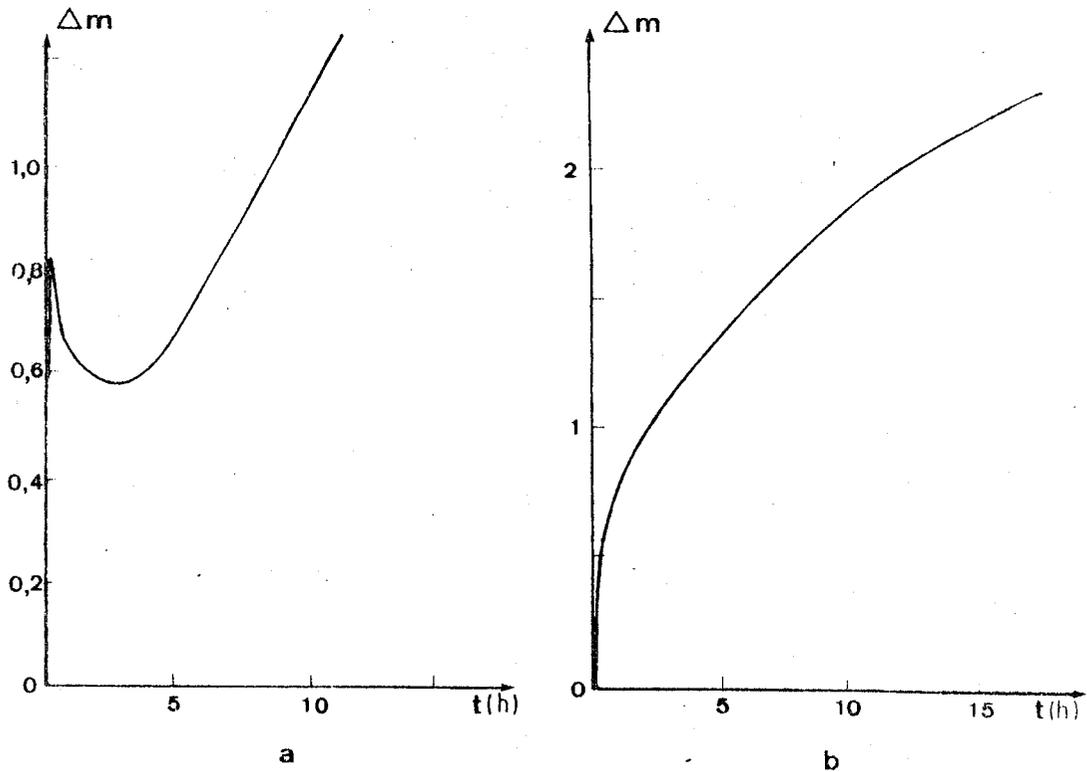


FIGURE 60 : Adsorption de N_2O sur un échantillon de rapport $Cu/Cr = 0,8$
a : $90^\circ C$, 200 torrs, Etat I
b : $90^\circ C$, 200 torrs, Etat V
c : $50^\circ C$, 200 torrs, Etat V



les conditions optimales, pour obtenir une adsorption en monocouche complète, consistaient à effectuer la décomposition de N_2O à $90^\circ C$ avec une pression partielle de 200 torrs. Nous avons tenté d'appliquer cette méthode à nos catalyseurs réduits, mais il s'avère que les phénomènes observés dans notre cas sont beaucoup trop complexes⁽³¹⁾ (fig. 60a). Il y a interférence avec l'adsorption sur les ions Cr^{3+} . Zecchina et coll.⁽³¹⁾ ont en effet montré qu'il existe deux types d'adsorption sur Cr_2O_3 α : réversible et irréversible, et que le degré d'hydroxylation des ions Cr^{3+} joue un rôle important. Lorsque le solide se trouve dans l'état V, l'allure de la courbe d'adsorption, bien que plus simple (fig. 60b), montre que l'oxydation dépasse le stade de la monocouche. Par contre, si l'adsorption est effectuée à $50^\circ C$, on observe un palier qui pourrait correspondre à la monocouche (fig. 60c). Nous n'avons pourtant pas utilisé cette méthode critiquable puisqu'elle ne nous donne pas d'information sur l'état réduit à $150^\circ C$ et qu'entre 150 et $300^\circ C$, il peut y avoir croissance des grains de cuivre.

A.A. Vasilevich et coll.⁽²⁴⁾ ont, eux, utilisé l'adsorption d'oxygène à basse température pour déterminer les aires métalliques d'échantillons de cuivre pur et supporté par un mélange des oxydes de Cr-Zn-Al. Ils ont défini trois domaines de températures :

- i De $-195^\circ C$ à $-136^\circ C$, l'oxygène est à la fois physisorbé et chimisorbé sur les grains de cuivre.
- ii De $-136^\circ C$ à $-122^\circ C$, seule la chimisorption intervient.
- iii Au-dessus de $-122^\circ C$ et jusqu'à la température ambiante, il y a chimisorption et oxydation partielle de l'intérieur des grains de cuivre.

La méthode utilisée par les auteurs n'est pas directement transposable à notre cas, puisqu'ils utilisent un appareil volumétrique dans lequel ils font le vide et introduisent ensuite de faibles pressions d'oxygène.

Nous avons, pour notre part, utilisé notre montage gravimétrique et l'hélium comme gaz porteur, connu pour sa bonne conductibilité thermique. Les pressions d'oxygène adoptées sont de l'ordre de 20 torrs. Les basses températures sont obtenues au moyen de bains réfrigérants : éthanol pur dont la température de solidification se situe entre -115 à

-120°C et azote liquide (-195°C). Comme la première température se situe un peu au-delà du domaine de chimisorption pure, nous avons procédé de la façon suivante :

- Le catalyseur dans l'état I est purgé à l'hélium à 150°C. Les tubes de balance sont ensuite plongés dans un bain d'azote liquide. Du point de vue gravimétrique, on obtient ainsi le niveau de référence.
- L'échantillon est alors parcouru par un courant d'oxygène dilué.
- Après obtention de l'équilibre, le courant d'oxygène est coupé, ce qui donne lieu à une désorption lente.
- La désorption complète de l'oxygène physisorbé est obtenue en plongeant rapidement les tubes laboratoire dans des bains d'éthanol solide. La comparaison des niveaux du palier ainsi obtenu et de référence conduit à la quantité d'oxygène chimisorbé.

Un essai à blanc mené sur un oxyde mixte non réduit montre qu'il n'y a aucune adsorption d'oxygène et permet aussi d'éliminer la contribution des ions Cr^{3+} .

IV.2.2. Résultats et discussion -

Les différents auteurs⁽²⁴⁻³⁰⁾ effectuent le calcul de l'aire métallique en considérant qu'un atome d'oxygène appartient à deux atomes de cuivre superficiels, ce qui a été confirmé récemment par Narita et coll.⁽³²⁾ dans une étude par la méthode S.P.X.. L'aire métallique S est donnée par la formule :

$$S_{Cu} = N_o \times 13,5 \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2\text{)}$$

où N_o est le nombre d'atomes d'oxygène adsorbé et $13,5 \cdot 10^{-20}$, l'aire (en m^2) occupée par deux atomes de cuivre. Connaissant le nombre d'atomes de cuivre par groupement formulaire et le rayon atomique du cuivre (1,28 Å), on peut calculer le volume occupé par l'ensemble du cuivre (V_{Cu}) et le diamètre moyen d'un grain de cuivre :

$$\bar{d}_{calc} = \frac{6 V_{Cu}}{0,74 S_{Cu}}$$

TABLEAU XXXVIII : DETERMINATION DE L'AIRES METALLIQUE A L'ETAT REDUIT

ECHANTILLON	Cu ⁰ (mmole/g)	H [*] (mmole/g)	N ₀ (mmole/g)	S _{Cu} (m ² /g)	\bar{d}_{calc} (Å)	N ₀ (mmole/g)	S _{Cu} (m ² /g)	d _{calc} (Å)	d _{exp}
B	2,4	0,72	0,406	33,0	31	0,046	3,7	278	≥ 200
C	2,9	0,77	0,454	36,9	34	0,067	5,5	226	200
D	> 3,0	0,48	0,268	21,8	> 59	0,028	2,3	> 560	200-600
E	1,6	0,35	0,220	17,9	38	0,045	3,6	188	-
					sans contribution de H [*]				
					avec contribution de H [*]				



Les résultats ainsi obtenus, résumés dans le tableau XXXVIII, sont ramenés à l'unité de masse de catalyseur à l'état réduit. Si l'on attribue la totalité de l'oxygène chimisorbé au cuivre, les aires métalliques calculées (20-40 m²/g) conduisent à des tailles de particules très petites (~30 Å) et en complet désaccord avec les observations microscopiques et la diffraction X. Ceci nous a amenés à considérer que l'espèce H* très mobile s'oxydait même à basse température. En tenant compte de sa contribution, on obtient cette fois des tailles de particules qui sont en bon accord avec l'expérience (d_{exp}). Pour l'échantillon D, seule une estimation a pu être faite et la taille des grains correspond plutôt à celle des agrégats vus par microscopie électronique.

On peut constater que les aires métalliques sont relativement faibles et par voie de conséquence, la plus grande partie de l'aire spécifique peut être attribuée à la phase spinelle (Tableau IXL), ce qui est également en accord avec les observations microscopiques.

TABLEAU IXL

ECHANTILLON REDUIT	AIRE SPECIFIQUE INITIALE (m ² /g)	AIRE METALLIQUE (m ² /g)	AIRE OXYDE (m ² /g)
B	64,4	3,7	60,7
C	77,2	5,5	71,7
D	77,0	2,3	74,7
E	21,4	3,6	17,8

IV.2.3. Exploitation des résultats sur le plan structural

Avant d'utiliser les résultats d'aires métalliques pour la compréhension du mécanisme catalytique, il faut revenir sur les échantillons D et E, pour lesquels nous ne possédons pas tous les renseignements structuraux requis.

Les échantillons D et E sont moins bien définis que les catalyseurs B et C. La contribution de l'oxydation du cuivre métal

$m(\text{Cu}^0)$ lors du passage de l'état I à l'état II en particulier, n'a pu être calculée du fait du manque de connaissance du taux d'ions Cu_B^+ dans les catalyseurs. On peut pourtant imaginer le calcul inverse, c'est-à-dire l'accès à la teneur en Cu_B^+ par la connaissance de $m(\text{Cu}^0)$. Pour cela, il faut connaître la contribution de la chimisorption dans l'oxydation des grains de cuivre à 20°C.

Pour les catalyseurs B et C, le rapport

$$\tau = \frac{\text{masse d'oxygène chimisorbé}}{m(\text{Cu}^0)}$$

a été calculé à partir des valeurs de N_0 du tableau XXXVIII et de la masse $m(\text{Cu}^0)$ d'oxygène déterminée au paragraphe III.6. Le tableau XL montre que les valeurs de τ pour ces solides sont voisines et du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale trouvée pour le cuivre seul obtenu par réduction de l'échantillon CuO de référence (fig. 38a), dont on connaît l'aire spécifique. La différence tient au fait que la détermination gravimétrique des faibles aires spécifiques est fortement entachée d'erreur et on obtient souvent un résultat par défaut⁽³⁴⁾.

TABLEAU XL

ECHANTILLON	CuO	B	C
τ	7,3	5,9	5,2

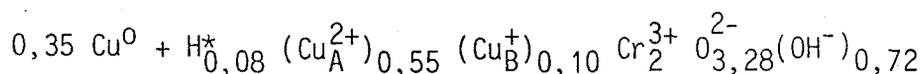
A partir de la valeur moyenne $\tau = 5,5$, le calcul de $m(\text{Cu}^0)$, $m(\text{Cu}_B^+)$ et de la teneur en ions Cu_B^+ pour une mole de composé, $n(\text{Cu}_B^+)$ a été effectué pour les échantillons D et E (Tableau XLI).

TABLEAU XLI

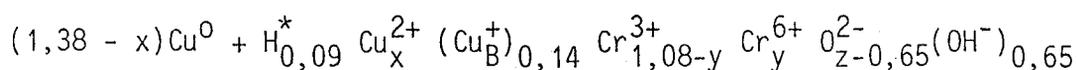
ECHANTILLON	N_0 mmole/g	$m(\text{Cu}^0)$ §	$m(\text{H}^*)$ §	$m_{\text{II}-\text{I}}$	$m(\text{Cu}_B^+)$	$n(\text{Cu}_B^+)$
D	0,028	0,25	0,38	1,15	0,52	0,14
E	0,045	0,40	0,28	0,91	0,23	0,07

§ $m(\text{Cu}^0)$ et $m(\text{H}^*)$ sont rapportées à l'état initial

La valeur de $n(\text{Cu}_B^+)$ trouvée pour le catalyseur E justifie l'inversion de 10% adoptée dans le chapitre précédent et souligne le fait que la majorité des ions Cu_B^{2+} du précurseur se sont réduits en ions Cu_B^+ , comme dans le cas de l'échantillon B. Compte-tenu de l'incertitude de mesure nous garderons la formulation antérieure :



Un fait important à noter est la faible valeur de $n(\text{Cu}_B^+)$ pour le catalyseur D dont la formule la plus précise peut s'écrire si l'ensemble du solide est homogène :



avec $0,25 < x < 0,8$ et $z = x + 1,5y + 2,01$

0,25 correspond à la teneur en Cu_A^{2+} dans le catalyseur B

0,8 correspond à la teneur en Cu^0 dans le catalyseur C

De toute cette étude, une conclusion s'impose : au regard des formules, c'est le catalyseur C ($\text{Cu}/\text{Cr} = 1$) qui possède la plus forte teneur d'ions Cu_B^+ .

IV.3. INFLUENCE DE CERTAINS PARAMETRES STRUCTURAUX SUR L'ACTIVITE (10-35-36) -

IV.3.1. Activité et sélectivité des catalyseurs -

Les activités des différents catalyseurs sont mesurées à l'aide d'un montage à deux microréacteurs montés en parallèle sur une même ligne de flux.

Les réactifs utilisés sont l'isoprène, le pentadiène 1-3 trans et le pentadiène 1-3 cis.

Parmi les quatre solides étudiés, le catalyseur C ($\text{Cu}/\text{Cr} = 1$) s'avère être le plus actif. Il servira de référence pour des études comparatives des différents catalyseurs, dont les activités d'hydrogénation et d'isomérisation seront données par la suite en valeur relative par rapport au solide C.

Une fois les solides réduits à 150°C sous courant d'hydrogène dilué, une température de 50°C suffit pour faire démarrer la réaction catalytique. Dans la période de mise en régime du catalyseur, deux états fournissent des résultats reproductibles : l'état initial et l'état stationnaire pour lesquels les rapports d'activité sont résumés dans les tableaux XLII et XLIII.

TABLEAU XLII : ACTIVITE A L'ETAT INITIAL ($A_{rel.}^{in}$)

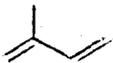
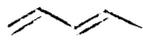
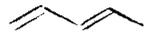
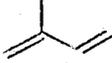
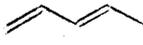
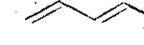
ECHANTILLON	 HYDROGENATION	 HYDROGENATION	 ISOMERISATION
C	1	1	1
B	1,00	0,91	1,04
D	0,71	0,57	1,50
E	0,38	0,41	1,81

TABLEAU XLIII : ACTIVITE A L'ETAT STATIONNAIRE ($A_{rel.}^{stat}$)

ECHANTILLON	 HYDROGENATION	 HYDROGENATION	 ISOMERISATION
C	1	1	1
B	0,50	0,49	1,04
D	0,67	0,60	1,50
E	0,11	0,13	0,76

Il ressort nettement que, si l'activité des catalyseurs B et C est comparable en hydrogénation à l'état initial, c'est au contraire l'échantillon C qui est le plus actif à l'état stationnaire. Par contre, les activités d'isomérisation ne sont pas modifiées pour les échantillons provenant de précurseurs traités initialement à 370°C.

Il faut de plus noter que la sélectivité d'hydrogénation en monoènes est pour tous les solides supérieure à 95%.

IV.3.2. Essais de corrélation entre l'activité et différents paramètres texturaux et structuraux -

Plusieurs facteurs pouvant intervenir dans le mécanisme catalytique ont été examinés systématiquement pour chacun des états des catalyseurs :

- l'aire métallique
- l'aire de l'oxyde résiduel
- la teneur en H*
- la teneur en ions Cu_A^{2+} , Cu_B^{2+} et Cu_B^+

I.V.3.2.1. Etat initial :

Parmi les paramètres précités, seule la teneur en H* fournit une relation satisfaisante selon laquelle l'activité est proportionnelle à la concentration en H* (fig. 61). Elle est par contre indépendante de l'aire métallique.

IV.3.2.2. Etat stationnaire :

La relation linéaire précédente n'est plus valable à cause de la modification de la concentration en H* superficielle par l'influence de la phase gaz. La corrélation de l'activité avec l'aire métallique ou la taille des grains n'est pas plus convaincante. Par contre, à l'exception du catalyseur C, on montre que l'activité est proportionnelle à l'aire de l'oxyde résiduel (fig. 62). Ceci suppose une certaine analogie de surface active pour les catalyseurs B, D et E. Or l'examen des formules montre que seule la teneur en ions Cu_B^+ est voisine pour ces solides, celle du catalyseur C étant nettement supérieure. L'étude de l'influence de la concentration en ions Cu_B^+ ramenée à l'unité de surface de l'oxyde sur l'activité a permis de mettre en évidence une remarquable linéarité entre ces deux grandeurs, compte-tenu des domaines d'erreurs correspondants (fig. 63).

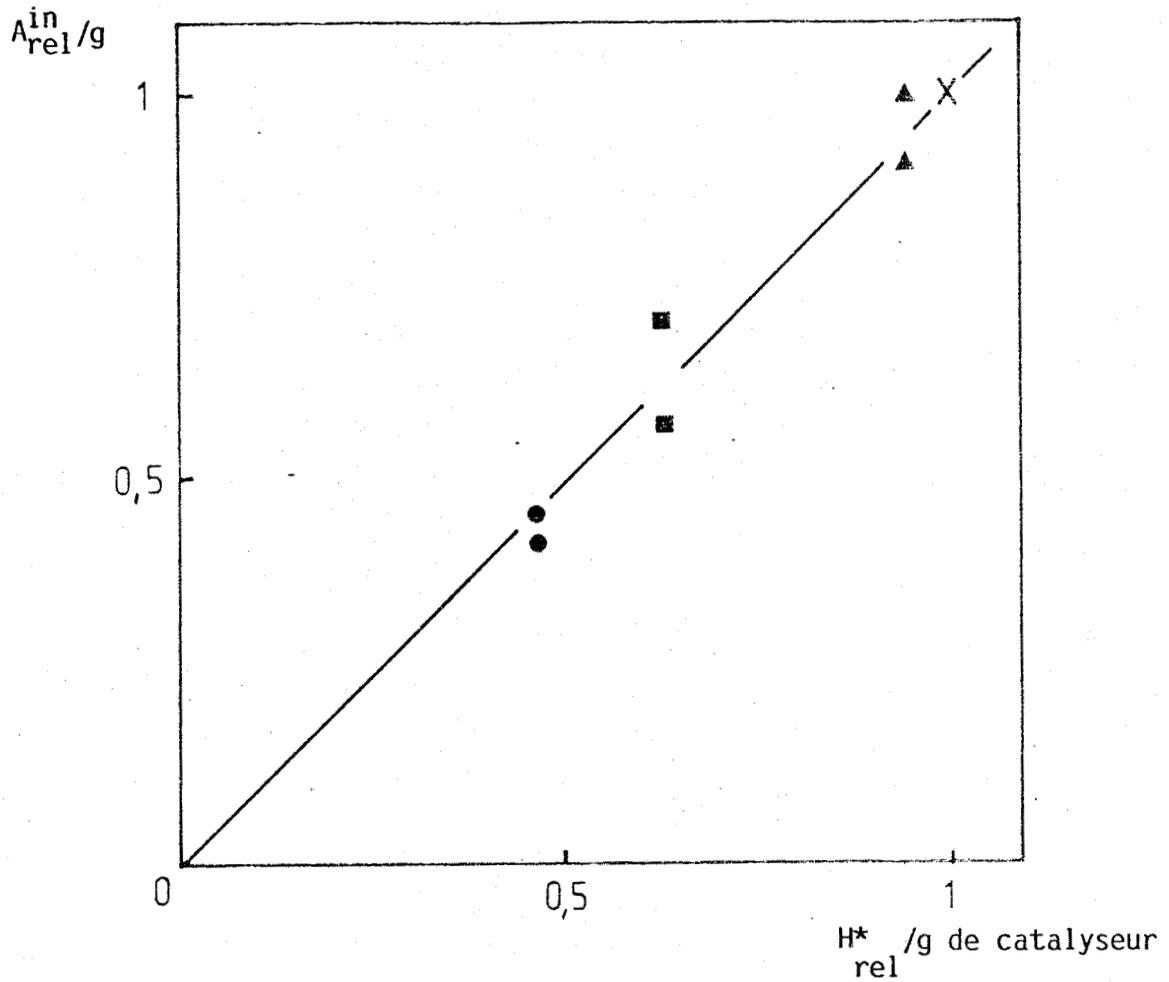


FIGURE 61 : Influence de la teneur en H^* sur l'activité initiale.

Pour les figures 61, 62, 63 les conventions sont les suivantes :

X C ▲ B ■ D ● E

Les activités indiquées sont rapportées à l'échantillon C et concernent l'hydrogénation de l'isoprène et du pentadiène 1-3 pour chacun des catalyseurs.

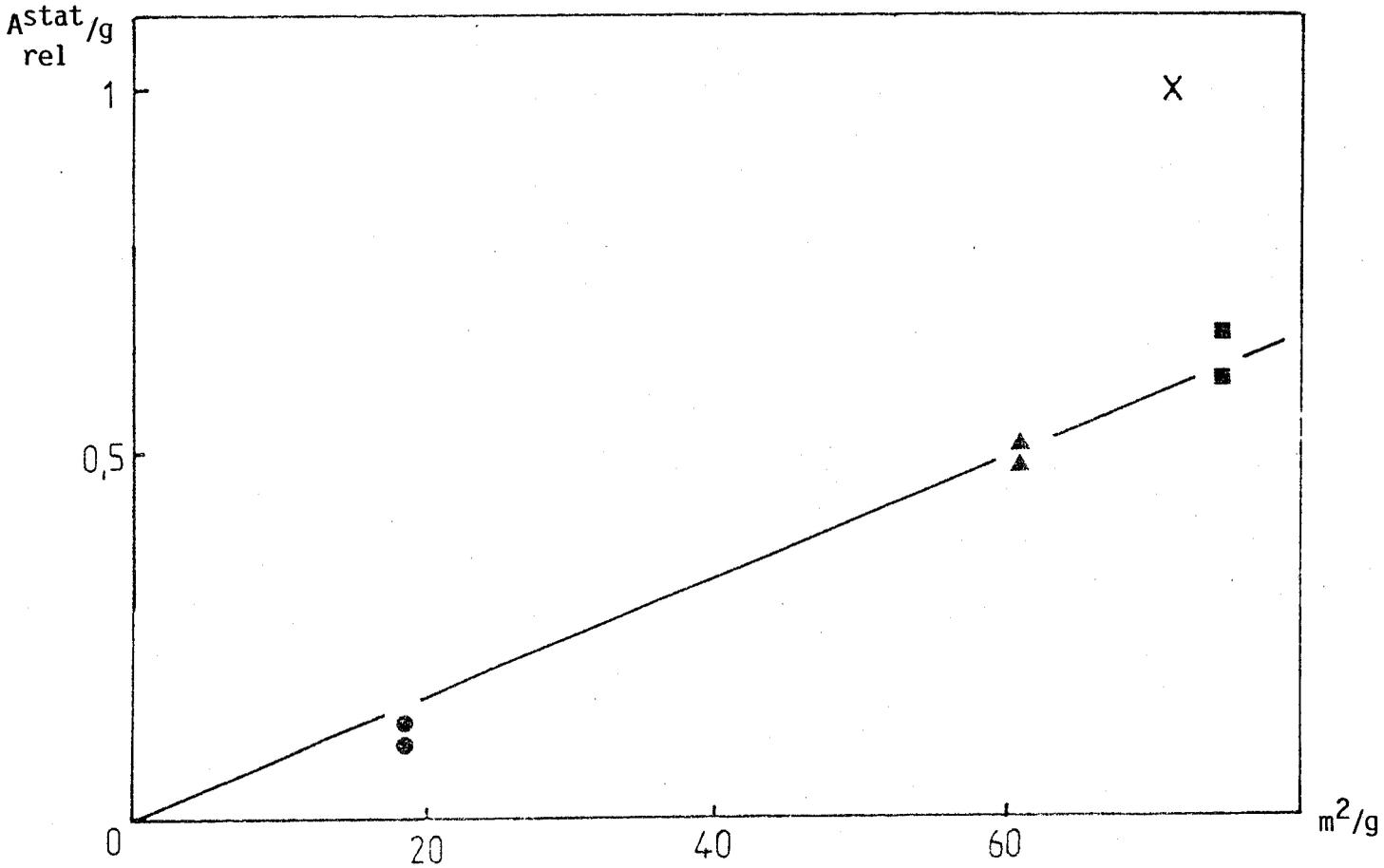


FIGURE 62 : Activité à l'état stationnaire en fonction de l'aire de l'oxyde résiduel

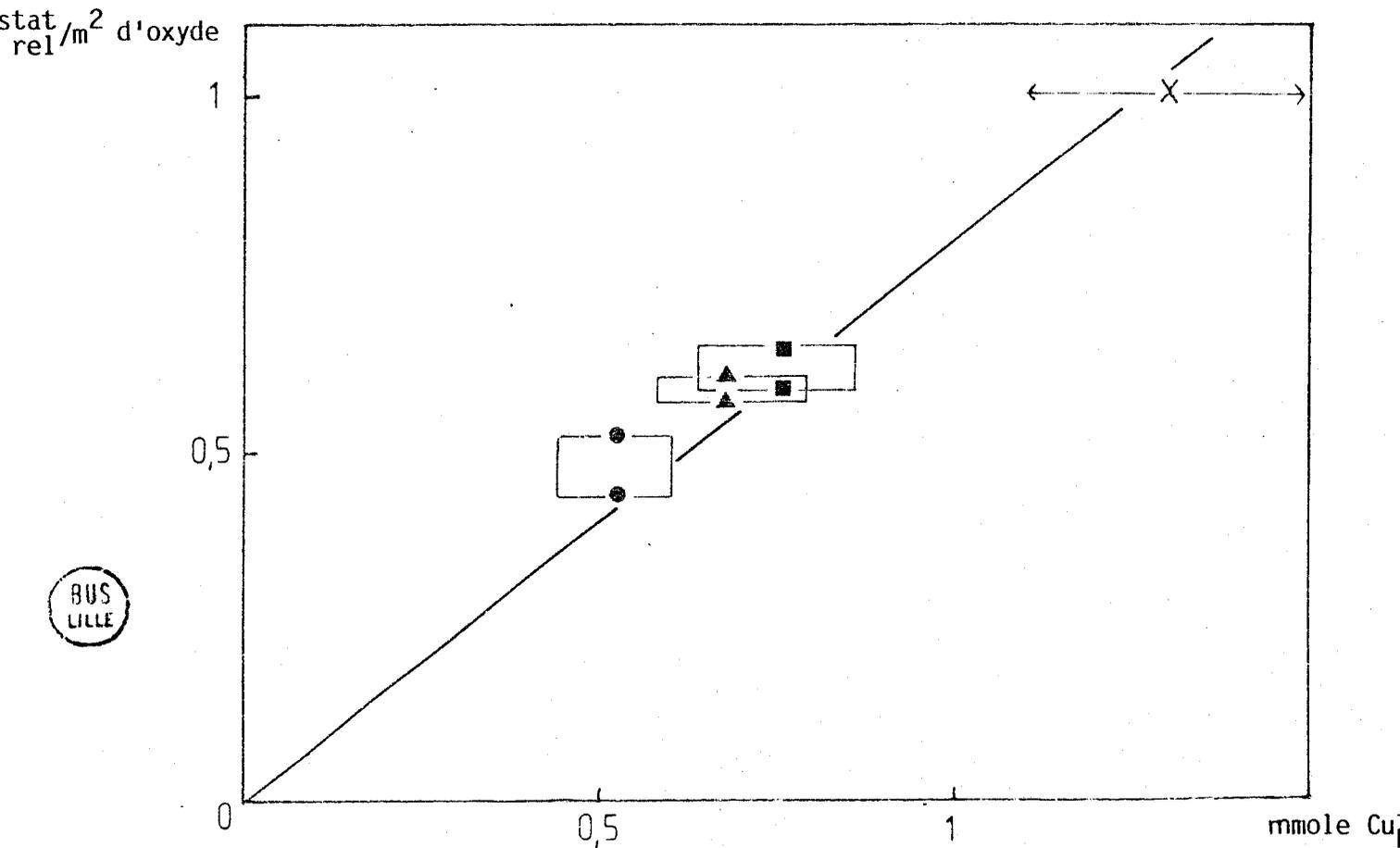


FIGURE 63 : Influence de la teneur en Cu_p^+ sur l'activité à l'état stationnaire

IV.3.2.3. Conclusion :

L'étude catalytique comparative des solides dans leurs états initial et stationnaire a permis d'établir de façon indéniable que l'activité était liée à la fois à l'espèce H^* et aux ions Cu^+ en environnement octaédrique.

IV.4. MECANISME DE LA REACTION D'HYDROGENATION(10-37-38) -

Plusieurs propriétés de l'espèce H^* ont pu être précisées, notamment par traçage au deutérium. Les précurseurs peuvent en effet être réduits sous atmosphère H_2 ou D_2 , et la réaction d'hydrogénation effectuée également sous l'une ou l'autre de ces atmosphères. Par ailleurs, on peut réaliser l'échange entre les espèces OH et OD en soumettant les catalyseurs préalablement dans l'état I à une atmosphère de D_2O et H_2O selon les cas. On dispose ainsi d'un nombre varié d'états faisant intervenir H^* , D^* , OH et OD grâce auxquels les points suivants ont pu être établis.

Les atomes H^* :

- peuvent être consommés par les diènes sans destruction des sites catalytiques,
- interviennent directement dans les réactions d'hydrogénation sélective, d'isomérisation cis-trans et d'échange des diènes,
- peuvent être échangés par la phase gaz et leur quantité dépend de cette dernière,
- s'échangent avec les atomes d'hydrogène des groupements hydroxyles,
- sont localisés dans la masse du catalyseur, ce qui induit un phénomène de diffusion entre la masse et la surface.

Par ailleurs, l'étude de la distribution du deutérium montre que la sélectivité de la réaction est orientée par des effets stériques et électroniques, et s'interprète par des intermédiaires réactionnels du type carbanion π allylique⁽¹⁰⁾ qui requièrent nécessairement la présence d'un hydrure. Ceci suppose donc que l'hydrogène moléculaire intervient dans le mécanisme, suivant une coupure hétérolytique, et que le site actif est un hydrure de cuivre stabilisé en site octaédrique.

L'ensemble du mécanisme réactionnel s'interprète suivant un modèle analogue à celui proposé par Siegel pour des réactions d'hydrogénation et d'échange d'alcènes sur des oxydes de chrome et de cobalt⁽³⁹⁾.

La détermination de la nature de l'espèce H^* entraîne une légère modification dans les formules proposées dans le chapitre précédent, en ce sens que la moitié de la quantité globale notée H^* se trouve sous forme d'hydrure H^{*-} , tandis que le reste est globalisé dans les groupes hydroxyles. Ceci n'apporte que peu de changement sur le taux d'ions OH^- dont la variation reste inférieure à l'incertitude commise sur les coefficients stoechiométriques correspondants et ne modifie en rien la répartition ionique des cations.

IV.5. CONCLUSION -

La contribution du cuivre métallique à l'activité des catalyseurs a pu être étudiée grâce à la mise en oeuvre d'une technique d'adsorption d'oxygène à basse température en vue de déterminer l'aire métallique. La connaissance de celle-ci a par ailleurs permis de calculer la proportion d'ions Cu_B^+ dans les échantillons D ($Cu/Cr = 1,5$; $T_D = 370^\circ C$) et E ($Cu/Cr = 0,5$; $T_D = 500^\circ C$) et par là même d'établir que la concentration en ions Cu_B^+ était maximale pour le rapport $Cu/Cr = 1$.

L'étude comparative des différents catalyseurs montre que leur activité, vis-à-vis de l'hydrogénation de diènes conjugués, ne dépend pas du cuivre métallique, mais est directement liée aux espèces H^* et Cu_B^+ .

La nature du site actif a pu être définie avec plus de précision, grâce à la technique de marquage au deutérium, comme étant un hydrure de cuivre.

CONCLUSION DE LA DEUXIEME PARTIE

--0000000--

Les oxydes définis dans la première partie ne sont pas directement utilisables pour l'hydrogénation de diènes. Il est nécessaire de les activer par un traitement sous atmosphère d'hydrogène dilué.

L'étude des solides à l'état réduit a permis d'établir les points suivants :

- i le degré de réduction est le même dans l'intervalle de température 120-210°C.
- ii une partie de l'hydrogène reste fixée sur les catalyseurs sous deux formes : une espèce particulière H^* très mobile et les ions moléculaires OH^- .
- iii les catalyseurs sont biphasiques et constitués de cuivre métallique sur support spinelle cubique, quel que soit le rapport atomique Cu/Cr du domaine étudié (la valeur Cu/Cr = 0,5 y comprise). Le support est stabilisé par les ions OH^- .
- iv les spinelles à l'état réduit possèdent le même paramètre cristallin que les précurseurs oxydes cubiques, mais la répartition ionique y est profondément modifiée. Une grande partie des ions Cu_A^{2+} du précurseur ont migré vers la surface pour former des grains de cuivre, et les ions Cr^{3+} sont en majorité en site B. Jusqu'à la valeur Cu/Cr ≈ 1 , le spinelle à l'état réduit contient la même quantité d'ions cuivre en site octaédrique que le précurseur, mais la particularité de la phase réside en l'équilibre entre les ions Cu_B^{2+} et Cu_B^+ . Il faut insister sur le fait que c'est le catalyseur de rapport Cu/Cr = 1 qui compte la plus forte teneur en ions Cu_B^+ . Au-delà, le mode de réduction est différent car on tend probablement vers la limite de stabilité de la phase oxyde initiale.

Des formules ont également été proposées pour l'état réduit.

L'étude catalytique a montré que tous les solides possèdent une grande sélectivité (>91%) et que l'activité d'hydrogénation ne dépend pas du cuivre métallique, mais est directement proportionnelle aux concentrations des espèces H^* et Cu_B^+ . Il a pu être établi par ailleurs

que le site actif est un hydrure de cuivre en site octaédrique.

A la lumière de ces résultats, certains points de la littérature peuvent maintenant être expliqués, notamment :

- le maximum d'activité pour les solides de rapport Cu/Cr \approx 1 d'Adkins⁽¹¹⁾,
- la facilité qu'ont les solides à retenir l'hydrogène, relevée également par Adkins⁽¹¹⁾,
- le comportement particulier du "chromite de cuivre" vis-à-vis de l'hydrogène comparé aux catalyseurs Ni, Pt ou Rh supportés, signalé par Koritala⁽⁴⁰⁾,
- l'intervention des ions Cu^+ dans le site actif sous forme de " $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ " différent de $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ cristallisé, préconisée par Johansson⁽¹⁾.

Il faut évidemment être prudent dans l'extension de notre modèle à tous les cas d'hydrogénation de polyènes, car les conditions industrielles dans lesquelles les catalyseurs sont employés sont différentes, notamment au niveau de la pression d'hydrogène et il est possible que les états soient autres.

On peut également noter que Boreskov⁽⁶⁾ préconise l'intervention de l'ion Cu^+ d'un chromite de cuivre stoechiométrique réduit, dans le mécanisme de conversion de CO. Le rôle de l'environnement y est également mentionné.

La plupart des catalyseurs industriels comportent un troisième cation. Son rôle est probablement de favoriser l'inversion et en particulier d'augmenter et de stabiliser la quantité d'ions Cu^{2+} en site octaédrique dans le précurseur, et par là même d'augmenter la concentration en hydrure de cuivre en environnement octaédrique à l'état réduit. Ceci permettrait d'interpréter les résultats de F.M. Capece et coll.⁽⁴¹⁾ concernant le système Cu-Cr-Mn-O dont la réduction fait apparaître une plus grande stabilité de l'espèce Cu^+ que dans le cas des oxydes mixtes exempts de manganèse.

Du point de vue structural, l'alumine γ est voisine de $\text{Cr}_2\text{O}_3\gamma$ et les catalyseurs cuivre supporté par $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ sont également actifs en hydrogénation sélective. A la surface du support, Friedman et Freeman⁽⁴²⁾

ont également mis en évidence la présence d'un aluminat de cuivre et ont montré que le cuivre s'y répartissait dans les deux types de sites. Il ne paraît donc pas impensable que le site actif soit le même que dans nos solides, d'autant que Teichner et coll.⁽³⁻⁴⁾ attribuent l'activité d'hydrogénation de catalyseurs cuivre supporté à des "atomes de cuivre en contact avec le support".

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE

- (1) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN, J.A.O.C.S. **56**, 974 (1979).
- (2) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN, J.A.O.C.S. **56**, 987 (1979).
- (3) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Ch. F. I. **285** (1978).
- (4) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER, J. Coll. I. Sc. **71**, 451 (1979).
- (5) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V.V. POPOVSKII, V.A. CHIGRINA et L.S. EGOROVA, Kin. Catal. **12**, 140 (1971).
- (6) G.K. BORESKOV, T.M. YUR'EVA, V.A. CHIGRINA et A.A. DAVYDOV, Kin. Catal. **19**, 915 (1978).
- (7) S.P.S. ANDREW et W. WYRWAS, Chemik. **23**, 35 (1970).
- (8) I.B. PERI, J. Phys. Chem. **69**, 220 (1965).
- (9) O. YU. PRUDNIKOVA, O.V. MAKAROVA et T.M. YUR'EVA, React. Kin. Catal. Lett. **14**, 413 (1980).
- (10) M. DAAGE, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.
- (11) H. ADKINS, E.E. BURGOYNE et H.J. SCHNEIDER, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2626 (1950).
- (12) E.E. RACHKOVSKII et G.K. BORESKOV, Kin. Catal. **11**, 1249 (1970).
- (13) V.V. GRIGOR'EV, G.A. DANTSIG, V.S. SOBOL'EVSKII et N.F. VORONTJOVA, Kin. Catal. **19**, 1352 (1978).
- (14) C.F. AISSI, M. DAAGE, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, J.B. NAGY et E.G. DEROUANE, J. Catal. **76**, 231 (1982).
- (15) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P. BONNELLE, Appl. Catal. **3**, 187 (1982).

- (16) C.F. AISSI, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.
- (17) J.A. IBERS, C.N. HOLM et C.R. ADAMS, Phys. Rev. **121**, 1620 (1961).
- (18) A. D'HUYSSER, A. LUCHETTI, G. WROBEL et J.P. BONNELLE, J. Micr. Spectr. Electr. **2**, 609 (1977).
- (19) R.D. WALDRON, Phys. Rev. **99**, 1727 (1955).
- (20) S. HAFNER, Z. Krist. **115**, 331 (1961).
- (21) W.B. WHITE et B.A. DE ANGELIS, Spectrochimie Act. **23A**, 985 (1967).
- (22) P. TARTE et J. PREUDHOMME, Acta Cryst. **16**, 227 (1963).
- (23) J. PREUDHOMME, Thèse Liège 1970.
- (24) A.A. VASILEVICH, G.P. SHPIRO, A.M. ALEKSEEV, T.A. SEMENOVA, M.I. MARKINA, T.A. VASIL'EVA et O.G. BUDKINA, Kin. Catal. **16**, 1571 (1975).
- (25) R.J. MIKLASZEWSKI, Magnetism in spinels, garnets and perovskites, R.S. WADAS, Dom. Slowa. Polskiego. 1974.
- (26) J. ARSENE, Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen 1979.
- (27) A. D'HUYSSER, G. WROBEL et J.P. BONNELLE, Nouv. J. Chim., **6**, 437 (1982).
- (28) J. DEREN, J. HABER, A. PODGORECKA et J. BURZY, J. Catal. **2**, 161 (1963).
- (29) Th.J. OSINGA, B.G. LINSEN et W.P. VANBEEK, J. Catal. **7**, 277 (1967).
- (30) J.J.F. SCHOLTEN, J.A. KONVALINKA, Trans. Far. Soc. **65**, 2465 (1969).
- (31) P. WALTER, Thèse Lille 1977.
- (32) A. ZECCHINA, L. CERRUTI et E. BORELLO, J. Catal. **25**, 55 (1972).
- (33) K. NARITA, N. TAKEZAWA, H. KOBAYASHI et I. TOYOSHIMA, React. Kinet. Catal. Lett. **19**, 91 (1982).
- (34) L. PONSOLLE, F.X. DELOYE et L.R. LE COUSTOMER, J. Microsc. Spectr. Electr. **2**, 11a (1977).
- (35) R. BECCHARA, D.E.A. Lille 1982.

- (36) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE, Surface Properties and Catalysis by non-metals, NATO ASI Lille 1982.
- (37) L. JALOWIECKI, D.E.A. Lille 1982.
- (38) L. JALOWIECKI, M. DAAGE et J.P. BONNELLE, Surface Properties and Catalysis by non-metals, NATO ASI Lille 1982.
- (39) S. SIEGEL, J. Catal. **30**, 139 (1973).
- (40) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON, J.A.O.C.S. **50**, 310 (1973).
- (41) F.M. CAPECE, V. DICASTRO, C. FURLANI, G. MATTOGNO, C. FRAGALE, M. GARGANO et M. ROSSI, J. Electr. Spectr. **27**, 119 (1982).
- (42) R.M. FRIEDMAN et J.J. FREEMAN, J. Catal. **55**, 10 (1978)

--00000000--

CONCLUSION GENERALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Ce travail a permis de montrer, dans le cadre du "chromite de cuivre", l'énorme importance des conditions de préparation sur les propriétés des catalyseurs.

Une phase spinelle cubique lacunaire de paramètre cristallin proche de celui de $\text{Cr}_2\text{O}_3 \gamma$ a été mise en évidence. La répartition ionique à l'intérieur de la phase est fixée par les conditions de préparation.

Le site actif en hydrogénation sélective de diènes a été identifié à un hydrure cuivreux en environnement octaédrique qui provient d'ions Cu^{2+} préalablement en site octaédrique dans le précurseur.

L'introduction d'autres cations dans le système a pour but de stabiliser la phase active probablement en favorisant une inversion stable dans le précurseur oxyde.

Par ailleurs, la présence du même site actif dans d'autres systèmes tels le cuivre sur alumine peut être envisagée mais reste à démontrer.

--0000000--

ANNEXE

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES OXYDES MIXTES

Les réactifs utilisés sont tous de grade R.P. pour analyses. La précipitation des hydroxydes est effectuée à l'aide d'un pHmètre Tacussel Minisis, relié à une électrode double Ingold 2293 à l'Argenthal qui supporte des températures allant jusqu'à 90°C. L'appareillage a été étalonné avec des solutions tampons Titrisol Merck de pH 7 et pH 3.

STRUCTURE ET TEXTURE

Trois techniques ont été essentiellement mises en oeuvre :

- La diffraction X pour laquelle deux types d'installation ont été utilisées. Le diffractomètre Philips PW 1008 équipé d'une anticathode de chrome fournit les résultats d'analyses systématiques. Les analyses plus fines ont été obtenues grâce à un diffractomètre Philips muni d'une anticathode de cuivre, d'une tête goniométrique et d'une chambre permettant l'enregistrement de diagrammes sous flux gazeux à température variable*.
- La microscopie et la diffraction électroniques ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique JEOL JEM 7.
- La physisorption à la température de l'azote liquide est réalisée par méthode gravimétrique avec une balance Sartorius 4102. Les mesures d'aires spécifiques sont effectuées dans la plupart des cas par adsorption d'argon (méthode B.E.T.). Pour les mesures de porosité, l'azote a été utilisé. Le montage est également conçu pour traiter les échantillons en atmosphère contrôlée avant la détermination des aires spécifiques ou des porosités.

* Ces dernières analyses ont été faites au laboratoire de Chimie Minérale, Université P. et M. Curie, Paris VI.

SPECTROSCOPIE

- Spectroscopie infra-rouge -

Les spectres d'absorption I.R. proviennent de deux appareils différents : Perkin Elmer 457 et Beckman I.R. 12 plus précis.

- Spectroscopie de réflectance diffuse -

Les analyses correspondantes ont été effectuées par J. ARSENE du laboratoire de M. LENGLET* sur un appareil Beckman Acta IV muni d'une sphère d'intégration.

Pour ces deux dernières techniques, l'échantillonnage est constitué de pastilles de poudre à analyser et de KBr dans les proportions d'environ 1 mg pour 100 mg.

- Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) -

L'étude S.P.X. a été faite par A. D'HUYSSER au moyen de l'appareil A.E.I. ES 200 B équipé d'une anticathode au magnésium. Les spectres obtenus sont traités par ordinateur afin de résoudre les raies en leurs composantes, par référence à des composés connus.

Les solides peuvent être également traités en atmosphère contrôlée à différentes températures avant analyse. Dans ce cas, les traitements sont réalisés dans un four à l'extérieur du spectromètre et le passage de l'échantillon dans celui-ci s'effectue par l'intermédiaire d'une boîte à gants parcourue par un courant d'azote.

ETUDE SOUS FLUX GAZEUX

L'intérêt de connaître les différents solides dans des conditions catalytiques ou proches de celles de la catalyse est évident. Trois types d'études ont été menées dans ce sens :

- La thermogravimétrie -

Le montage utilisé est représenté sur la figure I. Il comporte un système d'introduction et de purification des gaz employés purs ou dilués, et d'une partie mesures qui comprend une balance Sartorius type 4102. Le montage est symétrique au niveau de la balance. Les gaz utilisés

* Laboratoire de Chimie Minérale I.N.S.C.I.R., Mont-Saint-Aignan.

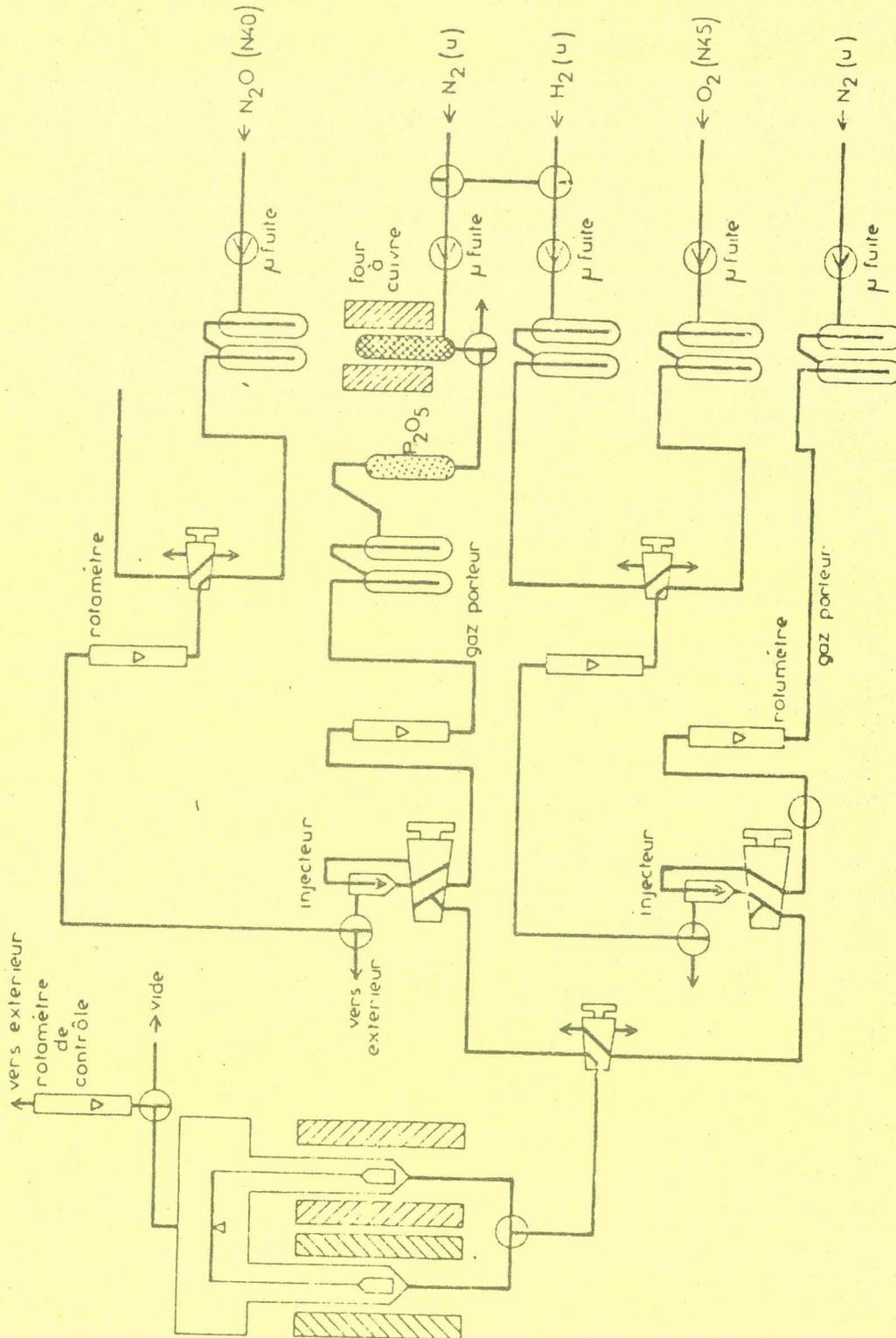


FIGURE I : Thermogravimétrie - Montage expérimental

sont extrêmement purs : grade N45 pour l'oxygène de l'Air Liquide et qualité U pour l'hydrogène et l'azote. La purification de l'azote de toute trace d'oxygène s'impose dans le cas présent et nécessite l'utilisation d'un four à cuivre du moins sur la ligne où passe l'hydrogène. Tous les gaz sont par ailleurs desséchés par passage sur des pièges à -80°C .

La masse d'échantillon généralement mise en jeu est de l'ordre de 100 mg.

Accessoirement, quelques mesures d'analyse thermique différentielle ont été réalisées sur un appareil Linseis.

- Mesures de susceptibilité magnétique -

Elles sont effectuées par la méthode de Faraday à l'aide d'une balance Sartorius 4434 sur une masse d'échantillon d'environ 60 mg.

Le système d'introduction des gaz est strictement analogue au précédent et le montage est également symétrique au niveau de la balance. Les nacelles et les fils de suspension tout en matériaux amagnétiques (quartz et tungstène).

Les tubes de laboratoire sont en quartz et sont munis au niveau des échantillons de mesure et de référence, d'ergots disposés de façon à bobiner un fil de chauffage (nickel-chrome) selon les génératrices du cylindre (fig. II). Ceci a pour effet d'annuler les effets de champ magnétique du côté mesure. Un tube capillaire permet d'introduire le mélange gazeux au fond du tube et un passage pour amener l'extrémité d'un thermocouple chromel-constantan au niveau de l'échantillon est prévu. L'ensemble est placé dans un Dewar de forme adaptée à l'entrefer d'un électro-aimant Baudouin de 40 mm de diamètre.

Les mesures à basse température sont effectuées à l'aide de mélanges réfrigérants : acétone-carboglace et azote liquide.

La susceptibilité magnétique est donnée par la formule :

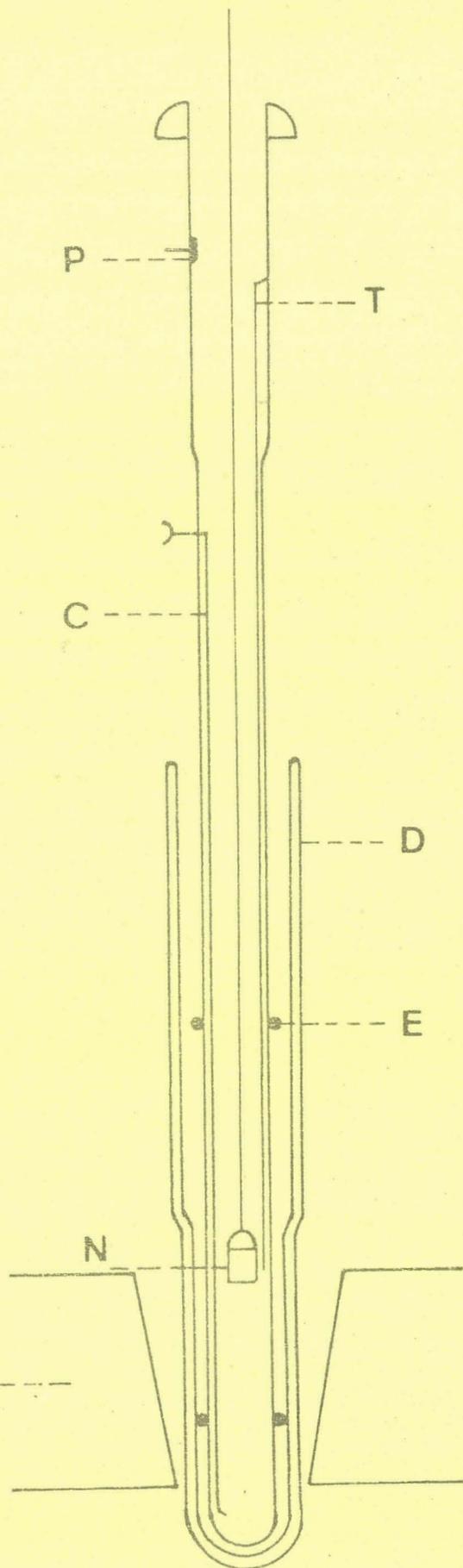
$$F = m H \frac{\partial H}{\partial X}$$

F : force mesurée en présence d'un champ magnétique H

m : masse d'échantillon

$\frac{\partial H}{\partial X}$: gradient de champ selon l'axe du tube

FIGURE II : Susceptibilité magnétique
Tube laboratoire



- P Plaque de Platine pour mise à la masse
- T Thermocouple chromel-constantan
- C Capillaire
- E Ergots
- N Nacelle
- D Dewar
- PEA Pièces polaires de l'électro-aimant



$H \frac{\partial H}{\partial X}$ est considéré comme constant pour le volume d'échantillon mis en jeu. Ce paramètre fait intervenir la puissance de l'aimant et les propriétés géométriques des pièces polaires.

L'étalonnage de l'appareillage a été effectué au moyen du sel de Mohr $FeSO_4, (NH_4)_2SO_4, 6 H_2O$ et de son homologue $NiSO_4, (NH_4)_2 SO_4, 6 H_2O$ dont les susceptibilités massiques sont :

$$g = \frac{9500 \cdot 10^{-6}}{T + 1} \text{ (cgs) pour le sel de Mohr}$$

$$g = \left(\frac{3174}{T + 2,5} - 0,3 \right) 10^{-6} \text{ (cgs) pour le sel de Nickel}$$

Les corrections de diamagnétisme dues au montage ont été prises en compte pour chaque manipulation.

- Mesures R.M.N. large bande -

L'analyse de l'hydrogène dans les solides a été effectuée par F. AISSI à température ambiante sur le spectromètre Varian V 4502 équipé d'un pont 4210 A. Les signaux du proton ont été observés dans la majorité des cas à 8 MHz et parfois à 16 MHz. La puissance radiofréquence est réglée à sa plus forte valeur avant que la saturation des signaux soit atteinte, et la fréquence de modulation est de 40 Hz.

Avant l'analyse, les solides sont traités selon le même processus que celui adopté en gravimétrie, dans un réacteur horizontal équipé d'un tube R.M.N. et d'un tube R.P.E..

- Réaction catalytique -

Les réactions d'hydrogénation des diènes sont faites à pression constante d'hydrocarbure en microréacteurs à impulsion. L'appareillage utilisé ici est destiné à la comparaison de deux catalyseurs ; après un train de purification des réactifs commun, le montage se divise en deux branches comportant chacun un microréacteur muni d'un verre fritté, d'un septum et d'un système de pièges destinés à condenser les produits de réaction (fig. III).

Un catharomètre placé avant les lits catalytiques permet de suivre le passage de l'hydrocarbure. L'analyse des produits se fait à tempé-

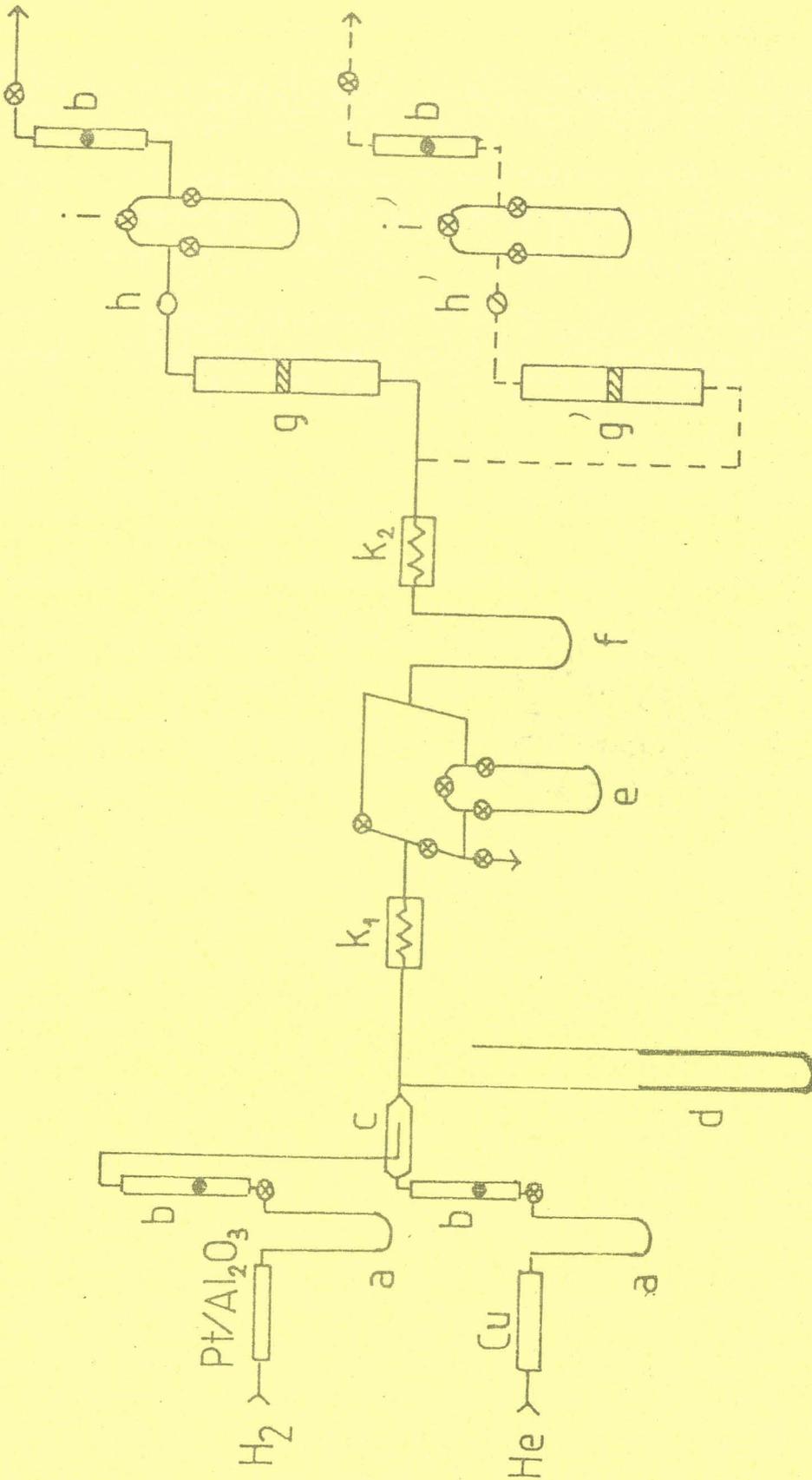


FIGURE III : Montage catalytique

- a Piège à -80°C
- b Débitmètres
- c Injecteur
- d Manomètre
- k_1 Catharomètre de référence
- k_2 Catharomètre de mesure

- e Piège d'injection
- f Piège à distillation
- g et g' Microréacteurs à impulsion
- h et h' Septum
- i et i' Pièges de récupération des produits
- ⊗ Vanne ou robinet rotatif



009 125 493

-A8-

rature ambiante par chromatographie à l'aide d'une colonne DMS (20% sur "firebrick") de diamètre 1/8", de longueur 10m.

Les conditions expérimentales adoptées sont les suivantes :

- Pression d'hydrocarbure : 20 torrs
- Pression d'hydrogène : 760 torrs
- Débit d'hydrogène : environ 4 l/h
- Température d'hydrogénation : 40°C
- Masse de catalyseur : 70 mg.

--0000000--

