

50376
1984
80

50376
1984
80

N° d'ordre : 1145

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

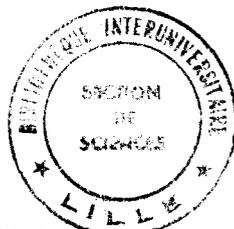
DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

Mention Spectrochimie

par

Louise JALOWIECKI

Maître ès Sciences



CONDITIONS D'EXISTENCE ET PROPRIETES D'UN RESERVOIR D'HYDROGENE DANS DES CATALYSEURS A BASE DE CUIVRE

Soutenue le 7 mars 1984 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	J.P.	BONNELLE	Président
		M.	DAAGE	Rapporteur
	Mme	D.	DELAFOSSE	Examineur
	MM.	A.	FRENNET	Examineur
		C.	FORQUY	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 FERIET, 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. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
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. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
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. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
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. 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. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
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. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
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. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
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
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 MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
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. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
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
M. WARTEL Michel
M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie infrarouge et Raman
Chimie inorganique
Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A ma Mère.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, E.R.A. C.N.R.S. n° 458, de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur J.P. BONNELLE pour m'avoir permis de participer à un travail de recherche au sein de l'équipe sympathique et dynamique dont il est le Directeur. Je lui suis reconnaissante des conseils avisés et des critiques judicieuses qu'il m'a prodigués dans l'élaboration de ce travail.

Je suis très honorée de la présence, dans ce Jury, de Madame D. DELAFOSSE, Maître de Recherches au C.N.R.S., Université de PARIS VI. Je la remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Monsieur A. FRENNET, Maître de Recherches au F.N.R.S., Université Libre de BRUXELLES (Belgique), a bien voulu se joindre au Jury ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie également Monsieur C. FORQUY, Ingénieur de Recherches, Société ELF à LACQ, de participer au Jury de cette thèse.

Un merci particulier à Monsieur M. DAAGE, Chargé de Recherches C.N.R.S. ; sans sa disponibilité et sa grande compétence, le rapide aboutissement de ce travail n'aurait pu être possible.

Je suis très reconnaissante à Madame G. WROBEL pour l'aide importante et les conseils qu'elle m'a apportés au cours de cette étude. Je la remercie également de la sympathie constante qu'elle m'a témoignée.

Je remercie particulièrement Madame C. GUELTON pour la contribution qu'elle a apportée à ce travail, en préparant et caractérisant les catalyseurs.

Les réalisations mécaniques et électroniques ont été effectuées par Messieurs M. CLEMENT, D. CLAEYS et J.C. MARCHAL ; les travaux photographiques par Monsieur P. VANDERHEYDEN ; les réalisations de verrerie par Monsieur G. MAILLE et les analyses, par Spectrométrie de Masse, par Monsieur G. RICART. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Enfin, un grand merci à Mesdames N. STRATMAINS, C. DESBONNET et L. SAINLEGER pour leur contribution sympathique et efficace dans la préparation matérielle de ce mémoire.

Tous mes camarades de laboratoire, et je n'en citerai plus car il faudrait les nommer tous, m'ont apporté, d'une manière ou d'une autre, que ce soit scientifique ou morale, leur soutien et leurs conseils. Je les en remercie profondément.

"Les progrès de la science obéissent à la loi de la répulsion : pour faire un pas en avant, il faut commencer par renverser la domination de l'erreur et des fausses théories."

Boris PASTERNAK

1890-1960

INTRODUCTION GENERALE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

Les catalyseurs à base de cuivre ont été largement utilisés industriellement depuis qu'ils ont été reconnus comme étant les plus appropriés pour hydrogéner sélectivement les substrats polyinsaturés⁽¹⁻⁶⁾.

Les "chromites de cuivre" ont également été très étudiés comme catalyseurs d'oxydation pour la combustion de CO et d'hydrocarbures, tels C_2H_4 ou C_3H_8 ⁽⁷⁻¹¹⁾, dans le cadre de la conversion de CO⁽¹²⁻¹⁸⁾ et pour la synthèse du méthanol^(19,20).

Une série de solides à base de cuivre, chrome et oxygène, préparés par coprécipitation, a fait l'objet d'une étude systématique au laboratoire. G. WROBEL a montré que la structure des oxydes mixtes, obtenus après calcination, dépend de différents paramètres, notamment le rapport atomique Cu/Cr et la température de décomposition⁽²¹⁾.

Une étude physico-chimique approfondie de ces oxydes, effectuée par G. WROBEL et A. D'HUYSSER, a permis d'établir que, dans la limite 0,5 à 1,7 du rapport Cu/Cr, les solides sont homogènes et constitués d'une phase spinelle partiellement inverse dont la distribution ionique varie progressivement⁽²²⁾.

A l'état réduit, les systèmes deviennent biphasiques. Ils contiennent alors du cuivre métallique et une phase oxyde résiduelle qui conserve la structure spinelle. Ses caractéristiques essentielles sont les suivantes, :

- Présence d'ions OH^- qui stabilisent la structure.
- Existence de lacunes cationiques et anioniques.
- Présence d'ions Cu^+ en sites octaédriques : Cu^+_{O} .
- Existence d'une espèce hydrogène particulière notée H^* différente de celle de l'hydrogène des groupements OH, mise en évidence par C.F. AISSI⁽²³⁾.

Parmi les différents catalyseurs, le solide de rapport Cu/Cr = 1 s'est révélé être le plus actif en hydrogénation "sélective" de diènes⁽²⁴⁾.

Par ailleurs, l'utilisation de la méthode de traçage au deutérium a permis à M. DAAGE de proposer un mécanisme d'hydrogénation sur ce solide^(25,24b).

De l'ensemble de ces résultats il en a été déduit que le site catalytique est constitué de l'ion Cu^+ en site octaédrique et de l'espèce H^* sous forme d'hydrure : Cu_O^+ , H^- ⁽²⁵⁾.

Dans ce travail nous nous sommes particulièrement intéressés à l'espèce H^* , contenue dans le réseau du solide et capable d'hydrogéner les diènes en monoènes même en absence d'hydrogène en phase gaz⁽²³⁾. Ce résultat montre, en effet, que les "chromites de cuivre" peuvent être assimilés à des réservoirs d'hydrogène analogues, par exemple, à ceux des bronzes ou même des composés intermétalliques⁽²⁶⁾. Si des applications industrielles de tels réservoirs ont été envisagées, le comportement de ces derniers reste encore peu connu. Récemment, FRIPIAT et ses Collaborateurs ont abordé ce problème sur les systèmes Pt/MoO_3 ou Pt/WO_3 ⁽²⁷⁾.

Un certain nombre de questions importantes, relatives à la compréhension du comportement de ces réservoirs d'hydrogène, ont été soulevées, telles que :

- Quelle est la contenance et la réversibilité de ces réservoirs ?
- Ces espèces hydrogène ont-elles un rôle catalytique et quelles sont les propriétés induites par la présence du réservoir ?
- Quelles sont les conditions d'existence du réservoir d'hydrogène ? (Importance de la structure, du second cation...).

Au cours de nos travaux, nous avons tenté de répondre à ces questions en utilisant le "chromite de cuivre" de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$ dans l'hydrogénation de diènes.

Ce mémoire sera présenté en quatre chapitres. Le premier relate des techniques expérimentales que nous avons utilisées. Dans le second, nous avons abordé le dosage et l'étude des propriétés intrinsèques du réservoir à l'aide d'une mesure dynamique. Le rôle catalytique et les propriétés qui en découlent sont étudiés dans le troisième chapitre. Enfin, dans un dernier chapitre, nous avons essayé de mettre en évidence l'influence de la nature des cations et de la structure vis-à-vis de la contenance et de la réactivité de ces réservoirs afin d'aboutir à une modélisation des sites catalytiques.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) T.L. MOUNTS et H.J. DUTTON
J. am. Oil. Chem. Soc. 44, 67 (1967).
- (2) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON
J. am. Oil. Chem. Soc. 50, 310 (1973).
- (3) S. KORITALA, R.O. BUTTERFLIED et H.J. DUTTON
J. am. Oil. Chem. Soc. 50, 317 (1973).
- (4) S. KORITALA et C.R. SCHOLFIED
J. am. Oil. Chem. Soc. 47, 262 (1970).
- (5) S. KORITALA
J. am. Oil. Chem. Soc. 47, 463 (1970).
- (6) S. KORITALA et E. SELKE
J. am. Oil. Chem. Soc. 48, 222 (1971).
- (7) W. HERTL et R.J. FARRAUTO
J. Catal. 29, 352 (1973).
- (8) W.L. MORGAN et R.J. FARRAUTO
J. Catal. 31, 140 (1973).
- (9) A.D. TERESHCHENKO, G.E. YUZEFOVICH et V.M. VLASENKO
Kin. Catal. 18 (6), 1481 (1977).
- (10) G.E. YUZEFOVICH et R.P. GURA
React. Kinet. Catal. Lett. 6, 175 (1977).
- (11) Y.F. YU YAO et J.T. KUMMER
J. Catal. 46, 388 (1977).
- (12) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER
Kin. Catal. 10 (2), 294 (1969).

- (13) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER
Kin. Catal. 10 (4), 862 (1969).
- (14) B. MIYA, F. HOSNINO et I. IWASA
J. Catal. 5, 401 (1966).
- (15) J. ESCARD, I. MANTIN et R. SIBUT-PINOTE
Bull. Soc. Chim. Fr. 3403 (1970).
- (16) V.I. SHARKINA, G.I. SALOMATIN et C.A. BOEVSKAYA
Kin. Catal. 19 (6), 1598 (1978).
- (17) V.V. GRIGOR'EV, G.A. DANTSING, V.S. SOBOLEVSKII et N.F.
VORONTSOVA
Kin. Catal. 19 (5), 1352 (1978).
- (18) V.E. OSTROVSKII et A.A. DYATLOV
Kin. Catal. 20 (4), 958 (1979).
- (19) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN et J.B.
BULKS
J. Catal. 56, 407 (1979).
- (20) O. YU. PRUDNIKOVA, O.V. NAKAROVA et T.M. YUR'EVA
React. Kin. Catal. Lett. 14 (4), 413 (1980).
- (21) a) G. WROBEL
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.
b) G. WROBEL, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim., acceptée.
- (22) a) A. D'HUYSSER
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1982.
b) A. D'HUYSSER, G. WROBEL et J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim., vol. 6, n° 9, 437 (1982).
- (23) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 3, 187-194 (1982).
- (24) a) R. BECHARA
D.E.A., Lille 1982.
b) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Appl. Catal., soumise.
- (25) M. DAAGE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.

(26) W.E. WALLACE

Chem. Tech. 753 (1982).

(27) J.P. MARCQ, X. WISPENNINCKS, G. PONCELET, D. KERAVIDIS et
J.J. FRIPIAT

J. Catal. 73, 309 (1982).

--oooOooo--

CHAPITRE 1

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE 1

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - CATALYSEURS ET PRODUITS -

1° - Préparation des catalyseurs -

-L'oxyde mixte de cuivre et de chrome, dit "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1, est obtenu par coprécipitation à 60°C d'un mélange de nitrates de cuivre et de chrome en milieu ammoniacal (pH = 6), suivie d'une décomposition thermique à 370°C sous flux d'azote pendant 4 heures.

Le solide préparé possède une structure cristallographique bien définie proche de celle de l'oxyde de chrome γ , c'est-à-dire une structure spinelle cubique⁽¹⁾.

Le catalyseur est obtenu par réduction partielle à 150°C sous hydrogène et il hydrogène les pentadiènes à 50°C avec une sélectivité supérieure à 95%.

- Le chromite cuivreux $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ est préparé par coprécipitation à 60°C de nitrates de cuivre et de chrome en milieu ammoniacal (pH = 6), suivie d'une décomposition thermique à 800°C sous flux d'azote pendant 4 heures.

- L'aluminate cuivrique CuAl_2O_4 est préparé par coprécipitation à 20°C de nitrates de cuivre et d'aluminium en milieu ammoniacal (pH = 6,5), suivie d'une décomposition thermique à 810°C sous flux d'air pendant 10 heures.

2° - Produits utilisés -

- Les hydrocarbures utilisés, Trans, 1,3-pentadiène et isoprène, sont des produits FLUKA dont la pureté est supérieure à 99%.

- Les gaz hydrogène et hélium sont d'une pureté supérieure à 99,95%. Le deutérium N24 est pur à 99,4%. Ils proviennent de L'AIR LIQUIDE.

L'oxygène étant un poison pour le catalyseur, du platine sur alumine transforme en H_2O celui présent dans l'hydrogène, tandis qu'un four à cuivre porté à $350^\circ C$ transforme en CuO celui présent dans l'hélium.

II - MONTAGES EXPERIMENTAUX -

1° - Réactions catalytiques -

Les expériences catalytiques sont effectuées dans un système à flux, utilisant un micro-réacteur à impulsion (Figure 1.1).

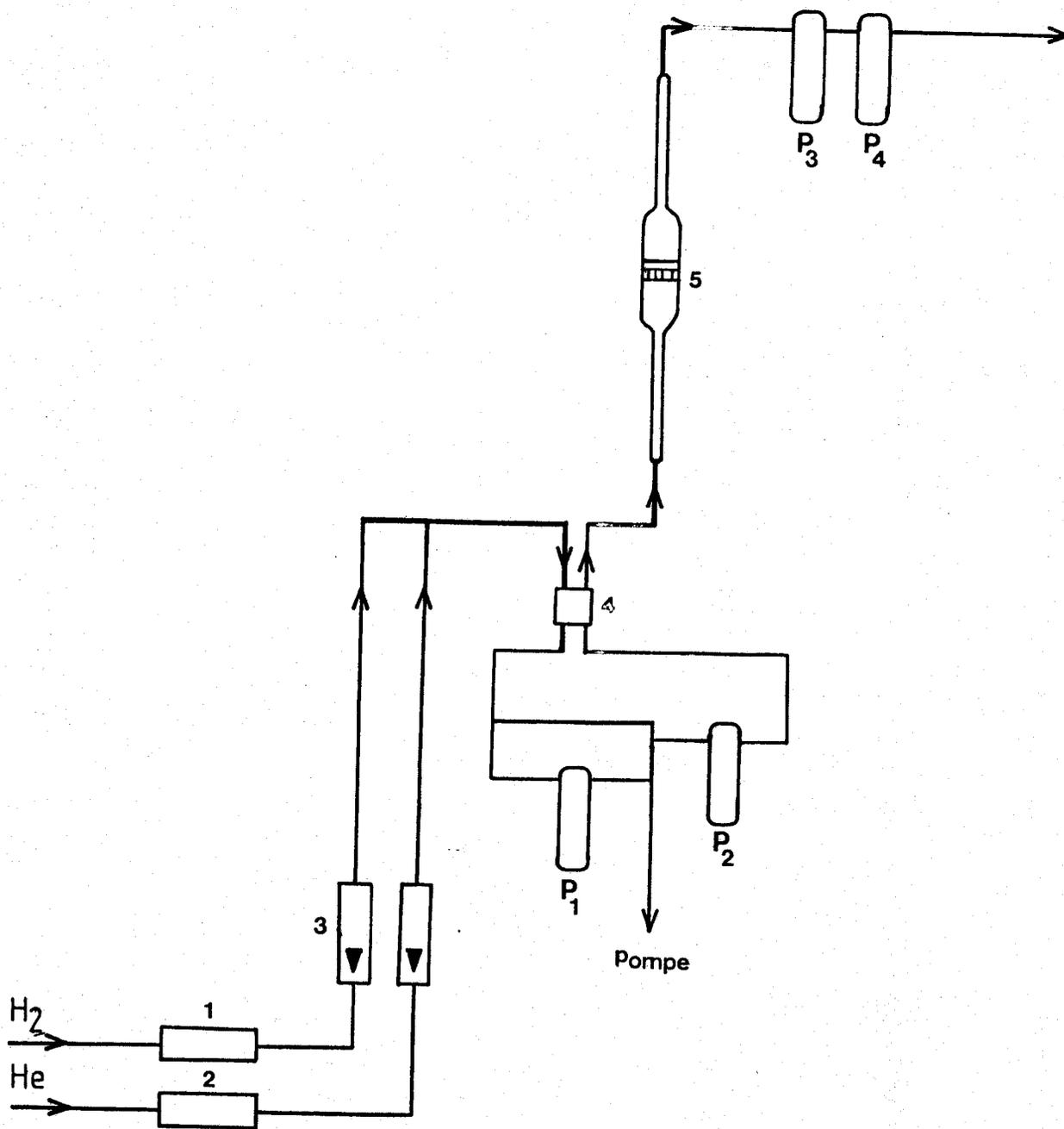
a) Microréacteur -

Il contient les grains de catalyseurs, non tassés, au-dessus d'un verre fritté qui augmente la turbulence du flux gazeux.

b) Injection -

Le piège à injection (P_1), constitué d'un tube en U, peut être isolé par un jeu de vannes sans rupture du flux gazeux dans le reste du circuit. La pompe à vide permet d'y faire le vide. Il est plongé dans l'azote liquide pour y maintenir l'hydrocarbure. On peut injecter l'hydrocarbure en remplaçant l'azote liquide par de l'eau à température ambiante.

Un autre tube en U (P_2) est plongé dans un mélange réfrigérant (alcool-azote liquide) permettant de fixer la pression d'hydrocarbure et la maintenir constante. Il s'agit d'une distillation à faible température.



1 platine sur alumine

2 four à cuivre

3 rotamètres

4 catharomètre

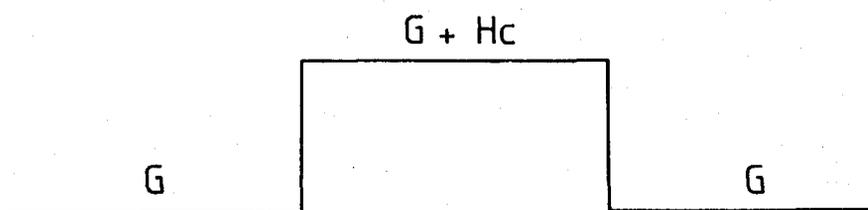
5 microréacteur

FIG. 1.1 : Montage catalytique

c) Détection -

Un catharomètre détecte la variation de conductivité thermique, donc la variation de concentration au passage de l'hydrocarbure.

Cette détection conduit à l'obtention au niveau de l'enregistreur d'un palier :



G = gaz vecteur : hélium ou hydrogène

Hc = Hydrocarbure

La hauteur est proportionnelle à la concentration, donc à la pression d'hydrocarbure. La surface est proportionnelle à la quantité d'hydrocarbure et la longueur inversement proportionnelle au débit du gaz vecteur.

Ce palier permet, non seulement le contrôle et la correction de la pression d'hydrocarbure, mais aussi la récupération correcte des produits.

d) Récupération des produits -

Les produits formés au cours de la réaction catalytique sont récupérés :

- soit à l'aide d'une seringue à gaz, ceci en vue d'une analyse chromatographique,

- soit par un système de pièges refroidis par l'azote liquide (P_3 , P_4) ; dans ce cas, la quantité de produit peut être plus importante et permet une analyse par spectrométrie de masse.

2° - Thermogravimétrie -

Le montage est celui utilisé par G. WROBEL⁽¹⁾. Il comporte un système d'introduction et de purification des gaz employés purs ou dilués et d'une partie mesure qui comprend une balance SARTORIUS type 4102. Le montage est symétrique au niveau de la balance. Les gaz utilisés sont extrêmement purs grade N45 pour l'oxygène et qualité U pour l'hydrogène et l'hélium. Ils proviennent de L'AIR LIQUIDE.

L'hélium est purifié de toutes traces d'oxygène grâce à un piège contenant 2% de platine sur tamis moléculaire 13X. Pour la purification de l'hydrogène on utilise du platine sur alumine. Les différents gaz sont desséchés par passage dans des pièges à -80°C.

La masse généralement utilisée est de l'ordre de 100 mg.

III - METHODES D'ANALYSE -

1° - Diffraction X -

Le diffractomètre PHILIPS PW 1008, équipé d'une anti-cathode de cuivre, fournit les résultats d'analyses systématiques.

2° - Chromatographie en phase gaz -

La chromatographie en phase gaz permet une analyse qualitative et quantitative.

a) Appareillage -

La colonne appropriée est une Diméthylsulfolane (DMS) à 20% sur de la brique pilée (80 à 100 mesh). Elle est utilisée à température ambiante. La température d'injection est de 120°C. La détection est l'ionisation de flamme.

b) Analyse -

- *Conversion* : La conversion d'une espèce *i* est déterminée par le dépouillement des chromatogrammes. Sachant que la surface d'un pic (*S*), représentatif d'une

espèce i , est proportionnelle à sa concentration, la conversion de i est :

$$\alpha_i = \frac{S_i}{\sum S_i}$$

la conversion des produits hydrogénés est :

$$\alpha_H = \frac{\sum_j S_j}{\sum_i S_i}$$

j représentant les produits hydrogénés.

De même, on définit α_I la conversion de l'isomérisation :

$$\alpha_I = \frac{\sum_k S_k}{\sum_i S_i}$$

k représentant les produits isomérisés.

- *Activité* : L'activité du catalyseur définie comme le nombre de moles converties par unité de temps, ramené à la masse de catalyseur, est présentée sous la forme:

$$a = \frac{v}{m}$$

où v est la vitesse de réaction d'hydrogénation pour l'activité d'hydrogénation ou d'isomérisation, pour l'activité d'isomérisation et m la masse de catalyseur :

$$v_H = \frac{\alpha_H}{100} \frac{d_{H_2}}{P_{H_2}} P_{H_C} \times \frac{1}{22400}$$

d_{H_2} : débit d'hydrogène

P_{H_2} : pression d'hydrogène = 1 atm.

P_{H_C} : pression d'hydrocarbure

Le débit en hydrogène est fixé, la vitesse d'hydrogénation est par conséquent proportionnelle à $\alpha_H P_{H_C}$:

$$v_H = K \alpha_H P_{H_C} \quad \text{où } K \text{ est une constante.}$$

L'activité d'hydrogénation est proportionnelle à $\alpha_H P_{H_C}$, à condition que la masse de catalyseur soit la même et que le débit en hydrogène soit fixé. Le même raisonnement est valable pour l'activité d'isomérisation. Il est possible de s'abstenir de cette constante pour peu que les résultats utilisés soient des rapports d'activité.

3° - Spectrométrie de masse -

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de relever les caractéristiques et la structure spécifique d'une substance. L'analyse qualitative et quantitative de molécules deutérées nous permet de déterminer la distribution isotopique pour chaque molécule. Le paramètre intéressant, qui peut en être déduit, est le nombre moyen en atomes de deutérium introduits sur les produits hydrogénés au cours de la réaction catalytique.

Cette technique a l'avantage de ne nécessiter que de faibles quantités de produits (<1 µg).

Les analyses ont été effectuées sur un ensemble couplé chromatographie phase gaz (GIRDEL, série 30) et spectromètre de masse quadripolaire (RIBERMAG R10-10) associé au système informatique SYDAR 121.

- Caractéristiques chromatographiques :

- . Colonne capillaire squalane 100 m,
 $\phi_{int.} = 0,2 \text{ mm}$, $L = 100 \text{ m}$,
température : isotherme 40°C.
- . Injecteur diviseur Pyrex. Rapport de division 1,5%.
température injecteur : 60°C
- . Pression du gaz vecteur constante = 0,9 bar.

- Caractéristiques du spectromètre de masse :

- . Température de transfert : 60°C
- . Energie des ions : 7,5 eV
- . Energie des électrons : 80 eV.

IV - TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE -

1° - Utilisation des intégrales -

L'effet isotopique provoque, dans la colonne chromatographique, une légère différence dans l'élution des produits plus ou moins deutérés.

Le maximum des pics chromatographiques, pour une même molécule comportant un ou deux atomes de deutérium, ne coïncide pas exactement. Au niveau des calculs de distribution isotopique, il est donc important d'utiliser non pas la hauteur des pics de masse, mais l'intégrale à une masse donnée du pic chromatographique.

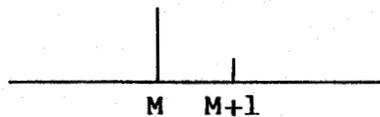
2° - Cas des molécules légères -

- Isotopie naturelle :

A chaque espèce ionique correspond un pic principal M accompagné d'un pic M+1 dû à l'isotopie naturelle en ¹³C et ²D.

Les tables numériques de BEYNON⁽²⁾ affectent un pourcentage de 1,085 pour ¹³C et 0,016 pour ²D.

Pour une molécule C_nH_m, le pic parent apparaît à la masse M = 12 n + m, le pic dû à l'isotopie naturelle à M+1 = 12n + m + 1.



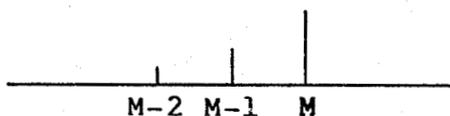
$$I_{M+1} = I_M \cdot IN_M$$

$$IN_M = (n \cdot 1,085 \cdot 10^{-2}) + (m \cdot 0,016 \cdot 10^{-2})$$

IN_M : isotopie naturelle de M ; I_M : intégrale du pic de masse M

- Fragmentation :

L'ion parent M est accompagné de pics aux masses M-1 et M-2 dus à la perte d'un ou deux hydrogènes (on ne considère pas les autres fragmentations du type -CH₃) :



Il est possible de déterminer les coefficients de fragmentation f-H et f-2H en utilisant :

$$I_{M-2} = f_{-2H} I_M$$

$$I_{M-1} = f_{-H} I_M$$

3° - Cas des molécules deutérées -

La molécule deutérée C_nH_{m-x}D_x présente un pic d'ion moléculaire à la masse M + x. Plusieurs cas sont observés correspondant aux différentes valeurs de x (x étant le nombre de deutérium).

- Isotopie naturelle :

C_nH_{m-x}D_x possède n carbones et (m-x) hydrogènes ; son coefficient d'isotopie naturelle est donc équivalent à celui de la molécule hypothétique C_nH_{m-x} :

$$IN_{C_n H_{m-x} D_x} = IN_{C_n H_{m-x}}$$

$$IN_{M+x} = [n \cdot 1,085 \cdot 10^{-2}] + [(m-x) \cdot 0,016 \cdot 10^{-2}]$$

Dans chaque pic de masse M+x, il existe une contribution due à l'isotopie naturelle de la masse M+x - 1.

Il est possible de retirer, à chaque pic M+x, l'isotopie naturelle en ¹³C et ²D du pic M + x - 1 :

$$I'_{M+x} = I_{M+x} - I'_{M+x-1} \cdot I_{N_{M+x-1}}$$

I' : valeur corrigée de l'isotopie naturelle.

La correction d'isotopie naturelle se fait de proche en proche de la masse la plus faible à la masse la plus grande.

- Formulation de la fragmentation d'une espèce M :

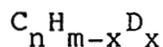
La méthode est basée sur les approximations suivantes :

. Toutes les liaisons C-H ont la même probabilité de rupture et la probabilité de rupture d'une liaison C-D lui est proportionnelle :

$$f_{-D} = 0,77 f_{-H}$$

. Les sensibilités des pics parents des différents deutéro-isomères sont les mêmes.

. La perte d'un hydrogène, de deux hydrogènes ou d'un deutérium, est calculée sur une base statistique des atomes d'hydrogène ou de deutérium présents dans la molécule.



La probabilité de perdre 1H = $\frac{m-x}{m}$

La probabilité de perdre 2H = $\frac{m-x}{m} \left(\frac{m-x-1}{m-1} \right)$

La probabilité de perdre 1D = $\frac{x}{m}$

Pour une perte de masse de :

Les coefficients de correction de fragmentation sont :

1 $\frac{m-x}{m} f_{-H}$

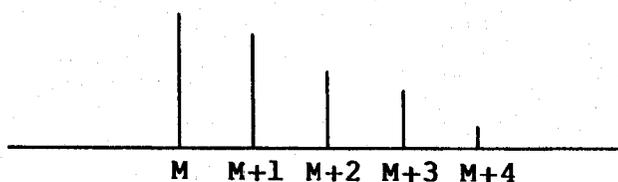
2 $\frac{m-x}{m} \left(\frac{m-x-1}{m-1} \right) f_{-2H} + \frac{x}{m} f_{-D}$

avec $f_{-D} = 0,77 f_{-H}$

f_{-H} et f_{-2H} sont déterminés sur le spectre de la molécule légère pris dans les mêmes conditions.

La correction de fragmentation se fait de proche en proche de la masse la plus grande à la masse la plus faible.

Sur un diène, le nombre maximum de deutérium, généralement observé dans nos expériences, est de 4. Le spectre résultant après les corrections est du type :



- Distribution ionique :

La somme des intégrales de tous les pics est ramenée à 100 pour déterminer le pourcentage de molécules ayant tel nombre de deutérium, soit :

d , la distribution isotopique pour une molécule donnée

d_x , le pourcentage de molécules ayant x deutérium :

$$d_x = \frac{I_{M+x}}{\sum_{j=0}^m I_{M+j}} \times 100$$

Le nombre moyen en atomes de deutérium pour une molécule i est par conséquent :

$$\bar{n}_i = \frac{x \sum_{x=0}^m d_x}{100}$$

Etant donné qu'il peut y avoir des réactions d'échange sur le produit non hydrogéné R , le paramètre le plus significatif est le nombre moyen d'atomes de deutérium introduit par molécule hydrogénée pour une réaction donnée.

Ce nombre moyen est calculé par rapport au nombre total d'atomes de deutérium mis en jeu dans les réactions d'hydrogénation et d'échange sur le nombre de molécules hydrogénées :

$$\overline{n_D} = \frac{\sum_i \overline{n_i} \alpha_i}{\alpha_H}$$

α_i : conversion de l'espèce i (y compris R)

α_H : conversion des produits hydrogénés.

--0000000--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) G. WROBEL
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.
- (2) J.H. BEYNON
"mass Spectrometry and its application to organic chemistry", Elsevier Publishing Company (1960).

--=00000000==--

CHAPITRE 2

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

RESERVOIR D'HYDROGENE

CHAPITRE 2

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

RESERVOIR D'HYDROGENE

L'importance des applications pratiques que peut apporter la présence d'un réservoir d'hydrogène a été développée ces dernières années dans les études concernant l'utilisation de composés intermétalliques connus comme "éponges à hydrogène" (1) et des bronzes (2,3,4).

Cependant, le comportement catalytique des réservoirs à hydrogène est encore peu connu. Récemment, FRIPIAT et ses Collaborateurs ont énoncé d'importantes questions relatives à la compréhension du comportement de ces réservoirs d'hydrogène que sont les bronzes de tungstène et de molybdène (5). Une meilleure connaissance des propriétés intrinsèques du réservoir est nécessaire pour déterminer le rôle catalytique que peuvent jouer ces espèces hydrogènes, tant pour les réactions d'hydrogénation que d'isomérisation. C'est dans ce but que nous avons tout d'abord étudié les caractéristiques du réservoir d'hydrogène constitué par le "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1 mis dans les conditions catalytiques.

I - VARIATION DE LA QUANTITE D'ESPECES HYDROGENE H* DU SOLIDE -

L'espèce hydrogène H* a été mise en évidence dans le réseau du "chromite de cuivre", préalablement réduit sous hydrogène, de deux manières différentes⁽⁶⁾ :

- Par R.M.N. large bande du proton, un signal large similaire à celui de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ est observé sur le catalyseur réduit et correspond à des groupements hydroxyles fortement liés aux ions Cr^{3+} . Si, après avoir été réduit, le catalyseur est oxydé à 20°C, un signal étroit se superpose au signal large. Ce signal étroit disparaît sous courant d'azote à 120°C et est attribué à de l'eau physisorbée qui peut être mise en évidence par spectrométrie de masse.

- Dans des conditions statiques, l'isoprène est hydrogéné en absence d'hydrogène en phase gaz dès 100°C.

Ces deux expériences n'apportent cependant aucun renseignement concernant les propriétés intrinsèques du réservoir. Dans le cas de l'oxydation par l'air, l'oxygène provoque également une oxydation des sites catalytiques, puisqu'aucune activité d'hydrogénation ou d'isomérisation ne peut être mesurée ensuite, même sous hydrogène. Il apparaît, par conséquent, plus intéressant d'utiliser l'hydrogénation de l'isoprène, en absence d'hydrogène gazeux, pour consommer les espèces H*.

Toutefois, si l'hydrogénation dans des conditions statiques permet de doser avec précision la quantité d'espèces hydrogène H*, l'emploi de cette réaction dans des conditions dynamiques devrait permettre d'accéder à la cinétique de cette consommation et surtout de mieux faire varier et contrôler la contenance du réservoir.

1° - Consommation par l'isoprène en absence d'hydrogène en phase gaz -

Une activité d'hydrogénation non négligeable est observée sous hélium à 150°C sur le "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1, dans des conditions de débit analogues à celles de l'hydrogénation catalytique.

La séquence expérimentale que nous avons effectuée est résumée par le schéma 2.1. Comme avant toute expérience, le catalyseur est réduit sous hydrogène à 150°C, puis son activité est contrôlée à 50°C sous hydrogène par une première charge d'hydrocarbure. Ensuite, le circuit est mis sous flux d'hélium et purgé un quart d'heure à 50°C. Dans ces conditions, le signal du catharomètre inséré sur la ligne de flux est stabilisé et la concentration de l'hydrogène résiduel est inférieure à 0,5%. La montée en température nécessite aussi un quart d'heure, par conséquent le temps minimum θ_m , durant lequel le catalyseur est uniquement sous flux d'hélium, est d'une demi-heure.

La réaction de consommation consiste à laisser le catalyseur sous flux d'un mélange hélium-diène à 150°C (dans notre cas 0,5% d'isoprène).

Comme le montre la Figure 2.1a, l'activité d'hydrogénation (HY') varie avec le temps sous flux d'hydrocarbure.

En considérant que la vitesse d'hydrogénation est une fonction de la concentration des espèces H* de surface du catalyseur, sa variation laisse apparaître deux domaines différents : celle-ci diminue tout d'abord très rapidement, puis lentement de façon quasi-linéaire pour finalement s'annuler au bout d'un temps t d'environ 3h30' : t_c (temps de consommation totale des espèces H*).

Ce résultat indique déjà que la cinétique est complexe et que plusieurs réactions peuvent intervenir.

De plus, si le rapport HY'_n/HY'_0 (où HY'_0 et HY'_n sont respectivement l'activité d'hydrogénation initiale extrapolée au temps t = zéro et celle à un temps t) donne une valeur

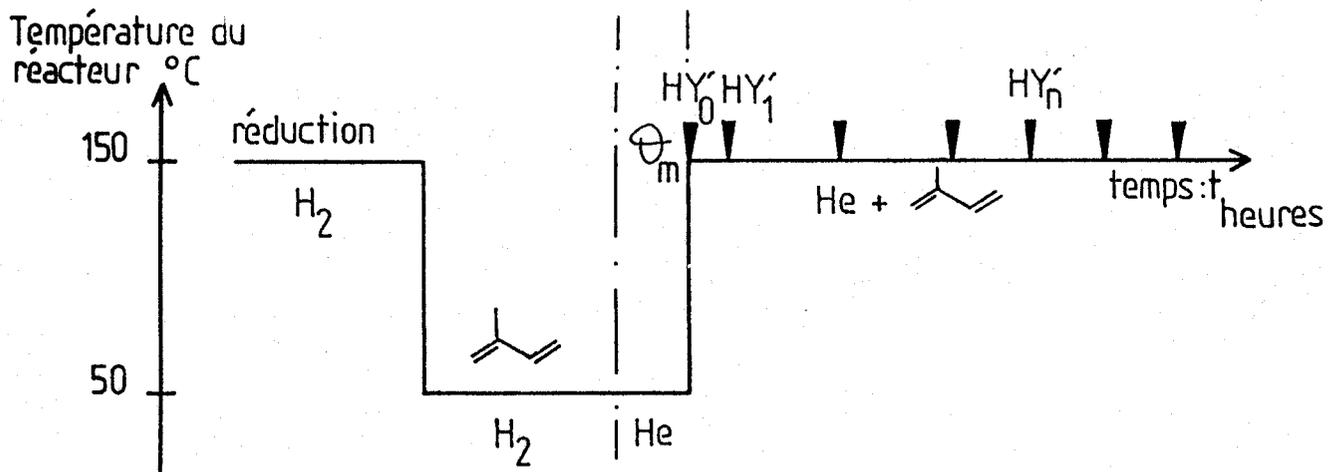


Schéma 2.1

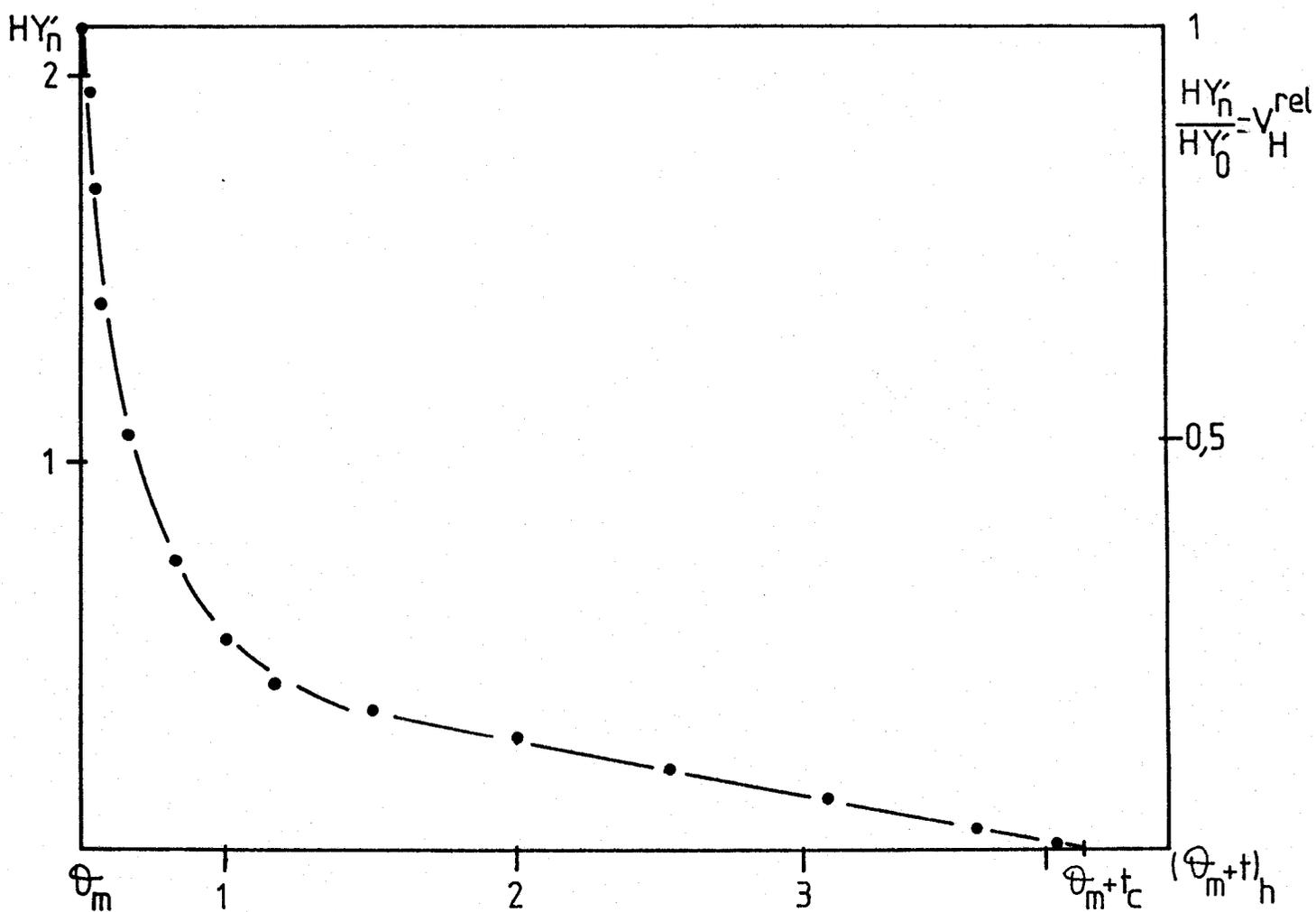
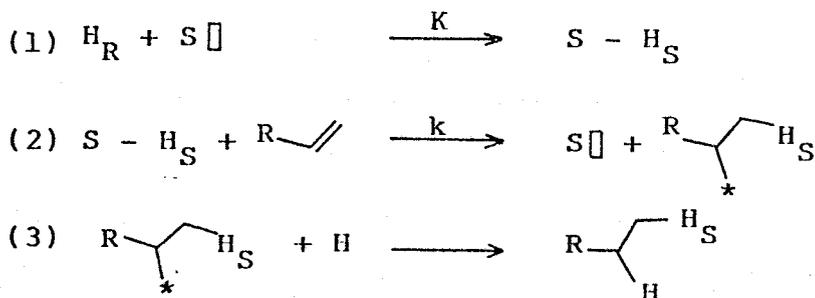


FIG. 2.1a : Consommation de l'espèce H*.

relative de la vitesse de disparition de l'hydrogène H^* de surface $v_H^{rel.}$ (Figure 2.1a), l'intégrale entre θ_m et $\theta_m + t_c$ de la courbe qui en résulte est proportionnelle au nombre total de molécules hydrogénées. Pour chaque instant T ($\theta_m < T < \theta_m + t_c$), la concentration résiduelle du réservoir peut alors être estimée en intégrant cette courbe entre T et $\theta_m + t_c$. La variation en fonction de t de cette concentration est représentée sur la Figure 2.1b.

Il est par conséquent possible d'étudier la variation de la vitesse d'hydrogénation relative $v_H^{rel.}$ en fonction de la concentration en espèces H^* . La courbe expérimentale obtenue (Figure 2.1c) n'est pas linéaire et montre que la réaction n'est pas d'ordre 1 par rapport à la concentration en espèces $H^* : [H^*]$. De plus, la tangente à l'origine n'est pas nulle et suggère que l'ordre ne peut être supérieur à 1. Par conséquent, la forme de cette courbe indique qu'il existe un phénomène de diffusion de l'hydrogène H^* du réseau vers la surface du solide.

Ce phénomène peut être décrit par les réactions suivantes :



H_R , H_S étant respectivement l'espèce hydrogène H^* du réseau et de la surface, S le site catalytique et H le second hydrogène introduit pour former le produit hydrogéné.

2° - Modèle cinétique -

Sachant que l'ordre de la réaction d'hydrogénation est de zéro par rapport à la pression d'hydrocarbure⁽⁷⁾ et en considérant que :

- l'introduction du second hydrogène H est rapide,
- l'ordre de la réaction est de un par rapport à l'hydrogène H_S .

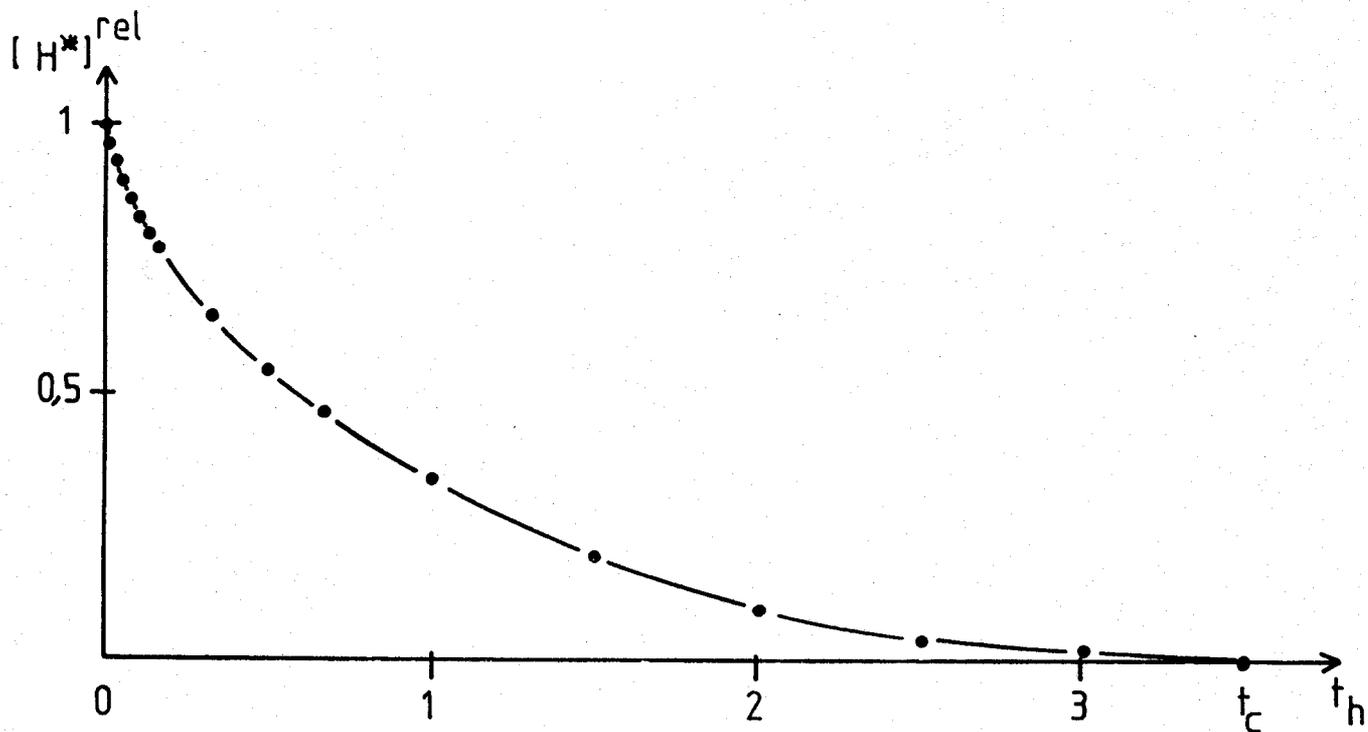


FIG.2.1b : Concentration en espèces H^* en fonction du temps de consommation par l'isoprène.

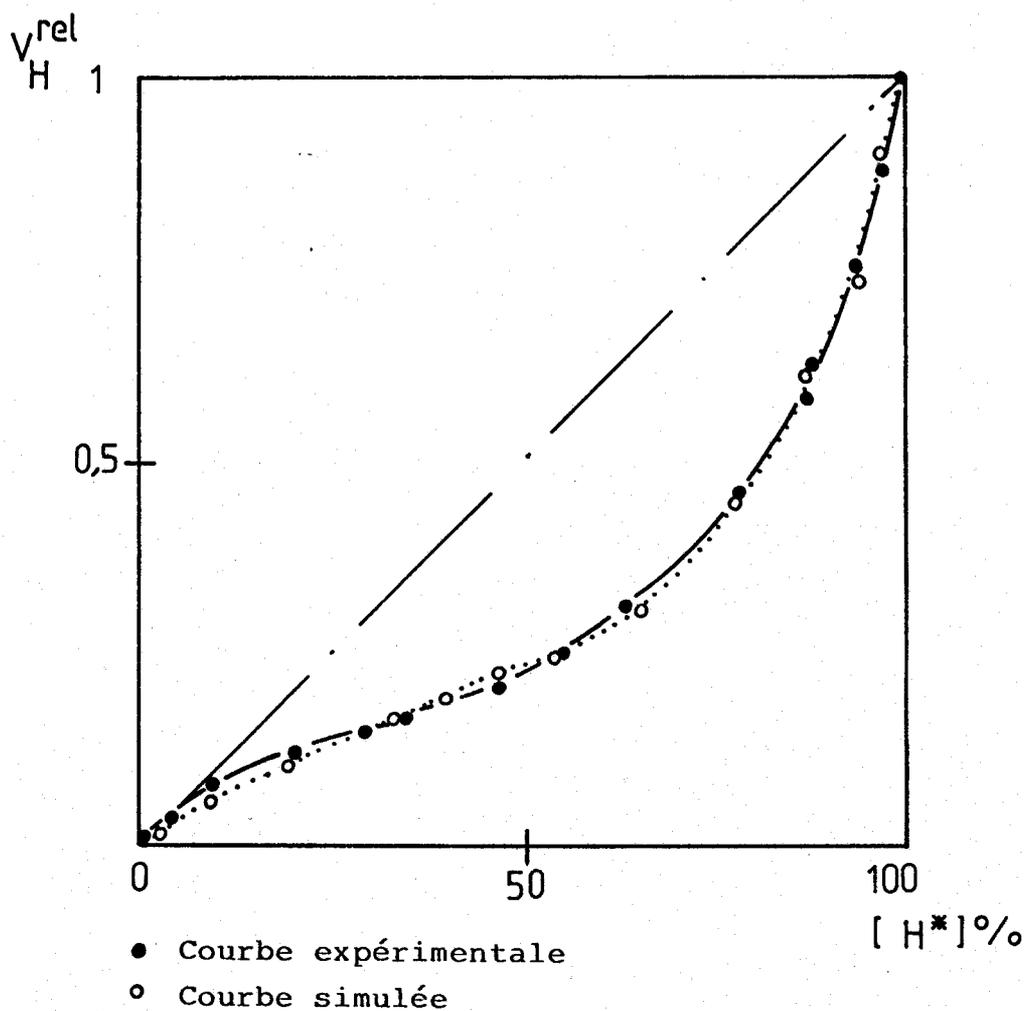


FIG. 2.1c : Vitesse d'hydrogénation relative en fonction de la concentration en espèces H^* .

les équations cinétiques peuvent s'écrire :

$$(4) \quad - \frac{d(H_R)}{dt} = K[H_R][H_S^O - H_S]$$

$$(5) \quad - \frac{d(H_S)}{dt} = k[H_S] - K[H_R][H_S^O - H_S]$$

$$(6) \quad - \frac{d(\text{oléfine})}{dt} = k[H_S]$$

$H_R(T)$ peut être considéré constant pour de faibles variations de $T(t \pm \Delta t)$ et l'équation (5) s'intègre facilement.

L'équation obtenue pour la vitesse d'hydrogénation relative $v_H^{\text{rel.}}$ du système est alors la suivante :

$$(7) \quad v_H^{\text{rel.}} = \frac{H_S}{H_S^O} = \frac{K/k H_R(T) + e^{-kT}[1 + K/k H_R(T)]}{K/k H_R(T) + 1}$$

La courbe théorique (Figure 2.1c), représentant $v_H^{\text{rel.}}$ en fonction de $[H^*]$, obtenue par simulation de l'équation (7), correspond à la courbe expérimentale pour les valeurs suivantes :

$$K/k = 0,6 \quad \text{et} \quad k = 0,108 \text{ mn}^{-1}$$

Par conséquent, le modèle cinétique proposé représente de façon relativement juste la consommation de l'espèce hydrogène H^* par l'isoprène sous hélium à 150°C, l'étape déterminante étant la diffusion de l'espèce H^* du réseau vers la surface.

La valeur de K obtenue est cependant relativement élevée et indique une grande mobilité de l'espèce hydrogène dans le solide, en présence d'hydrocarbure. Ce résultat est en bon accord avec la rapide formation d'eau observée par R.M.N. lors de la réoxydation à 20°C du "chromite de cuivre" réduit⁽⁶⁾. Toutefois, aucun signal R.M.N. des espèces H^* n'a pu être observé sur le catalyseur réduit et il a été suggéré que cet hydrogène H^* est peu mobile et localisé près d'un centre paramagnétique⁽⁶⁾.

Ces résultats semblent en contradiction et suggèrent que la chimisorption d'oxygène moléculaire ou d'un diène mobilise les espèces H^* du solide.

II - PROPRIETES DU RESERVOIR -

1° - Régénération du réservoir -

La réversibilité du réservoir a été étudiée en réalisant l'expérience représentée par le Schéma 2.2.

L'espèce hydrogène H^* est tout d'abord totalement consommée par l'isoprène à $150^\circ C$ sous hélium, puis à $50^\circ C$ le catalyseur est laissé une demi-heure sous flux d'hydrogène, ensuite à $150^\circ C$ sous hélium une nouvelle consommation par l'isoprène montre que le réservoir a été totalement régénéré en présence d'hydrogène gazeux (Figure 2.2).

En effet, lors de la seconde consommation (2), l'activité initiale et le contenu en hydrogène H^* s'avèrent identiques à ceux observés pour la première consommation (1).

2° - Evolution sous hélium de la quantité d'espèces hydrogène H^* réactives -

Lors des premières expériences de consommation des espèces H^* , nous avons constaté que l'activité d'hydrogénation notée HY_1 sur le Schéma 2.1, c'est-à-dire le résultat de la première mesure n'était pas reproductible et dépendait du temps d'attente sous hélium (Schéma 2.3). Dans la mesure où cet effet ne pouvait pas être attribué à la présence éventuelle d'hydrogène moléculaire résiduel (après un quart d'heure, sa pression partielle est inférieure à 4 torrs). Nous avons étudié, à $150^\circ C$, des courbes de consommation de l'espèce H^* par l'isoprène avec des temps d'attente sous hélium θ variables.

Les différentes courbes obtenues (Figure 2.3a) se rejoignent dans la partie linéaire. La concentration en espèces hydrogène réactives H^* du réservoir, obtenue par intégration, diminue par conséquent en fonction du temps θ d'attente sous hélium (Figure 2.3b).

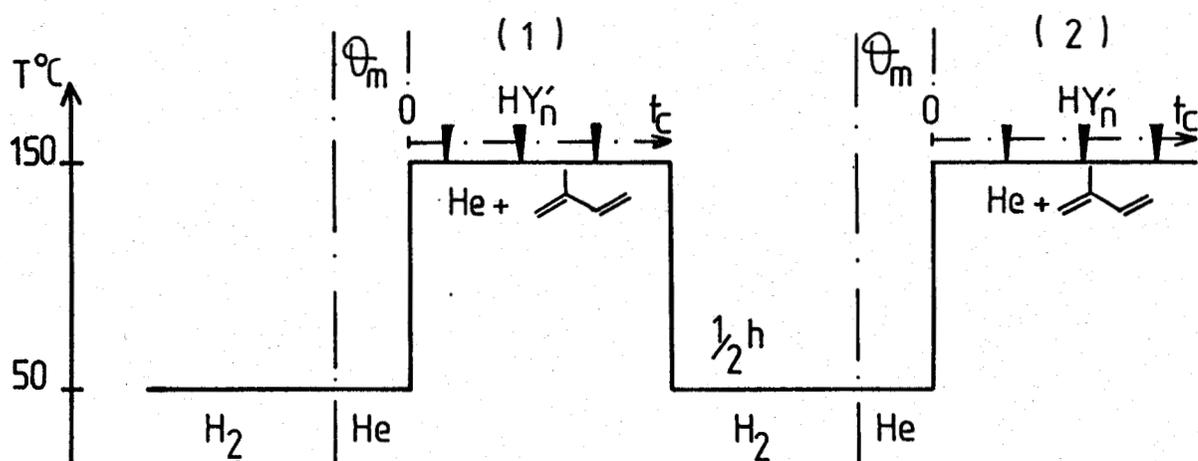


Schéma 2.2

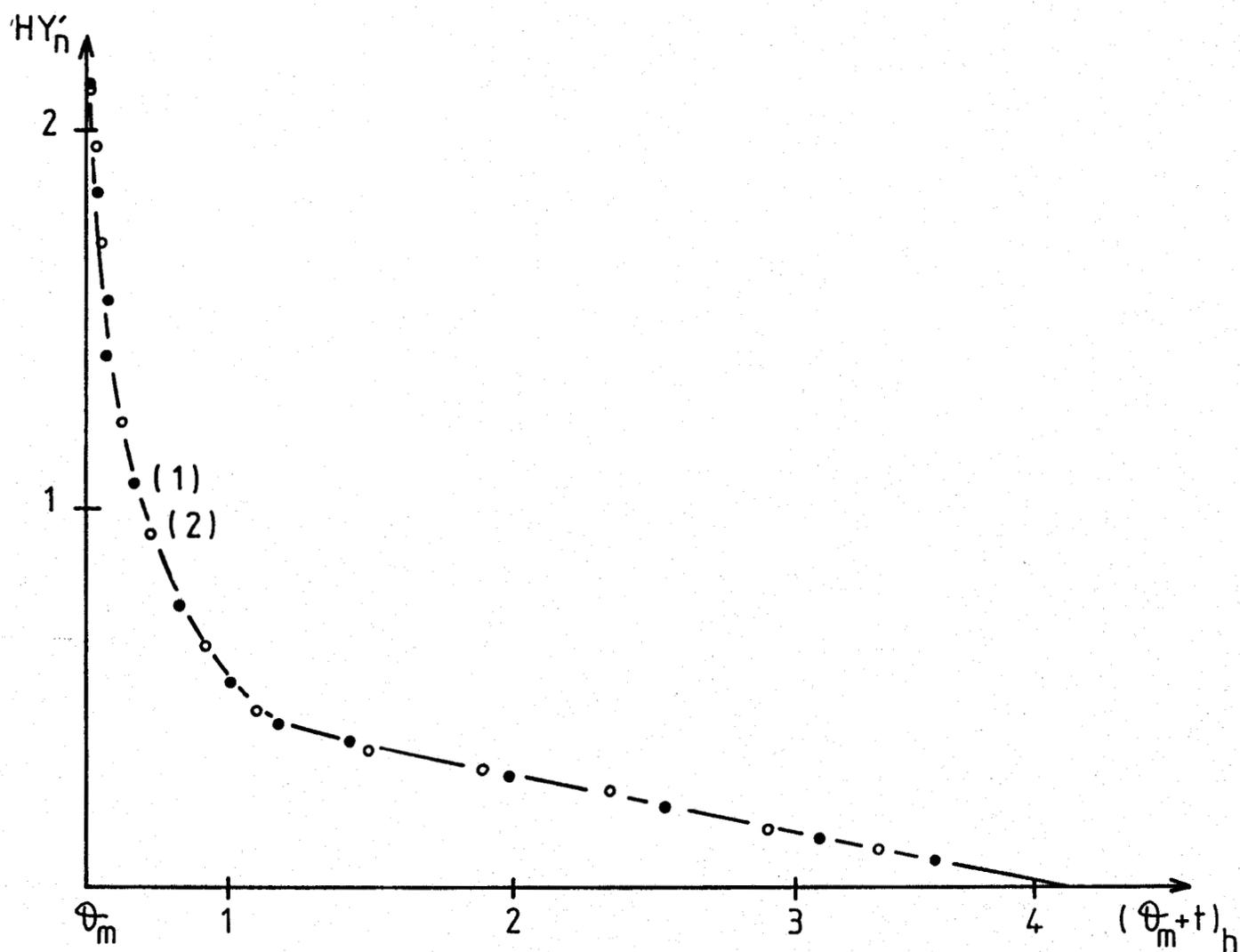


FIG. 2.2 : Régénération du réservoir d'hydrogène sous hydrogène moléculaire.

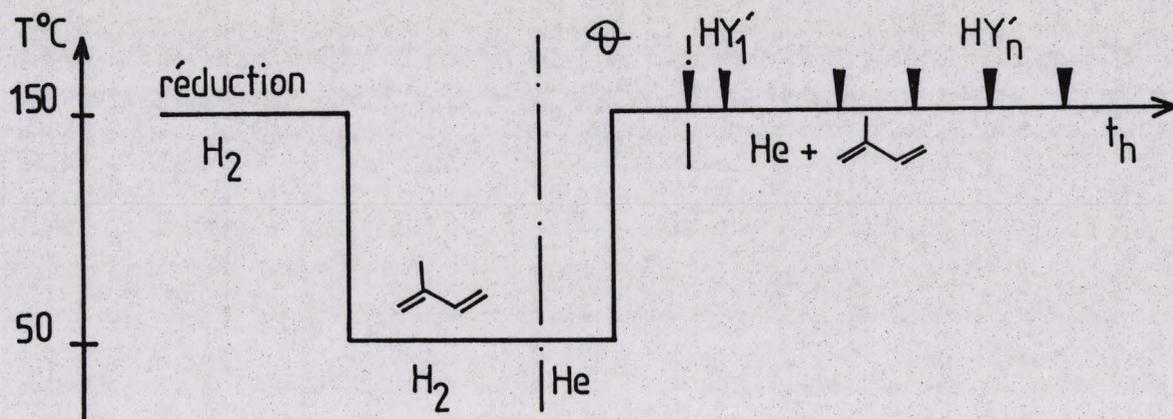
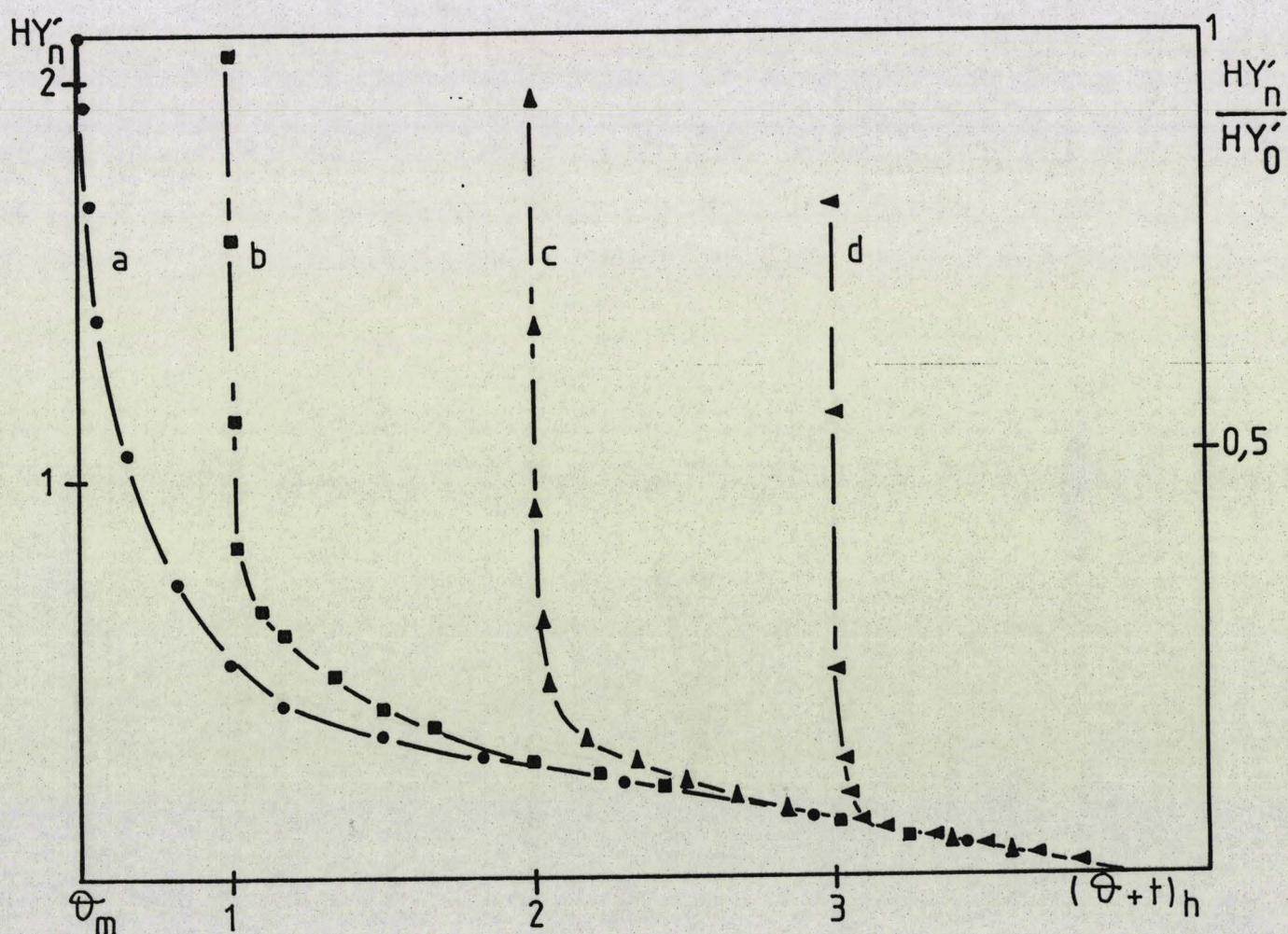


Schéma 2.3



a: $\theta = 0,5h$; b: $\theta = 1h$; c: $\theta = 2h$; d: $\theta = 3h$

FIG. 2.3a : Consommation de l'espèce H* avec différents temps d'attente sous hélium.

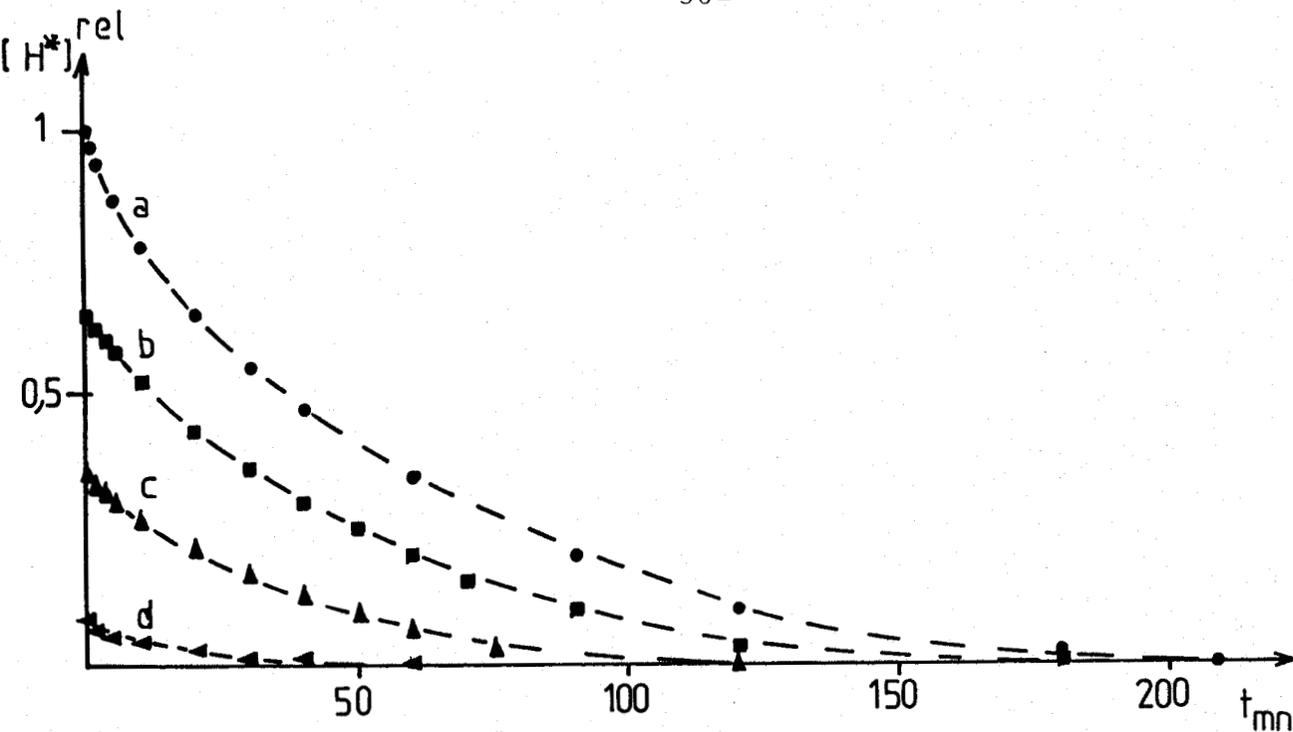


FIG. 2.3b : Concentration en espèces H* en fonction du temps de consommation par l'isoprène.

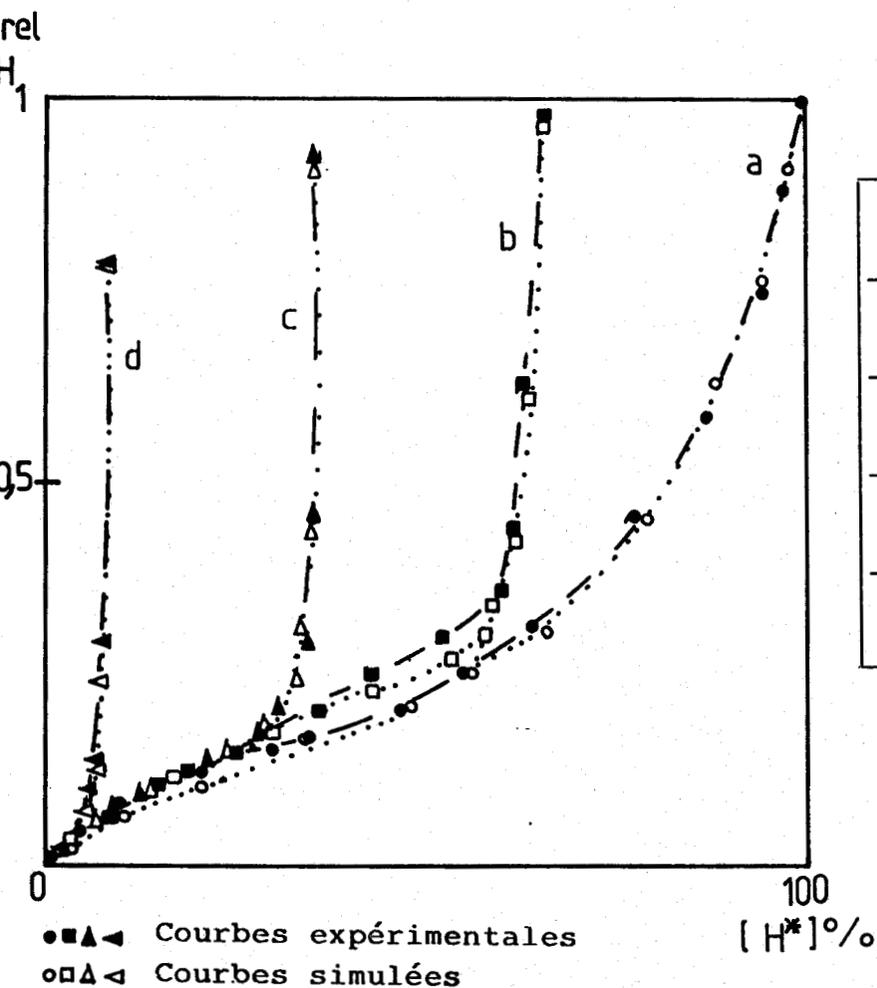


TABLEAU 2.1

θ_h	K/k	k_{mn}^{-1}	K_{mn}^{-1}
0,5 a	0,6	0,108	0,06
1 b	0,7	0,560	0,39
2 c	0,9	0,85	0,77
3 d	1,8	1,10	1,98

FIG. 2.3c : Vitesse d'hydrogénation relative en fonction de la concentration en espèces H*.

Ce phénomène pourrait simplement s'expliquer par une perte de l'hydrogène par la phase gaz. Mais différents résultats de thermogravimétrie obtenus sur les "chromites de cuivre" démontrent que ce n'est pas le cas^(8,9). En effet, aucune perte de masse n'est observée lorsque le catalyseur réduit est mis sous hélium (Figure 2.4a).

L'espèce hydrogène H^* reste par conséquent dans le solide, mais dans un état tel que seule une certaine quantité peut être consommée.

De plus, ce résultat expérimental exclut l'hypothèse de toute réduction interne du solide lors de son passage sous hélium.

Par ailleurs, un traitement à 50°C sous hydrogène d'un catalyseur préalablement laissé quelques heures sous hélium à 150°C, régénère totalement le réservoir (Schéma 2.4). La courbe de consommation par l'isoprène est alors identique à celle d'un catalyseur non traité sous hélium à 150°C (Figure 2.1a), alors qu'aucune prise de masse n'est observée en thermogravimétrie durant ce traitement sous hydrogène (Figure 2.4b).

L'hypothèse la plus probable consiste en une protection des espèces H^* du réseau par un blocage réversible des sites d'hydrogénation de la surface.

Selon le modèle de SIEGEL⁽¹¹⁾, duquel découle le mécanisme réactionnel déjà proposé pour l'hydrogénation sur le "chromite de cuivre"^(7,10b), la chimisorption d'un hydrocarbure sur un site ionique nécessite une ou deux insaturations de coordination. Il est par conséquent raisonnable de penser que de tels sites sont relativement instables et seront sensibles à la nature de la phase gaz. Un changement de composition de cette dernière se traduira par conséquent par un réarrangement de la dite surface.

Un phénomène d'activation sur la vitesse d'hydrogénation a d'ailleurs déjà été observé sur le "chromite de cuivre" $Cu/Cr = 1$ lorsque la phase gaz hydrogène est remplacée par un mélange diène-hydrogène.

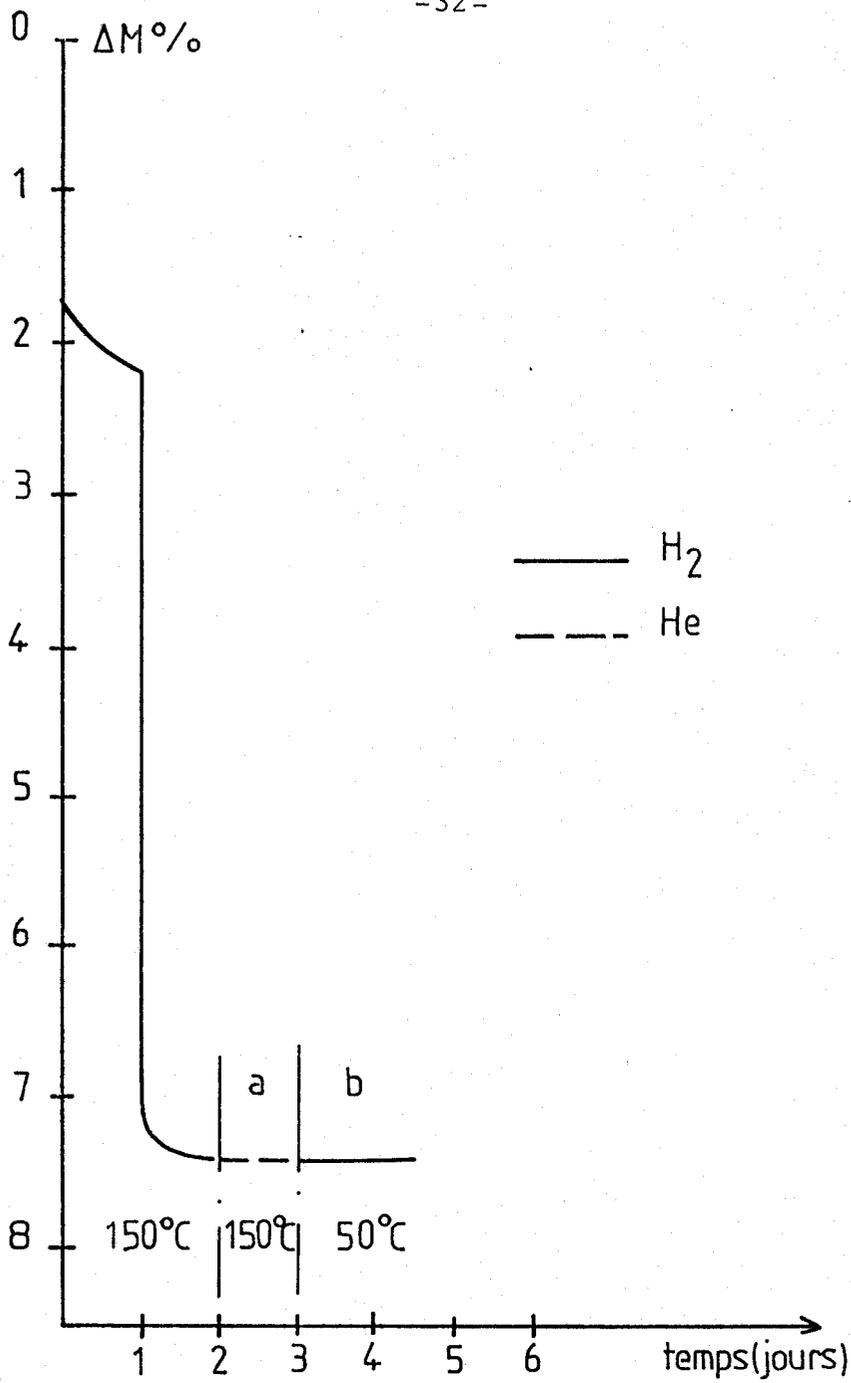


FIG. 2.4 : Thermogrammes de divers traitements du "chromite de cuivre"

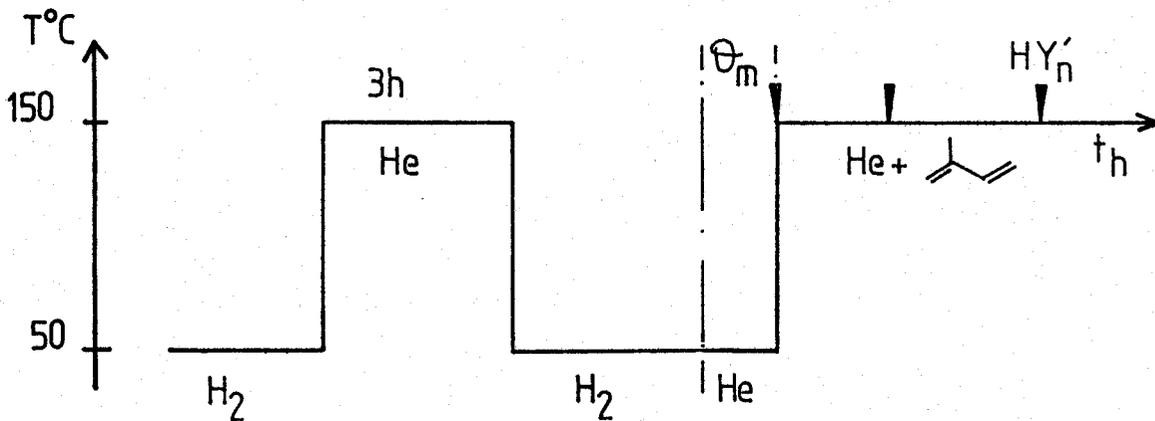


Schéma 2.4

Cet effet a été interprété par le déplacement de groupements hydroxyles labiles bloquant partiellement les sites cuivre⁽¹⁰⁾.

Il en résulte, qu'en présence d'hydrogène moléculaire, les sites ne sont que partiellement bloqués par les groupements hydroxyles et la totalité des espèces H* peut être consommée par l'isoprène sous hélium à 150°C après le temps θ_m .

Par contre, l'attente prolongée sous hélium provoque un réarrangement du solide. Ce dernier, se trouvant sous phase gaz inerte, la présence d'insaturations à sa surface, provoque une migration lente des groupements OH vers la surface. Le solide tend vers un état d'équilibre, obtenu seulement après un temps d'attente sous hélium θ relativement long.

Ce phénomène provoque le blocage d'un nombre de sites de plus en plus élevé, ce qui se traduit probablement par une variation du potentiel de surface.

Le réservoir d'hydrogène se trouve alors protégé par une passivation de la surface et peut être décrit par un modèle de cerise "cherry model" avec migration de l'espèce H* vers le coeur du solide due à la variation du potentiel de surface.

La présence d'hydrogène gazeux déplace rapidement les groupements hydroxyles et provoque également une autre variation de potentiel. Un traitement sous hydrogène gazeux à 50°C d'une demi-heure suffit pour que le réservoir puisse être à nouveau totalement consommé par l'isoprène à 150°C sous hélium avec un temps d'attente θ_m .

Ces résultats mettent en évidence un comportement dynamique du réservoir.

3° - Evolution de la vitesse de diffusion en fonction de la quantité d'espèces d'hydrogène réactives H* -

Le modèle cinétique précédemment proposé au (I.2) peut être appliqué aux différentes courbes de consommation de l'espèce H* par l'isoprène, obtenues avec des temps d'attente sous hélium différents (Figure 2.3a). La vitesse relative de disparition de l'espèce H* (v_H^{rel}) en fonction du temps de consommation t sous

flux d'hydrocarbure (Figure 2.3a) nous permet, par intégration graphique, d'obtenir la concentration en espèces H^* réactives en fonction du temps t pour chacune des courbes de consommation par l'isoprène a,b,c,d qui correspondent respectivement à des temps d'attente sous hélium θ d'une demi-heure, une heure, deux heures et trois heures (Figure 2.3.b).

Il est à présent possible de tracer la vitesse relative d'hydrogénation en fonction de la concentration en espèce H^* pour chacune des courbes a,b,c, et d.

Les courbes théoriques obtenues par simulation de l'équation (7) correspondent approximativement aux courbes expérimentales (Figure 2.3c) pour des valeurs de K/k et k répertoriées dans le Tableau 2.1.

REMARQUE : La valeur de la constante de diffusion K obtenue pour la courbe d est assez inattendue ; elle est très grande, pratiquement double de la constante d'hydrogénation k . Il est à noter que, dans ce cas, l'erreur commise est la plus grande et ce résultat est à considérer avec prudence.

Les résultats obtenus pour les valeurs de K et de k montrent que les constantes de diffusion et d'hydrogénation évoluent en fonction du temps θ d'attente sous hélium, c'est-à-dire en fonction de la concentration initiale en hydrogène réactif H^* (dans ces conditions, le modèle cinétique proposé n'est pas tout à fait exact car il faudrait tenir compte du fait que les constantes K et k dépendent aussi de la concentration en espèces H^*).

La constante de diffusion augmente lorsque la concentration en espèces H^* réactives diminue. Ce résultat peut être comparé au cas du bronze de tungstène H_xWO_3 où la constante de diffusion augmente lorsque la valeur de x diminue⁽¹²⁾. Les auteurs de cette publication précisaient d'autre part que les valeurs trouvées n'étaient pas reproductibles, suivant que l'expérience était effectuée sur différents endroits du solide. Il est possible que ce phénomène soit non seulement lié à la concentration en espèces hydrogène, mais aussi à

l'anisotropie du solide qui a déjà été observée par R.M.N. sur le "chromite de cuivre" $\text{Cu/Cr} = 1^{(13)}$.

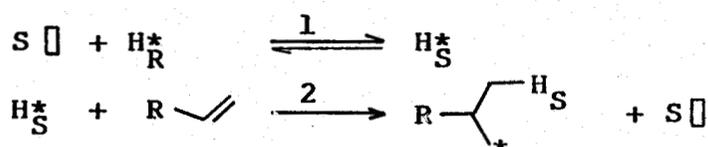
D'autre part, nous avons vu précédemment que la quantité d'espèces H^* ne varie pas sous hélium, mais seule la quantité d'espèces H^* réactives diminue. Par conséquent, si la vitesse de diffusion de l'espèce H^* du réseau vers la surface augmente avec θ , c'est, qu'effectivement, la variation du potentiel de surface provoque sa condensation dans le coeur du solide. Seule une certaine quantité d'hydrogène H^* reste encore réactive et sa mobilité est accentuée dans la mesure où la condensation provoque une augmentation de la concentration $[\text{H}_S^0 - \text{H}_S]$ des sites libres capables de l'accueillir.

4° - Diffusion de l'espèce hydrogène H^* du réseau vers la surface -

L'expérience consiste à arrêter, pendant un laps de temps (par exemple : 15 mn) (Schéma 2.5), le flux d'hydrocarbure au cours d'une consommation par l'isoprène à 150°C sous hélium. La courbe (Figure 2.5), représentant l'activité d'hydrogénation en fonction du temps t de consommation sous flux d'hydrocarbure, montre que l'hydrogène du réseau diffuse vers la surface. En effet, l'activité d'hydrogénation représente la vitesse de disparition de l'espèce hydrogène de surface consommé par l'isoprène et la courbe montre, qu'après coupure du flux d'hydrocarbure pendant un certain temps, la concentration en espèces H^* de surface a augmenté ($b > a$).

Cependant, l'activité initiale observée après cette interruption (b) reste inférieure à celle que l'on aurait dû détectée en considérant la quantité d'espèces hydrogène H^* consommables restant encore dans le solide (b') (cf. courbe Figure 2.3a). Par conséquent, cette diffusion de l'espèce hydrogène du réseau vers la surface est lente en absence d'hydrocarbure.

Ce résultat est à corréler avec les équations cinétiques que nous avons proposées :



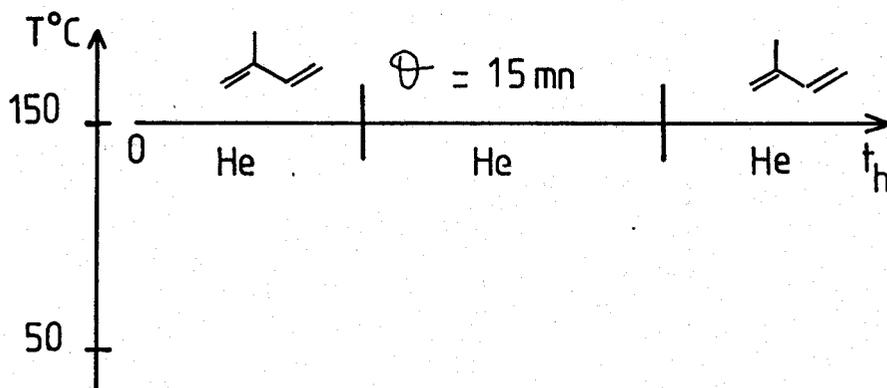


Schéma 2.5

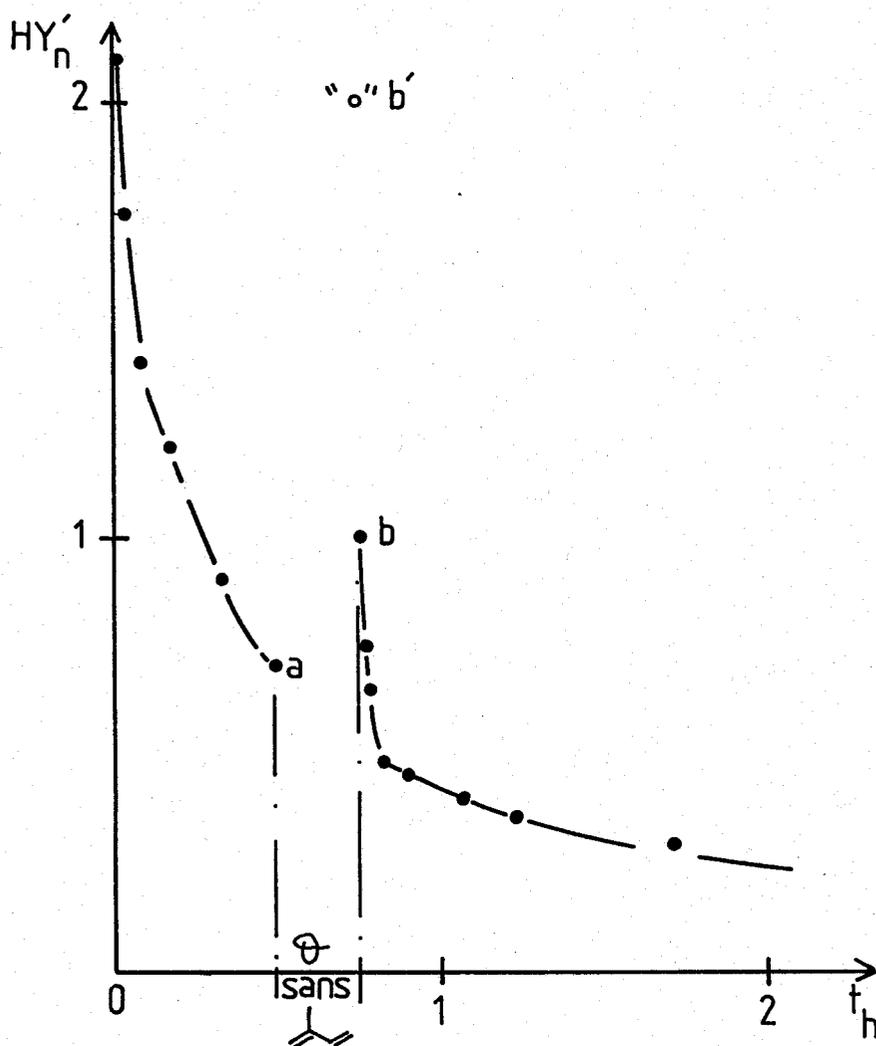


FIG. 2.5 : Diffusion de l'espèce H* du réseau vers la surface.

En effet, si H_S^* est consommé par l'hydrocarbure, la diffusion de H_R^* vers la surface est accentuée par déplacement de l'équilibre 1. Lors de la coupure du flux d'hydrocarbure, le solide tend lentement vers un état stationnaire.

III - DOSAGE DU RESERVOIR -

1° - Par l'hydrocarbure -

La consommation de l'hydrogène H^* par l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux a été réalisée par C.F. AISSI dans le but d'en évaluer la quantité. Ces expériences ont été réalisées en système statique et ne permettent donc pas de contrôler ou faire varier la concentration en espèces H^* ⁽¹⁴⁾.

En utilisant le système dynamique, nous pouvons connaître à chaque instant la quantité d'hydrogène H^* consommable : Q_{H^*} en intégrant la courbe de consommation par l'isoprène, représentant la vitesse de disparition de l'espèce H^* de surface en fonction du temps (Figure 2.1a) :

$$Q_{H^*} = n_{HC} \times \bar{\alpha}_m \times 2 \times \frac{1}{m} \text{ moles } H^*/g$$

n_{HC} = nombre de molécules d'hydrocarbure qui ont été hydrogénées

m = masse du catalyseur en g

$\bar{\alpha}_m$ = conversion moyenne en produits hydrogénés.

$$Q_{H^*} = d_T \frac{P_{HC}}{P_T} \times \frac{1}{22400} \times t_c \times \bar{\alpha}_m \times 2 \times \frac{1}{m} \text{ moles } H^*/g$$

d_T = débit Total en $cm^3/mn.$

P_T = Pression Totale : 760 torrs

P_{HC} = Pression d'Hydrocarbure en torr.

t_c = temps de la consommation totale en mn.

Notre modèle cinétique étant relativement juste, nous pouvons différencier la part d'hydrogène H^* de surface de celle du réseau en considérant que c'est tout d'abord l'espèce de

surface qui réagit avant d'être remplacée par une espèce du réseau. Schématiquement (Figure 2.6), la part d'hydrogène H^* de surface est représentée par le triangle délimité par la tangente à la vitesse initiale et la partie linéaire de la courbe extrapolée à $t = 0$.

Nous avons obtenu les résultats répertoriés dans le Tableau 2.2 :

$$Q_{H^*} = 4,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles } H^*/g$$

est la valeur la plus proche de la quantité réelle d'espèces hydrogène H^* contenues dans le solide en régime catalytique sous $H_2(g)$, que l'on ait pu trouver jusqu'à ce jour. Elle est sans doute encore inférieure à la réalité.

La valeur de Q_{H^*} , qui avait été déterminée par C.F. AISSI⁽¹⁴⁾ en système statique, est nettement inférieure : $0,72 \cdot 10^{-3}$ moles H^*/g . L'expérience a cependant été faite avec un temps de purge du circuit assez long (supérieur à 2 heures) et les résultats obtenus sont par conséquent cohérents.

2° - Par l'oxygène -

Par R.M.N. large bande du proton, l'oxydation du "chromite de cuivre" $Cu/Cr = 1$, préalablement réduit sous hydrogène, conduit à l'obtention d'une raie étroite. Ce phénomène a permis de mettre en évidence et d'évaluer la quantité d'espèces hydrogène H^* contenues dans le solide⁽¹⁴⁾.

Toutefois, C.F. AISSI a signalé le comportement particulier du "chromite de cuivre" $Cu/Cr = 0,5^*$ (décomposé à $500^\circ C$) qui, contrairement au "chromite de cuivre" $Cu/Cr = 1$ (décomposé à $370^\circ C$) que nous étudions, contient très peu de groupements hydroxyles. En effet, après oxydation de ce solide réduit, la raie étroite provoquée par l'oxydation des espèces H^* n'est pas observée mais un signal différent est relevé : celui d'une eau en réseau rigide, différente des groupements hydroxyles contenus dans le solide avant l'oxydation.

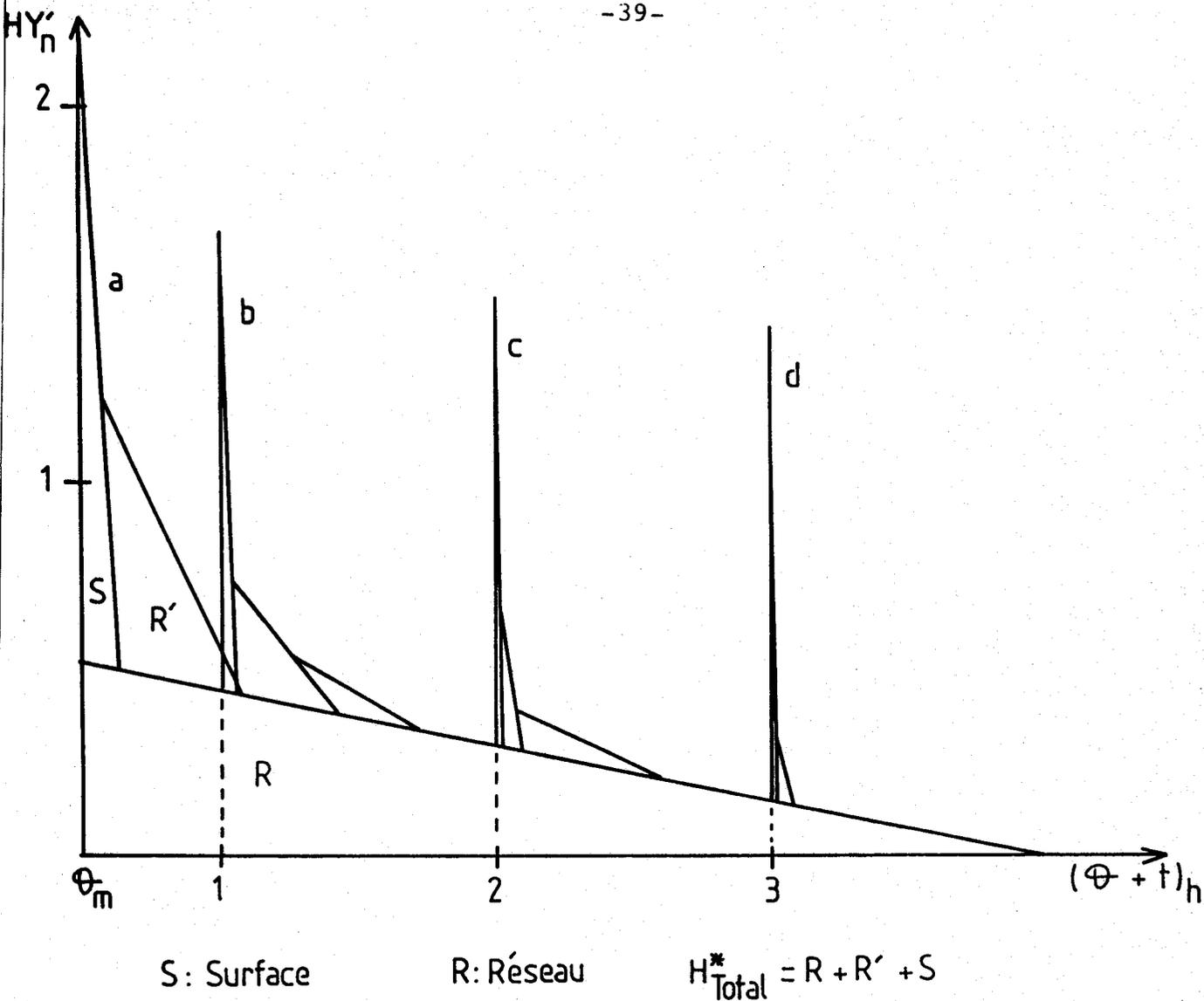


FIG. 2.6 : Evaluation de la quantité d'espèces H^* réactives.

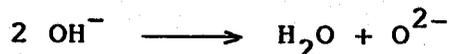
TABLEAU 2.2

temps θ en h	0,5	1	2	3
H^* Surface $\times 10^3$ moles/g	$0,46 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$
H^* Total $\times 10^3$ moles/g	$4,7 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,05$

Ce résultat a été expliqué par la réaction :



qui n'est pas suivie par :



contrairement au cas des solides décomposés à 370°C pour lesquels le taux d'hydroxylation après réduction est suffisant pour que le signal, observé par R.M.N. après oxydation du solide réduit, soit celui d'une eau physisorbée.

Ceci tendrait à montrer que cette eau est relativement mobile.

Des expériences de thermogravimétrie donnent des résultats différents suivant que l'oxygène pur (1 atm.) ou l'oxygène dilué à 10% dans l'azote ($P_{\text{O}_2} = 0,1$ atm.) est utilisé pour l'oxydation du "chromite de cuivre" $\text{Cu/Cr} = 1$, comme le montre la figure 2.7⁽⁸⁾.

- Dans le cas de l'oxygène pur (a), il est à remarquer que le solide a été préalablement purgé plus de 3 heures sous azote ; la prise de poids est très importante et très rapide, elle diminue aussitôt et nous observons, schématiquement, un pic. Cette réaction violente est en accord avec le caractère pyrophorique du solide.

- Dans le cas de l'oxygène dilué (b), l'adsorption reste rapide mais elle est beaucoup moins importante et atteint un palier montrant que le système se trouve dans un état stationnaire.

Ces deux expériences donnent, par conséquent, deux valeurs différentes pour la quantité d'espèces H^* contenues dans le solide (Q_{H^*}) :

- Sous oxygène pur : (a) $Q_{\text{H}^*} \approx 5,2 \cdot 10^{-3}$ moles H^*/g

- Sous oxygène dilué : (b) $Q_{\text{H}^*} = 0,72 \cdot 10^{-3}$ moles H^*/g ^(9a)

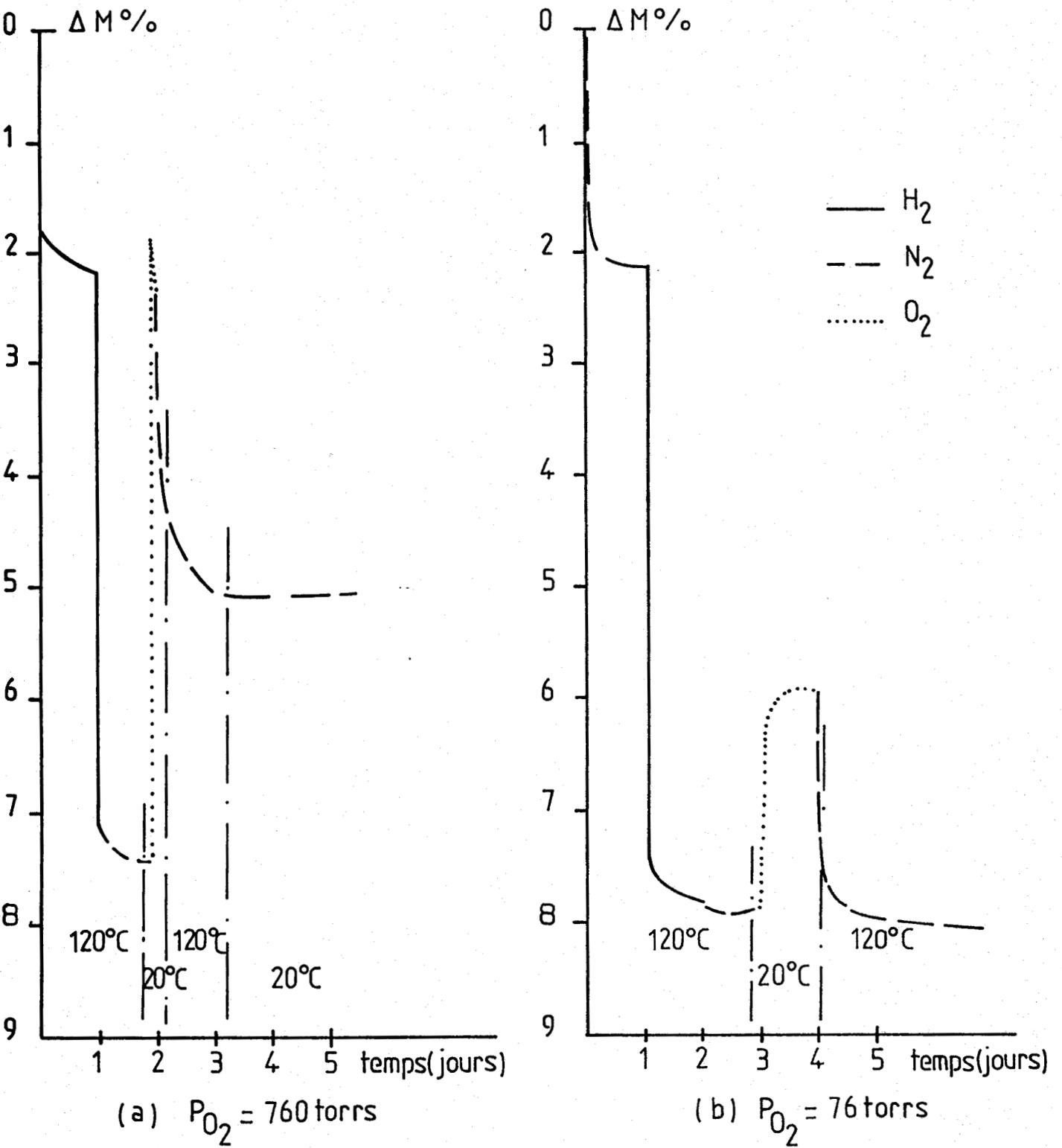


FIG. 2.7 : Thermogrammes de divers traitements du "chromite de cuivre".

Nous avons supposé, pour le calcul de Q_{H^*} sous oxygène pur, que les contributions des diverses espèces oxydées (Cu^+ , cuivre métal) sont identiques à celles trouvées sous oxygène dilué^(9a). La contribution du cuivre métallique est donc sans doute sous-estimée. D'autre part, l'adsorption rapide et importante d'oxygène est immédiatement suivie par la désorption d'eau qui masque peut-être l'adsorption maximale en oxygène. La valeur de Q_{H^*} est par conséquent approximative. Mais on constate qu'elle est du même ordre de grandeur que celle trouvée par consommation sous hélium à 150°C avec l'isoprène, après un temps d'attente θ_m ($4,7 \cdot 10^{-3}$ moles H^*/g). Par conséquent, malgré la longue purge sous azote, la pression atmosphérique d'oxygène permet d'extraire la totalité de l'espèce hydrogène H^* , mais n'aboutit pas à une mesure précise de cette quantité.

Sous oxygène dilué, la thermogravimétrie donne le résultat d'un état stationnaire qui ne permet pas l'évaluation de la quantité totale d'espèces H^* . En outre, la détermination de celle-ci suppose une parfaite connaissance de la structure des solides et de la contribution des diverses espèces à la prise de masse observée lors de l'oxydation à 20°C⁽⁹⁾.

Le dosage des espèces H^* par l'hydrocarbure présente différents avantages :

- Il ne fait intervenir aucun phénomène annexe.
- Il ne modifie pas au cours du dosage la structure du solide.
- Il permet de contrôler et de faire varier la quantité d'espèces H^* et aboutit à une étude cinétique du système.

La méthode appropriée au dosage de l'espèce H^* consiste par conséquent en sa consommation par hydrogénation de l'hydrocarbure sous hélium à 150°C avec un temps d'attente sous phase gaz inerte : θ minimal mais suffisant pour purger le circuit de traces d'hydrogène gazeux.

De plus, l'étude dynamique a permis de constater que le comportement du réservoir d'hydrogène est lié à la nature de la phase gaz.

L'ensemble des phénomènes tels que :

- La passivation de la surface en présence d'une phase gaz inerte, avec condensation de l'espèce H^* dans le coeur du solide, qui provoque l'évolution de la quantité Q_{H^*} et la variation de la constante de diffusion K en fonction de θ (temps d'attente sous hélium avant la consommation), système que nous avons assimilé au "cherry model".
- La réversibilité totale du réservoir purgé sous hélium quelques heures, après passage de la phase gaz hydrogène à pression atmosphérique et la réaction totale des espèces H^* en présence d'oxygène à pression atmosphérique.
- La corrélation avec le phénomène d'activation qui a été observé sur le "chromite de cuivre" $Cu/Cr = 1$ par R. BECHARA⁽¹⁰⁾ lors du changement de phase gaz hydrogène par hydrogène-diène.

peut être expliqué par une réaction de l'état de surface du solide en fonction de la nature de la phase gaz. Le potentiel de surface du solide semble, par conséquent, jouer un rôle dans le comportement du réservoir d'hydrogène et une étude dans ce sens pourrait apporter des éléments complémentaires.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) W.E. WALLACE,
Chem. Tech. 753 (1982).
- (2) G.C. BOND et P.A. SERMON
Catal. Rev. Sci. Eng. 8, 211 (1973).
- (3) G.C. BOND, P.A. SERMON et J.B. TRIPHATHI
Ind. Chem. Belge 38, 506 (1973).
- (4) P.A. SERMON et G.C. BOND
Trans. Faraday Soc. 76, 889 (1980).
- (5) J.P. MARCQ, X. WISPENNINCKS, G. PONCELET, D. KERAVIS et
J.J. FRIPIAT
J. of Catalysis 73, 309 (1982).
- (6) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P.
BONNELLE
Appl. Catal. 3, 187 (1982).
- (7) M. DAAGE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.
- (8) P. WALTER
Thèse de Troisième Cycle, Lille 1977.
- (9)a G. WROBEL
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.
b G. WROBEL, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
Nouv. J. de Chimie, à paraître.

- (10)a R. BECHARA
D.E.A., Lille 1982.
- b R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE
Appl. Catal., soumise.
- (11) S. SIEGEL
J. of Catalysis 30, 139 (1973).
- (12) AKOS VERTES et R. SCHILLER
J. Appl. Phys. 54 (1), (1983).
- (13) C.F. AISSI, M. DAAGE, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, J.B.
NAGY et E.G. DEROUANE
J. Of Catalysis 76, 231 (1982).
- (14) C.F. AISSI
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.

--oooOooo--

CHAPITRE 3

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ROLE CATALYTIQUE DE L'ESPECE H*

CHAPITRE 3

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

ROLE CATALYTIQUE DE L'ESPECE H*

Les catalyseurs de type "chromite de cuivre" sont utilisés dans le milieu industriel pour leur bonne sélectivité dans les réactions d'hydrogénation. Celles-ci sont cependant accompagnées de réactions d'isomérisation ou d'échange.

Il s'avère intéressant d'étudier, non seulement le rôle catalytique de l'espèce hydrogène H* réactive pour l'hydrogénation de diènes, mais aussi sa participation éventuelle à la réaction d'isomérisation.

I - REACTION D'ISOMERISATION -

Nous avons étudié la réaction d'isomérisation du pentadiène 1,3-trans, tout d'abord en faisant varier la phase gaz, puis la quantité d'espèce hydrogène H* du solide.

1° - Changement de phase gaz -

a) Phase gaz inerte -

En absence d'hydrogène en phase gaz à 50°C, l'activité d'hydrogénation est inexistante, tandis que l'activité d'isomérisation reste la même sous hélium et sous hydrogène (Schéma 3.1) (Tableau 3.1).

Nous constatons en effet que le rapport des activités d'isomérisation sous hydrogène et sous hélium I_2/I_1 est voisin de 1. Ce résultat est en accord avec l'ordre 0 de la réaction d'isomérisation par rapport à l'hydrogène en phase gaz⁽¹⁾.

b) Oxydation partielle du catalyseur -

L'oxydation partielle du catalyseur (Schéma 3.2) (Tableau 3.2) consomme une certaine quantité d'espèces H* du solide et oxyde les sites actifs, car aucune activité d'hydrogénation ou d'isomérisation n'est observée après passage d'une faible quantité d'air sur le solide. Ce résultat montre que les groupements hydroxyles, toujours présents sur le solide, ne sont pas les sites isomérisants.

2° - Variation de la quantité d'espèces hydrogène H* du solide -

Sous hélium à 150°C, l'activité d'hydrogénation décroît au cours du temps jusqu'à s'annuler et correspond à la diminution des espèces H* dans le solide (Chapitre 2 : Schéma 2.3., Figure 2.1a).

Il est important de rappeler qu'à 50°C, sous hélium, seule la réaction d'isomérisation est observée ; celle-ci ne consomme pas d'hydrogène, mais permet d'étudier la réactivité en surface du catalyseur vis-à-vis de l'isomérisation.

TABLEAU 3.1

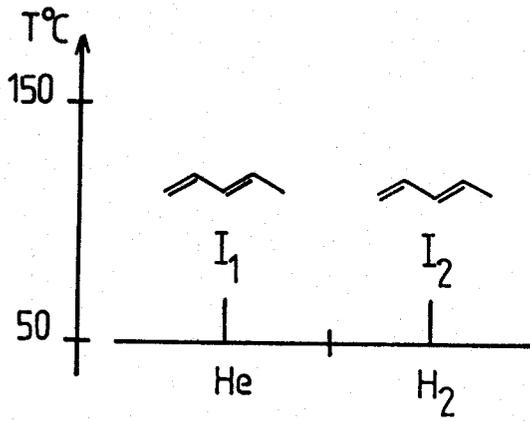


Schéma 3.1

Exp.	I_1	I_2	I_2/I_1
I	1,8	1,6	0,9
II	1,4	1,4	1
III	2,3	1,8	0,8

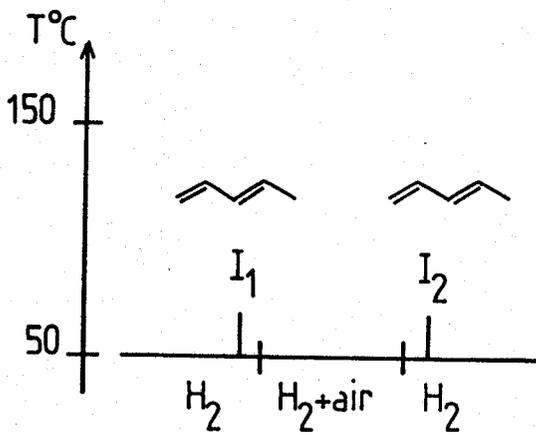


Schéma 3.2

TABLEAU 3.2

I_1	I_2
1,6	0

Dans le but d'obtenir une corrélation entre la réaction d'isomérisation (I) et l'hydrogène H*, nous avons mesuré, à 50°C, l'activité d'isomérisation sous hélium avant et après consommation, par l'isoprène, de quantités variables d'espèces H* (Schéma 3.3). En effet, des temps de consommation t différents, compris entre 0 et t_c (t_c : consommation totale des espèces H*), permettent de faire varier la quantité d'hydrogène H* restant dans le solide ([H*]) ; la Figure 2.1c du chapitre précédent donne la correspondance entre t et [H*]. La variation de l'activité d'isomérisation en fonction de [H*] contenu dans le solide est représentée sur la Figure 3.1.

Différentes constatations peuvent être faites :

- pas d'isomérisation lorsqu'il n'y a plus d'espèces H*
- pas de modification de la réactivité tant que [H*] > 20%
- lorsque [H*] < 20%, il existe une relation pratiquement linéaire entre l'isomérisation et la concentration en espèces H*.

Les espèces hydrogène H* participent par conséquent à la réaction d'isomérisation.

D'autres conclusions peuvent être déduites de cette expérience :

- Tant que [H*] > 20%, l'état de surface du solide reste catalytiquement inchangé pour l'isomérisation. Par un phénomène de diffusion de l'hydrogène H* du réseau vers la surface, lors de la consommation, la surface est totalement régénérée. L'ordre apparent de la réaction sous hélium à 50°C est de zéro par rapport à l'hydrogène H* tant que sa concentration dans le solide est supérieure à 20%.
- Lorsque [H*] < 20%, l'hydrogène de surface [H_S*] est proportionnel à l'hydrogène H* du réseau [H_R*] et l'ordre de la réaction, sous hélium à 50°C, est proche de un par rapport à l'hydrogène :

$$v_I = k[H^*]^x$$

quand [H*] > 20% x = 0

quand [H*] < 20% x ≈ 1

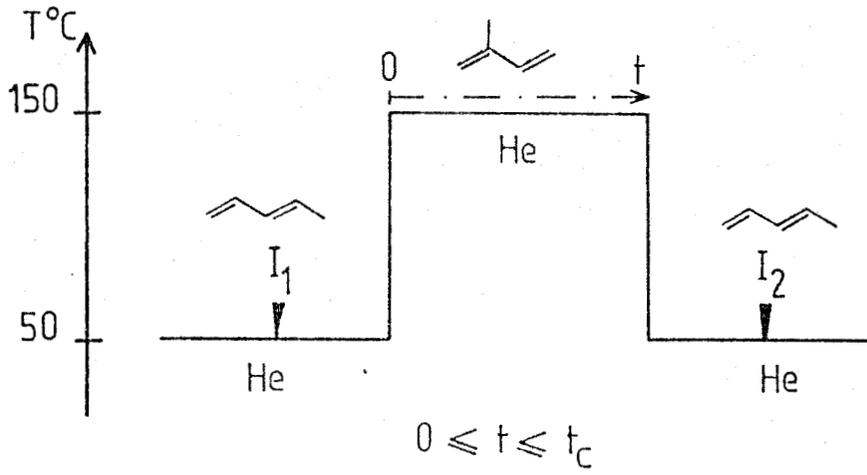


Schéma 3.3

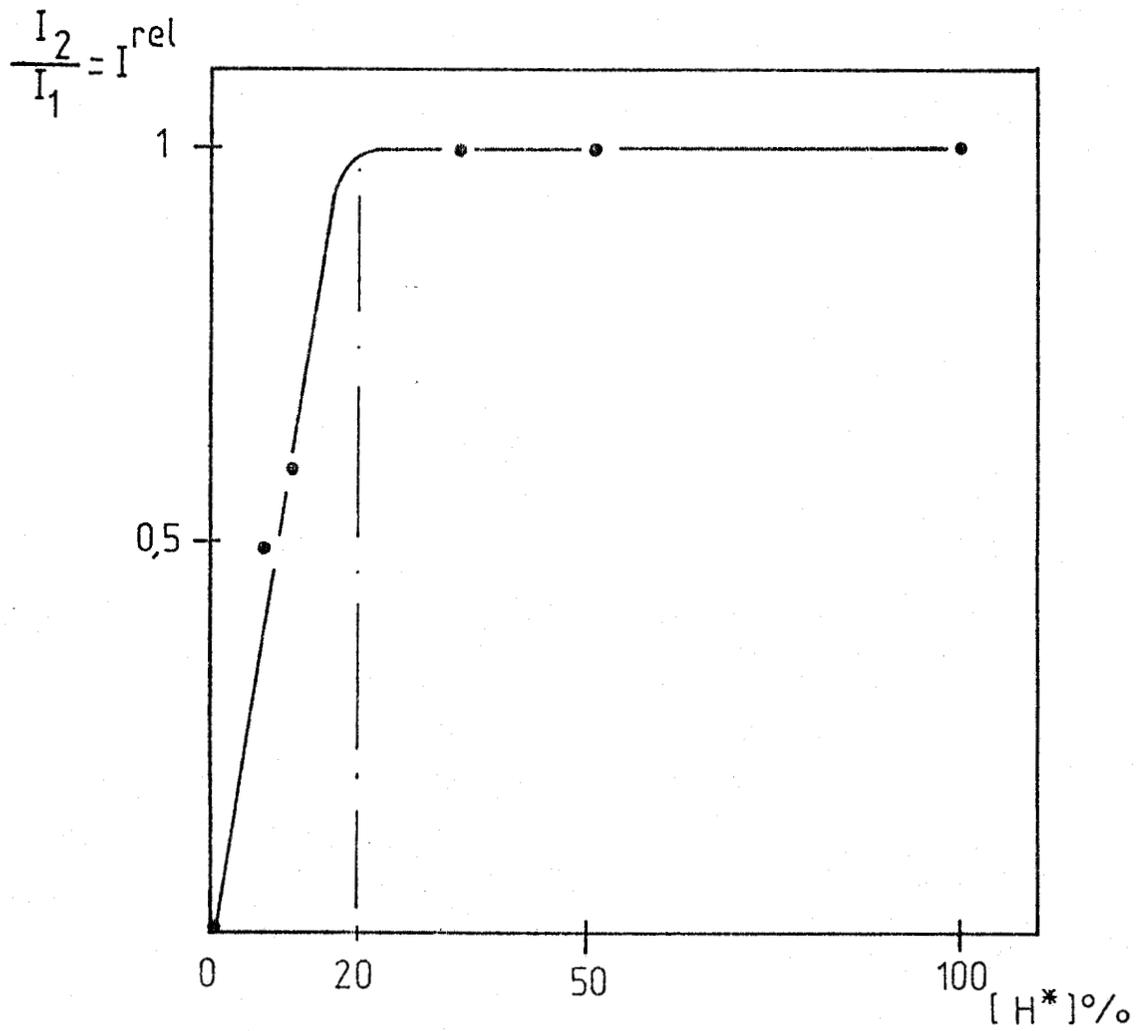


FIG. 3.1 : Activité d'isomérisation relative en fonction de la concentration en espèces H*.

II - REACTION D'HYDROGENATION -

La réaction d'hydrogénation n'est observée dans les conditions catalytiques (50°C) qu'en présence d'hydrogène gazeux. Le seul cycle, qui puisse être étudié, est représenté par le Schéma 3.4.

Les résultats obtenus pour l'activité catalytique (à 50°C) sous $H_2(g)$ avant et après consommation par l'isoprène sous hélium à 150°C sont identiques : les activités d'hydrogénation (HY) et d'isomérisation (I) sont égales :

$$HY_1 = HY_2 \quad \text{et} \quad I_1 = I_2$$

Les espèces H^* de surface, participant à la réaction d'isomérisation sont, par conséquent, rapidement régénérées par l'hydrogène gazeux à 50°C et ceci est en accord avec la réversibilité totale du réservoir d'hydrogène sous $H_2(g)$ (cf. Chapitre précédent).

Dans le cas où l'espèce H^* participe, non seulement à la réaction d'isomérisation (comme nous l'avons vu précédemment), mais aussi à la réaction d'hydrogénation ; il est probable que le même phénomène se produit pour l'hydrogénation.

Ce procédé ne permet pas de mettre en évidence le rôle éventuel de l'espèce H^* dans l'hydrogénation et seule une étude à l'aide du deutérium pourra préciser la participation de celle-ci dans la réaction catalytique.

1° - Marquage au deutérium -

Pour déterminer le rôle de l'espèce H^* dans la réaction catalytique, un marquage au deutérium approprié est nécessaire. En effet, les différents types d'hydrogène présents au cours de la réaction susceptibles d'intervenir sont :

- les groupements hydroxyles OH
- l'hydrogène de la phase gaz $H_2(g)$

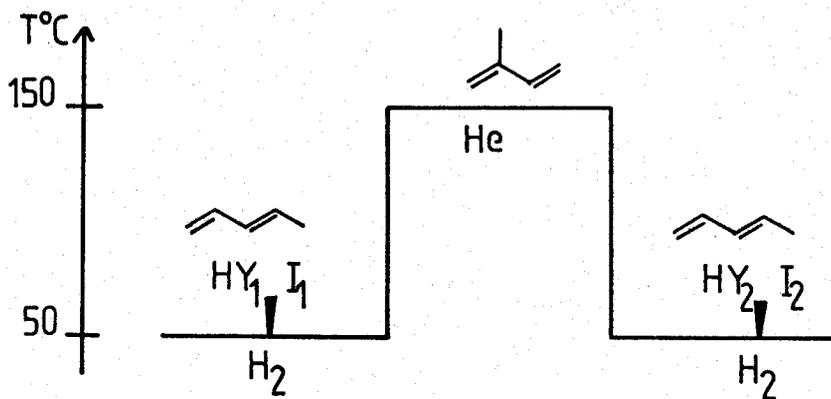


Schéma 3.4

TABLEAU 3.3 : Distributions isotopiques

Exp.	i	α_i	α_H	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	\bar{n}_D
a	<chem>CC(C)=C</chem>	4,9	40,1	41,6	40,1	15,5	2,8	-	2
	<chem>C=CC</chem>	29,2		9,4	51,2	25,3	2,8	-	
	<chem>C=CC=C</chem>	60,0		11,0	40,4	32,2	13,8	-	
	<chem>CC=C</chem>	5,9		60,6	33,2	5,8	0,4	-	
b	<chem>CC(C)=C</chem>	1,3	20,7	57,8	26,7	13,9	0,4	1,2	0,9
	<chem>C=CC</chem>	18,1		46,1	39,2	11,7	2,5	0,5	
	<chem>C=CC=C</chem>	79,3		94,5	5,3	0,2	-	-	
	<chem>CC=C</chem>	1,3		35,9	46,8	16,1	1,2	-	
c	<chem>CC(C)=C</chem>	4,0	18,3	99,3	0,7	-	-	-	0,17
	<chem>C=CC</chem>	12,1		92,3	7,7	-	-	-	
	<chem>C=CC=C</chem>	81,7		100	-	-	-	-	
	<chem>CC=C</chem>	2,2		87,1	12,9	-	-	-	

- l'hydrogène du solide H^*
- les hydrogènes échangeables de l'hydrocarbure H_{HC} .

Différentes possibilités s'offrent à nous quant au changement de phase gaz :

1° - Réduction du catalyseur sous $D_{2(g)}$ et réaction catalytique sous $D_{2(g)}$, Schéma 3.5a, le système est D^* , OD , $D_{2(g)}$, H_{HC} .

2° - Réduction du catalyseur sous $H_{2(g)}$ et réaction catalytique sous $D_{2(g)}$, Schéma 3.5b, le système est H^* , OH , $D_{2(g)}$, H_{HC} .

3° - Réduction du catalyseur sous $D_{2(g)}$ et réaction catalytique sous $H_{2(g)}$, Schéma 3.5c, et le système est alors D^* , OD , $H_{2(g)}$, H_{HC} .

Dans le tableau 3.3, nous avons reporté les distributions isotopiques des différents produits obtenus au cours de la réaction.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par BURWELL et Coll. pour la deutérogénéation du 1-hexène⁽²⁾.

Nous constatons que, pour les expériences a et c, la marque des produits hydrogénés est éloignée de celle attendue sur des catalyseurs oxydes (c'est-à-dire un fort maximum en d_2)^(2,3). Alors que, dans l'expérience b, la valeur est plus proche de la théorie ($d_0 = 100\%$), les distributions obtenues pour a et c sont généralement celles que l'on observe sur les catalyseurs métalliques⁽⁴⁾.

Bien que la distribution observée en c ne présente pas le maximum attendu en d_2 , la marque de l'isoprène laisse apparaître une réaction d'échange qui provoque certainement une dilution isotopique au niveau du solide. Ce phénomène a déjà été suggéré sur l'oxyde de chrome et le chromite de cuivre^(2,5).

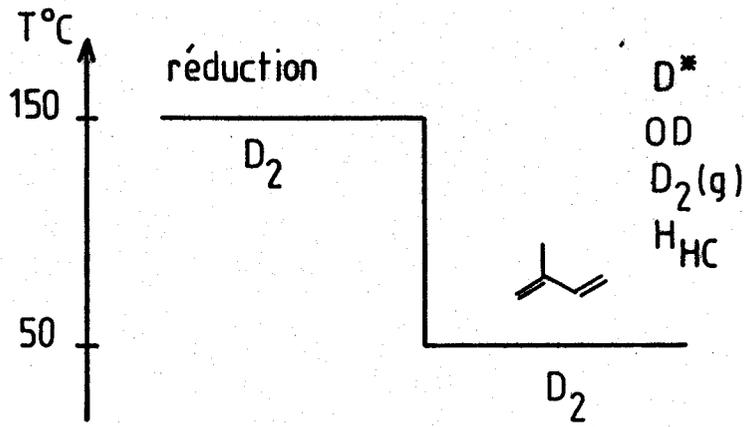


Schéma 3.5 a

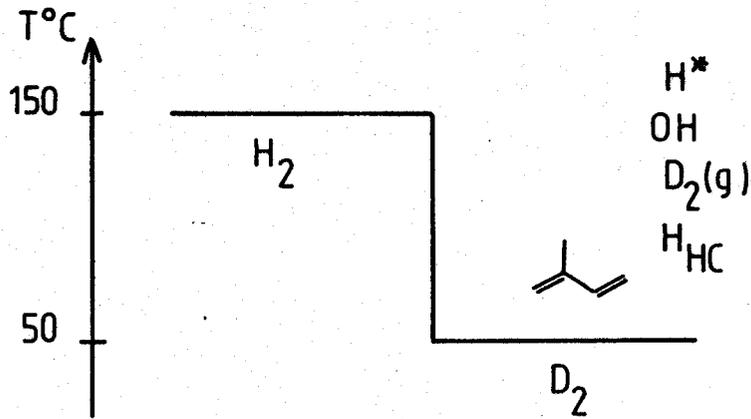


Schéma 3.5 b

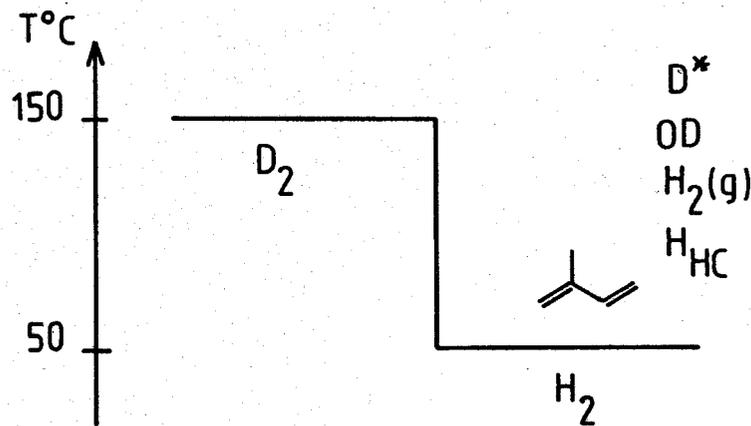


Schéma 3.5 c

Pour s'abstraire de la réaction d'échange, le paramètre significatif est le nombre d'atomes de deutérium introduits par molécule hydrogénée \bar{n}_D (Chapitre 1). Dans ce cas, la distribution observée s'explique entièrement par la réaction d'échange et une conclusion, quant au caractère métallique ou non de notre catalyseur, serait par conséquent excessive. En effet, les corrélations structure-activité⁽⁶⁾ ont montré que ce catalyseur avait un caractère oxyde dans la mesure où les sites d'hydrogénation font intervenir les ions Cu^+ en sites octaédriques de la phase spinelle. La valeur de \bar{n}_D , obtenue pour l'expérience (a), est de 2 et correspond à la valeur théorique attendue lorsque seules les espèces deutérium que nous avons considérées interviennent dans la réaction. Ceci montre :

- qu'il n'existe pas d'auto-hydrogénation, comme il a été observé avec l'hydrogénation de l'éthylène sur le palladium⁽⁷⁾ et pas de formation de polymères hydrogénants. En effet, dans ce cas, la valeur de \bar{n}_D serait inférieure à 2.

- qu'une réaction d'échange entre H_g^* et la phase gaz ou de recombinaison de deux espèces H^* pour former de l'hydrogène gazeux est négligeable à 50°C, comme cela a été suggéré par BURWELL pour l'hydrogénation du 1-hexène⁽²⁾. Dans ce cas, la valeur de \bar{n}_D serait supérieure à 2. Ce résultat confirme d'autre part l'absence de perte d'hydrogène par la phase gaz en thermogravimétrie (cf. Chapitre précédent).

2° - Mise en évidence du rôle catalytique de l'espèce H^* -

L'expérience (b), qui consiste à réduire le catalyseur sous hydrogène gazeux et réaliser la réaction catalytique sous deutérium, donne une valeur de \bar{n}_D proche de 1. Ce résultat démontre que des espèces hydrogène ont participé à la réaction et met en évidence l'intervention des espèces H^* du solide dans la réaction catalytique.

L'expérience (c) donne une valeur de \bar{n}_D assez faible et semble en contradiction avec le résultat obtenu pour l'expérience (b). En effet, la valeur attendue était aussi de 1 alors que nous obtenons une valeur de 0,17.

Notre première interprétation a été d'attribuer ce phénomène à un effet isotopique. Le rapport entre la vitesse d'hydrogénation et la vitesse de deutérogénéation est une estimation de l'importance de cet effet et on trouve :

$$v_{H_2}/v_{D_2} = 3,6$$

alors que le rapport de \bar{n}_D entre l'expérience (b) et (c) est :

$$\frac{\bar{n}_{D(b)}}{\bar{n}_{D(c)}} = 6,2$$

Cette valeur est beaucoup trop grande pour que l'on puisse interpréter ce phénomène seulement par un effet isotopique, la vitesse de migration de l'espèce D^* du réseau vers la surface étant probablement plus lente que celle de l'espèce H^* ; il s'y ajoute vraisemblablement un effet de dilution des espèces H^* et D^* par la phase gaz à la surface du solide . Cet effet est d'autant plus important que les \bar{n}_D sont des valeurs intégrées et non pas des valeurs instantanées.

REMARQUE : Cette étude pourrait être éventuellement poursuivie par l'analyse du comportement du réservoir de deutérium par analogie avec l'étude menée dans le chapitre précédent.

3° - Etude du réservoir à l'aide du deutérium -

L'expérience (b) donne une valeur de \bar{n}_D proche de 1, ce qui montre la participation d'une entité H^* et d'un atome de deutérium lors de la réaction. Si on suppose que le second atome de deutérium reste sur le solide, des injections successives d'isoprène (30 μ l) sur un catalyseur réduit sous hydrogène devraient faire évoluer la valeur de \bar{n}_D (Schéma 3.6). Le réservoir d'hydrogène devient alors un réservoir de deutérium. La Figure 3.2 montre effectivement que \bar{n}_D augmente

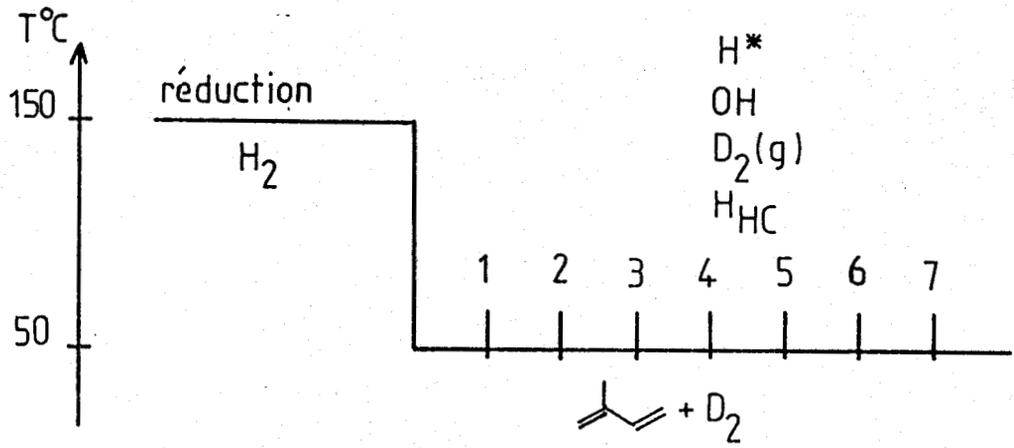


Schéma 3.6

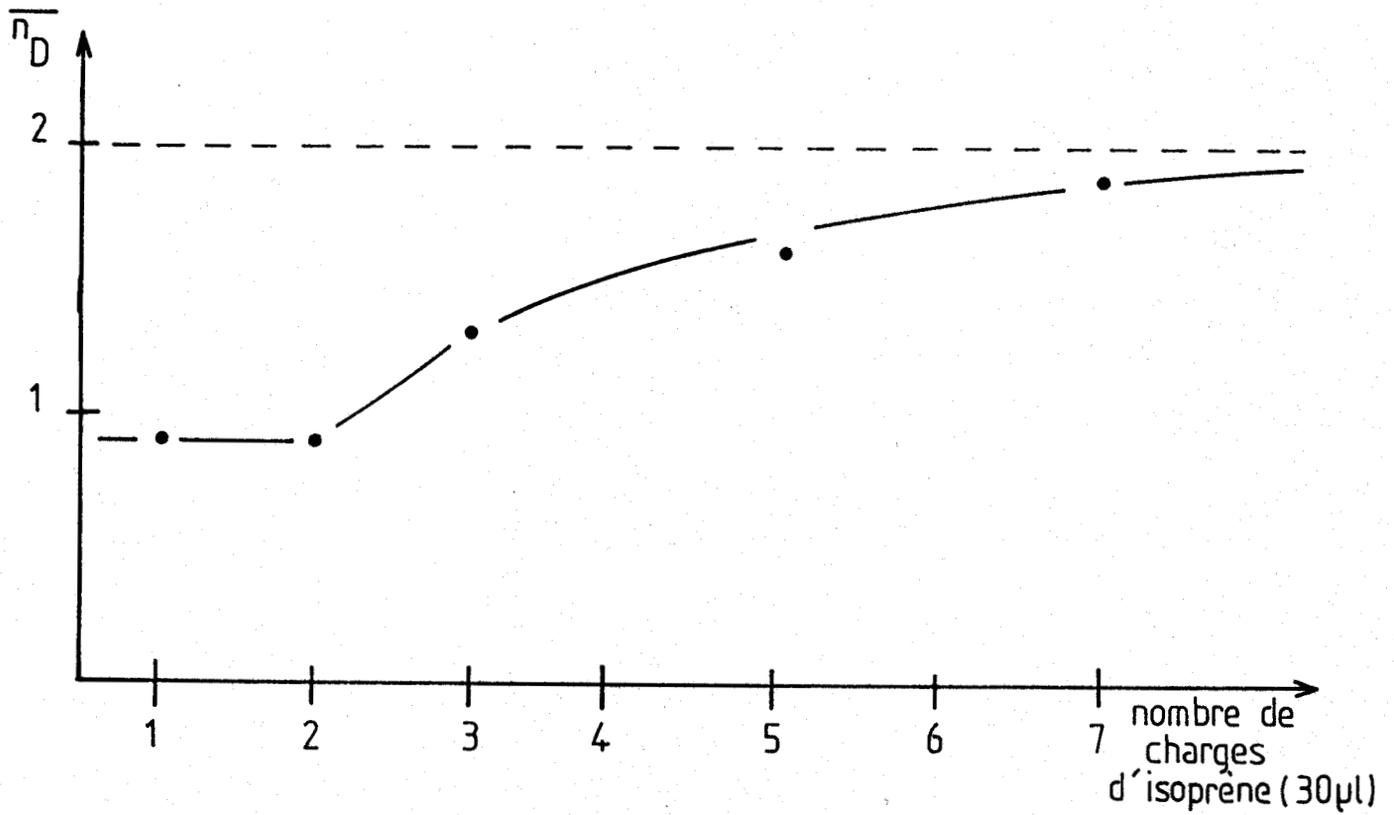
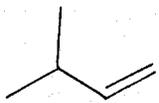
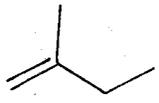
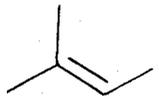
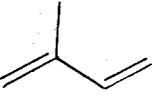


FIG. 3.2 : Evolution de \bar{n}_D sous flux diène-deutérium.

TABLEAU 3.4 : Distributions isotopiques

Molécules		1	2	3	5	7
	α_i	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2
	d_0	57,8	47,0	45,9	46,7	52,2
	d_1	26,8	38,7	37,9	35,4	31,7
	d_2	13,9	11,7	12,9	14,3	11,8
	d_3	0,3	2,3	2,9	3,0	3,5
	d_4	1,2	0,4	0,4	0,7	0,7
	α_i	18,1	16,7	15,3	12,4	9,5
	d_0	46,1	45,7	41,1	33,9	20,7
	d_1	39,2	38,3	38,0	41,0	46,8
	d_2	11,7	12,2	15,3	18,3	22,9
	d_3	2,5	3,3	4,3	5,5	7,6
	d_4	0,5	0,6	1,0	1,4	2,0
	α_i	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2
	d_0	35,9	53,9	34,8	52,4	41,6
	d_1	46,8	31,5	38,6	25,1	31,1
	d_2	16,1	11,3	20,4	15,1	18,8
	d_3	1,2	2,6	5,5	5,7	6,9
	d_4	-	0,7	0,7	1,7	1,6
	α_i	79,3	81,0	82,5	85,0	88,0
	d_0	94,5	89,8	91,4	88,8	90,1
	d_1	5,3	9,7	8,4	10,6	9,3
	d_2	0,2	0,5	0,3	0,6	0,6
	d_3	-	-	-	-	-
	d_4	-	-	-	-	-
	α_T	20,7	19,0	17,5	15,0	12,0
	$\overline{n_D}$	0,9	0,9	1,3	1,6	1,95

au cours des charges d'isoprène et atteint la valeur de 2 (résultat de l'expérience 3.5a). Le système H^* , $D_2(g)$ (b) a évolué vers D^* , $D_2(g)$ (a).

Une estimation quantitative du nombre d'espèces hydrogène fournies par le catalyseur peut être faite en tenant compte du volume des charges d'hydrocarbure et des \bar{n}_D :

$$\bar{n}_H = \frac{1}{m} \sum_i (2 - \bar{n}_{D_i}) \cdot \alpha_i \cdot V_i \cdot \frac{d}{M}$$

α_i = conversion en produits hydrogénés pour la charge i

\bar{n}_{D_i} = nombre moyen de deutérium introduit par molécule hydrogénée pour la charge i

V_i = volume en cm^3 de la charge i

d et M = la masse volumique en g/cm^3 et la masse molaire en g/mole de l'isoprène

d = 0,6806 g/cm^3 M = 68,11 g/mole

m = la masse du catalyseur en g

\bar{n}_H = le nombre total d'espèces hydrogène ayant participé à la réaction exprimé en moles/g de catalyseur

$$\bar{n}_H = 2,8 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ moles/g}$$

Si, sous hélium, toutes les espèces hydrogène proviennent nécessairement du solide, en présence d'une phase gaz hydrogénante, la situation apparaît tout à fait différente. En effet, l'étude du mécanisme réactionnel⁽⁶⁾, résumé par le Schéma 3.7, a montré que le premier hydrogène introduit dans le diène est une espèce H^- associée à un ion Cu_O^+ , celui-ci est par conséquent fourni par le solide. Par contre, le deuxième hydrogène, c'est-à-dire un proton, peut être fourni par les groupements hydroxyles ou par la phase gaz au cours du processus d'activation de l'hydrogène moléculaire. Bien que cette dernière hypothèse apparaisse comme la plus probable, la participation des protons des groupements hydroxyles n'a pu être exclue. Si tel était le cas, la valeur

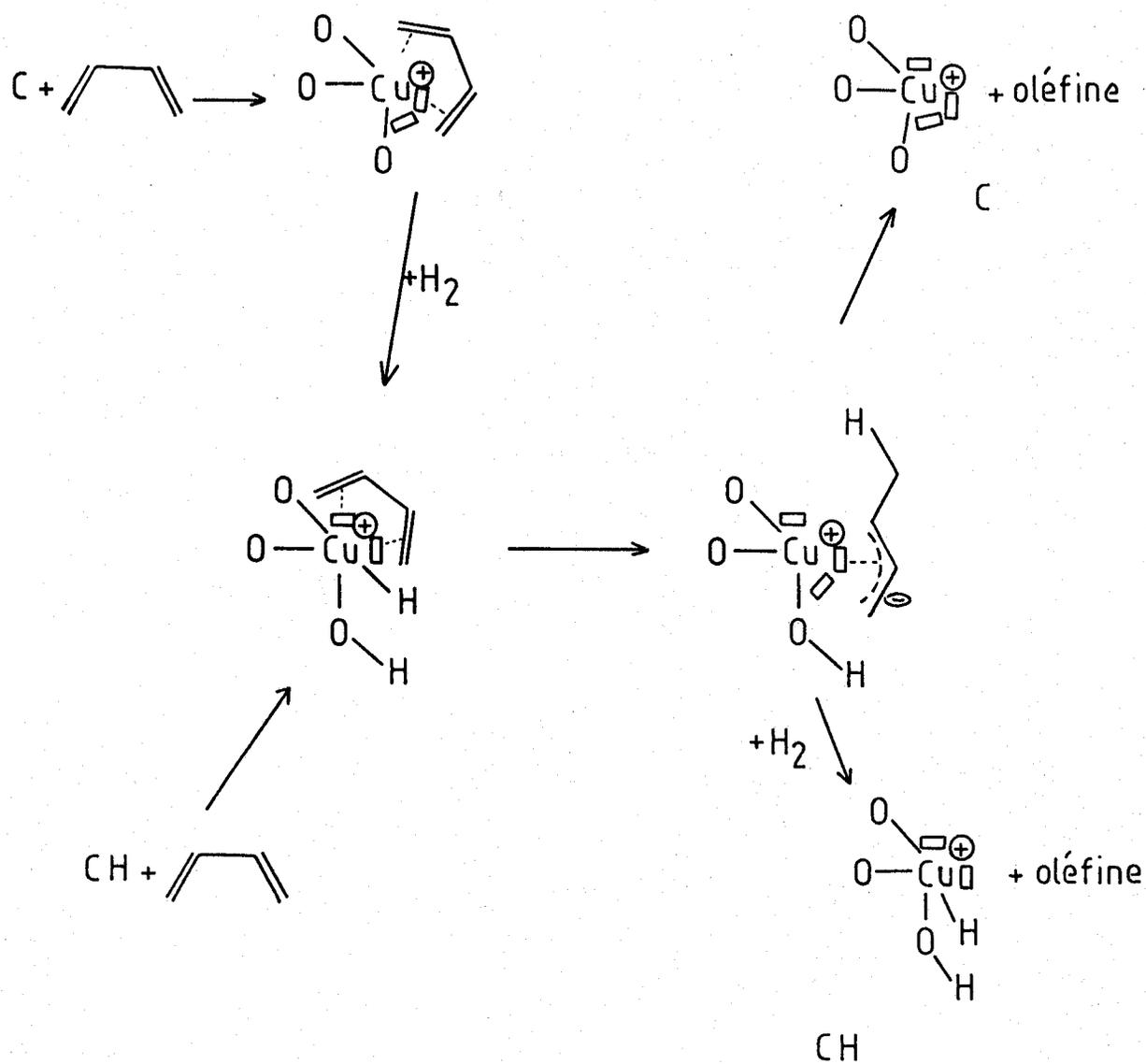


Schéma 3.7 : Hydrogénation des diènes (ref. 1)

de \bar{n}_H , déterminée sous deutérium, devrait correspondre à la moitié de la quantité des espèces H^* mesurée sous hélium ($Q_{H^*}/2$). La valeur intermédiaire que nous obtenons : $2,8 \cdot 10^{-3}$ moles/g par rapport à Q_{H^*} ($4,7 \cdot 10^{-3}$ moles/g) et $Q_{H^*}/2$ ($2,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$ moles/g) montre qu'une contribution des groupements OH est plausible. Ceci est compatible avec la réaction d'échange observée entre l'espèce H^* et $D_2O^{(1)}$.

La valeur qui nous semble la plus précise, bien qu'évaluée par défaut, reste celle obtenue par consommation sous hélium.

III - PROPRIETES INTRINSEQUES DU RESERVOIR DEDUITES DE L'UTILISATION DE LA REACTION CATALYTIQUE -

1° - Régénération des sites actifs par l'espèce H^* du réseau -

Un test catalytique à $50^\circ C$ permet de contrôler l'activité d'isomérisation et d'hydrogénation, si l'hydrocarbure utilisé est par exemple le trans 1,3-pentadiène.

Le catalyseur partiellement oxydé n'est plus actif à $50^\circ C$ sous $H_{2(g)}$; aucune activité d'hydrogénation ou d'isomérisation n'est observée. Si l'expérience, suivant le Schéma 3.8, est réalisée, le catalyseur partiellement oxydé, laissé deux heures à $150^\circ C$ sous hélium, retrouve une activité d'hydrogénation et d'isomérisation sous $H_{2(g)}$ à $50^\circ C$. Dans le cas de l'isomérisation, qui est observée sous hélium à $50^\circ C$, la même expérience peut être faite en contrôlant l'activité d'isomérisation sous hélium à $50^\circ C$ (Schéma 3.9) ; dans ce cas, également, l'activité d'isomérisation est à nouveau régénérée.

Une propriété intrinsèque du réservoir d'hydrogène intervient, l'hydrogène du réseau régénère à $150^\circ C$ sous hélium les sites d'hydrogénation et d'isomérisation de surface qui ont été oxydés.

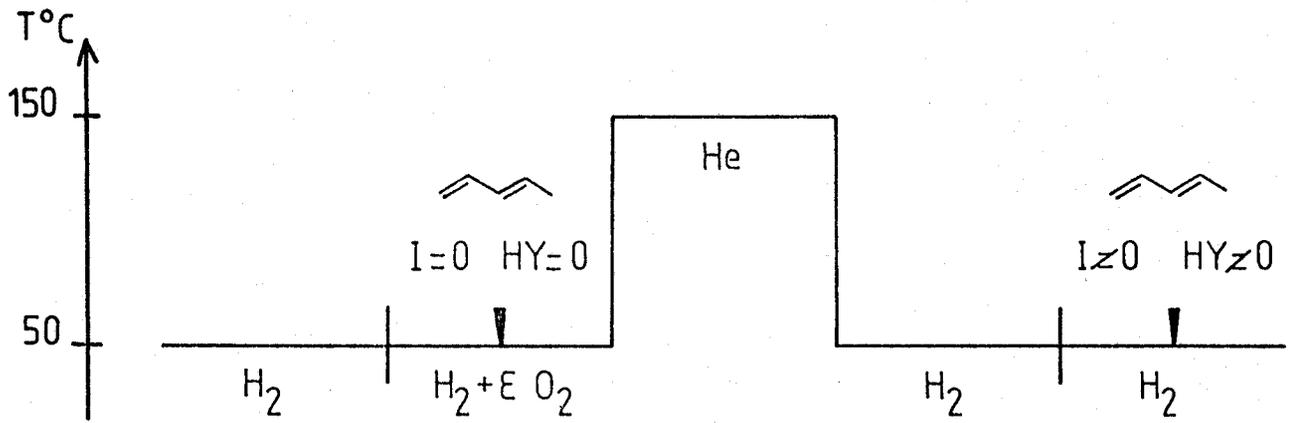


Schéma 3.8

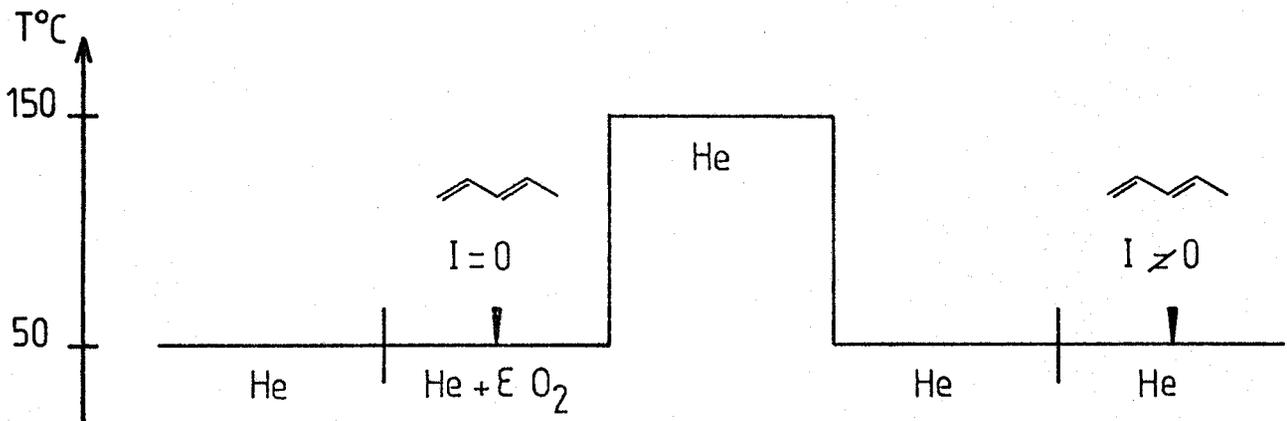


Schéma 3.9

REMARQUE : Dans le cas d'une oxydation complète, consommant la totalité des espèces H^* , une réduction du solide sous hydrogène gazeux à $150^\circ C$ est nécessaire.

Il est important de signaler que les sites d'isomérisation et d'hydrogénation ne sont pas identiques. D'après certains travaux effectués au laboratoire⁽⁶⁾, les sites d'hydrogénation font intervenir les ions Cu^+ en sites octaédriques et les sites d'isomérisation les ions Cr^{3+} .

Dans ces conditions, la régénération des sites d'hydrogénation et celle des sites d'isomérisation s'effectue suivant des processus différents :

. **Isomérisation** : Si l'ion Cr^{3+} intervient dans la réaction d'isomérisation, le site "oxydé" est du type $Cr^{3+}-OH$ et, dans ce cas, il n'y a pas de modification du degré d'oxydation. La régénération se fait par déplacement du groupe OH ou formation d'eau. Ce résultat est à rapprocher du phénomène d'activation par traitement thermique de Cr_2O_3 ⁽⁸⁾. La régénération du site d'isomérisation nécessite par conséquent l'intervention d'une espèce hydrogène H^* et est probablement due à un effet thermique.

. **Hydrogénation** : La mise sous oxygène du catalyseur modifie le degré d'oxydation du cuivre dans le site hydrogénant ($Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$), ce qui a été montré par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.)⁽⁹⁾.

La régénération du site Cu^+ , H^- nécessite donc une réduction qui fait intervenir deux espèces H^* .

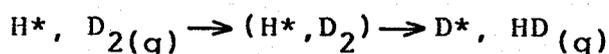
Il aurait peut-être été possible de distinguer ces deux phénomènes en faisant varier la température de régénération sous hélium. Il est cependant à considérer que la réduction du cuivre commence dès $120^\circ C$ et, par conséquent, il n'est absolument pas évident que les domaines de température de régénération des sites d'isomérisation et d'hydrogénation puissent être différenciés.

2° - Echange entre l'espèce H* et l'hydrogène de la phase gaz -

L'expérience (d) (Schéma 3.10) consiste à réduire le catalyseur sous hydrogène gazeux, puis le laisser deux heures sous $D_2(g)$ à la température de réduction : $150^\circ C$. La réaction catalytique est réalisée à $50^\circ C$ sous $D_2(g)$. Dans ce cas, la valeur de $\overline{n_D}$ obtenue est de 1,34 (Tableau 3.4). La quantité d'espèces hydrogène H* intervenant dans la réaction est par conséquent importante et intermédiaire entre les valeurs obtenues pour les expériences (a) et (b), respectivement 2 et 0,9.

Ceci montre qu'à $150^\circ C$, l'échange entre la phase gaz $D_2(g)$ et H* est très lent et confirme qu'il est d'autant plus négligeable à $50^\circ C$ (interprétation de $\overline{n_D} = 2$ résultant de l'expérience (a)II-1°).

Comme l'a montré également la thermogravimétrie, cette réaction ne peut donc se faire par recombinaison des espèces H* en hydrogène gazeux et on pourrait donc envisager, pour cette réaction, la formation d'une espèce de type H_3 comme l'a déjà proposé TEICHNER sur un catalyseur Pt/Al_2O_3 ⁽¹⁰⁾ :



Nous avons mis en évidence, dans ce chapitre, le rôle catalytique de l'espèce hydrogène H* dans les réactions d'isomérisation et d'hydrogénation :

- Dans le cas de l'isomérisation, par une étude de l'activité d'isomérisation en fonction de la concentration en espèces H*.
- Dans le cas de l'hydrogénation par un marquage au deutérium.

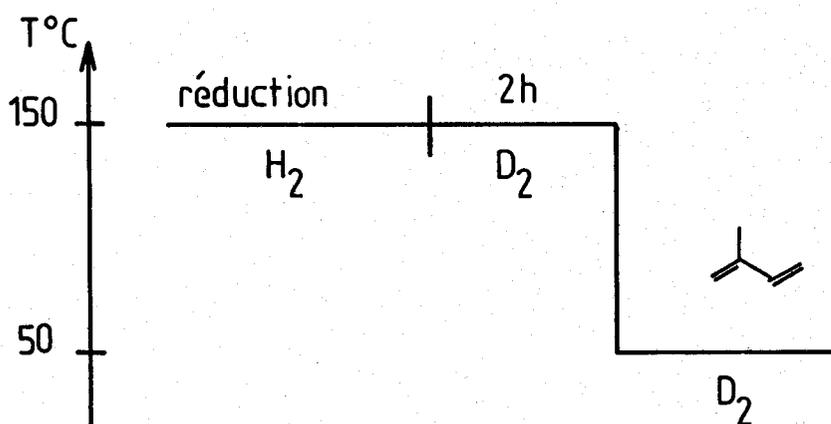
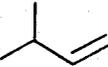
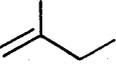
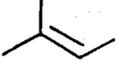
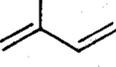


Schéma 3.10

TABLEAU 3.5 : distributions isotopiques

molécule	d_0	d_1	d_2	d_3	d_4	α_i	$\overline{n_i}$	α_H	$\overline{n_D}$
	19,5	80,5	-	-	-	5,8	0,81		
	12,3	78,4	9,2	-	-	23,0	0,97	33,9	1,34
	11,1	75,7	13,2	-	-	5,1	1,02		
	79,7	20,3	-	-	-	66,1	0,20		

La réaction catalytique nous a permis de dégager d'autres propriétés du réservoir d'hydrogène, telles que la régénération des sites de surface par l'espèce hydrogène H^* du réseau et une réaction d'échange très lente des espèces H^* du solide avec la phase gaz à $150^\circ C$. Cette dernière devient alors négligeable dans les conditions catalytiques.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) M. DAAGE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1983.
- (2) I. MATSUZAKI et R.L. BURWELL
J. of Chem. Soc. 67, 608 (1983).
- (3) Y. IMIZU, K. SATO et H. HATTORI
J. Catal. 76, 65 (1982).
- (4) G.C. BOND et P.B. WELLS
Adv. in Catal. 3, 187 (1982).
- (5) R.L. BURWELL, A.B. LITTLEWOOD, M. CARDEW, G. PASS et
C.T.M. STODDART
J.A.C.S. 82, 6272 (1960).
- (6) R. BECHARA
D.E.A., Lille 1982.
- (7) D.W. KEE
J.A.C.S. 84, 1109 (1962).
- (8) R.L. BURWELL, G.L. HALLER, K.C. TAYLOR et J.F. READ
Adv. in Catal. 20, 1 (1970).
- (9) G. WROBEL, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE
Nouv. J. de Chimie, accepté.
- (10) D. BIANCHI, M. LACROIX, G.M. PAJONK et S.J. TEICHNER
J. of Catal. 68, 411 (1981).

--=00000000==

CHAPITRE 4

--0000000--

CONDITIONS D'EXISTENCE
DU RESERVOIR D'HYDROGENE

MODELISATION DES SITES CATALYTIQUES

CHAPITRE 4

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

CONDITIONS D'EXISTENCE DU RESERVOIR D'HYDROGENE MODELISATION DES SITES CATALYTIQUES

Le rôle catalytique de l'espèce H^* et les propriétés conférées au catalyseur par la présence d'un réservoir d'hydrogène ont été étudiés dans les chapitres précédents. L'importance catalytique de ce réservoir nous conduit à rechercher ses conditions d'existence.

Puisque le site catalytique fait intervenir l'ion Cu^+ en site octaédrique, nous avons poursuivi cette étude en recherchant l'influence sur la présence du réservoir d'hydrogène et l'activité catalytique des paramètres suivants :

- l'environnement du cuivre
- la nature du second cation

A cet effet, nous avons choisi le chromite cuivreux et l'aluminate cuivrique.

I - INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT DU CUIVRE -

1° - Etude du chromite cuivreux CuCrO_2 -

a) Structure -

Le chromite cuivreux cristallise dans le système hexagonal et est isomorphe de $\text{CsCl}_2\text{I}^{(1)}$ (Tableau 4.1). L'ion Cu^+ se trouve dans un environnement cubique très déformé. Les distances $\text{Cu}^+-\text{O}^{2-}$ sont telles que l'arrangement des anions autour de l'ion Cu^+ peut être considéré comme linéaire et, à ce titre, comparable à l'environnement de l'ion cuivreux dans l'oxyde Cu_2O (Figure 4.1).

b) Activité, sélectivité -

Des tests catalytiques successifs à température croissante permettent de déterminer la température à partir de laquelle le catalyseur est actif (Tableau 4.2) ; celle-ci est élevée : $\approx 220^\circ\text{C}$.

La thermogravimétrie du chromite cuivreux sous hydrogène montre que cette température correspond à la réduction du solide avec formation de cuivre métal (Figure 4.2). Ceci nous permet d'attribuer la faible activité observée au cuivre métallique.

La sélectivité des produits d'hydrogénation obtenus est semblable à celle observée pour le "chromite de cuivre" $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$ (Tableau 4.3), mais il est à noter que la sélectivité obtenue sur les solides à base de cuivre est identique, quel que soit le degré d'oxydation du cuivre⁽²⁾.

Par ailleurs, on sait que l'oxyde Cu_2O est inactif en hydrogénation⁽³⁾. Compte-tenu de la similitude de l'arrangement des ions O^{2-} , autour de l'ion Cu^+ dans les solides Cu_2O et CuCrO_2 , on peut conclure que l'environnement linéaire de l'ion Cu^+ ne permet pas l'obtention d'une activité à basse température.

TABLEAU 4.1 CuCrO_2

CuCrO_2		CuCrO_2 ASTM	
2,84	F	2,85	(40)
2,44	TF	2,47	(100)
2,19	F	2,21	(40)
1,90	tf	1,91	(5)
1,63	F	1,65	(45)
1,48	TF	1,49	(35)
1,41	F	1,43	(30)
1,31	F	1,32	(20)
1,27	m	1,27	(15)
1,23	f	1,23	(10)
1,06	f	1,10	(15)
1,03	f	1,03	(20)
0,97	f	0,97	(15)
0,95	f	0,95	(10)
0,88	f	0,88	(20)
0,82	f	0,82	(20)
0,80	f	0,80	(30)

TF : très fort

F : fort

f : faible

tf : très faible

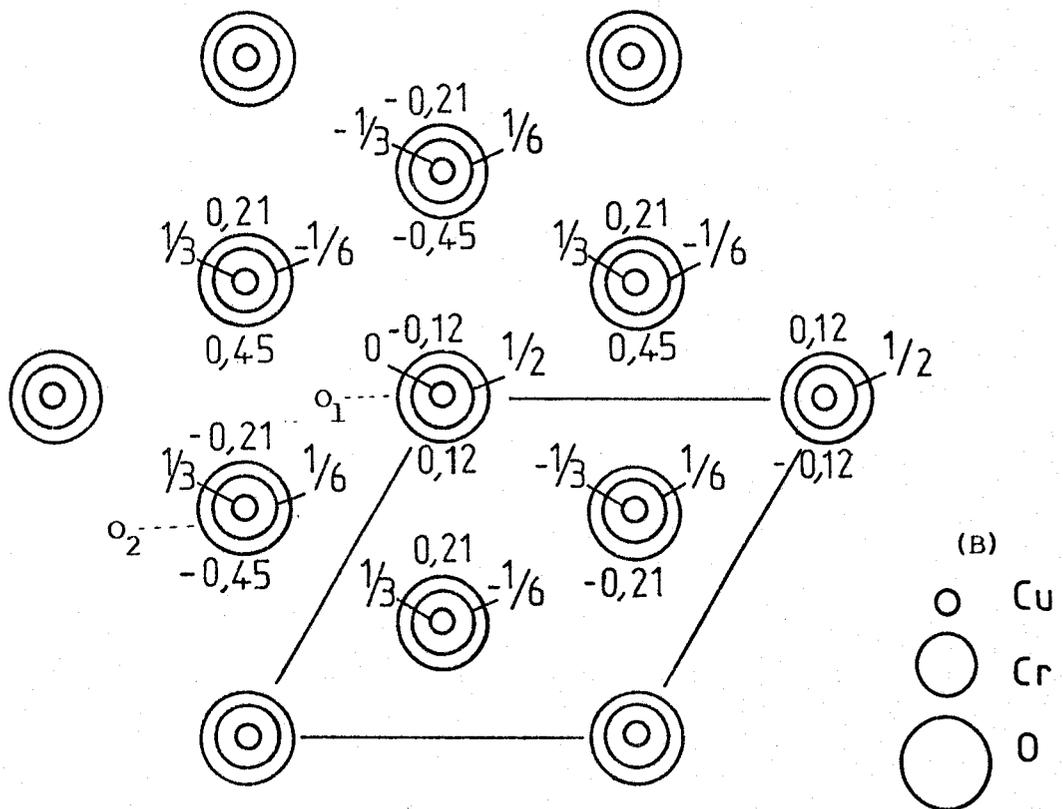
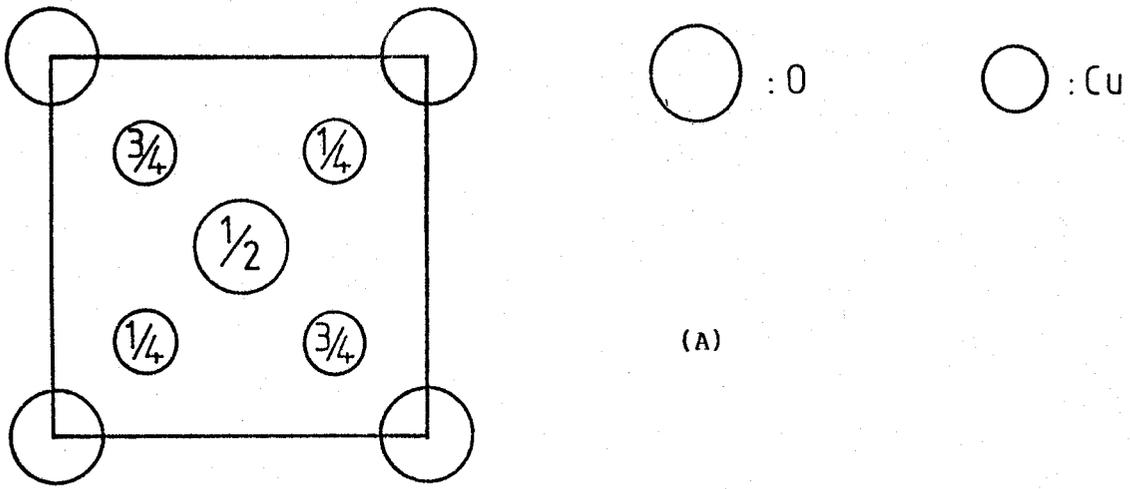


FIG.4.1. : Projection côté des composés ioniques

(A) Cu_2O (Système cubique : $a = 4,2696 \text{ \AA}$)

(B) CuCrO_2 (Système hexagonal : $a = 2,975 \text{ \AA}$; $c = 17,096 \text{ \AA}$)

Projection établie d'après les données de Wyckoff⁽¹⁾ en prenant pour paramètre u 0,12. Elle laisse apparaître 2 types de distances cuivre-oxygène

$d(\text{Cu}-\text{O}_1) = 2,05 \text{ \AA}$

$d(\text{Cu}-\text{O}_2) = 3,98 \text{ \AA}$

TABLEAU 4.2. : Hydrogénation sur CuCrO_2 de l'isoprène

Température de réaction	190° C	220° C	330° C
Taux de conversion *	-	7,7	100

* $P_{\text{HC}} = 20$ torrs

$P_{\text{H}_2} = 760$ torrs

TABLEAU 4.3 : Sélectivité des produits d'hydrogénation de l'isoprène *

solides			
"chromite de cuivre"	18	65	17
chromite cuivreux	21	62	17

* $P_{\text{HC}} = 20$ torrs

$P_{\text{H}_2} = 760$ torrs

taux de conversion 10 %

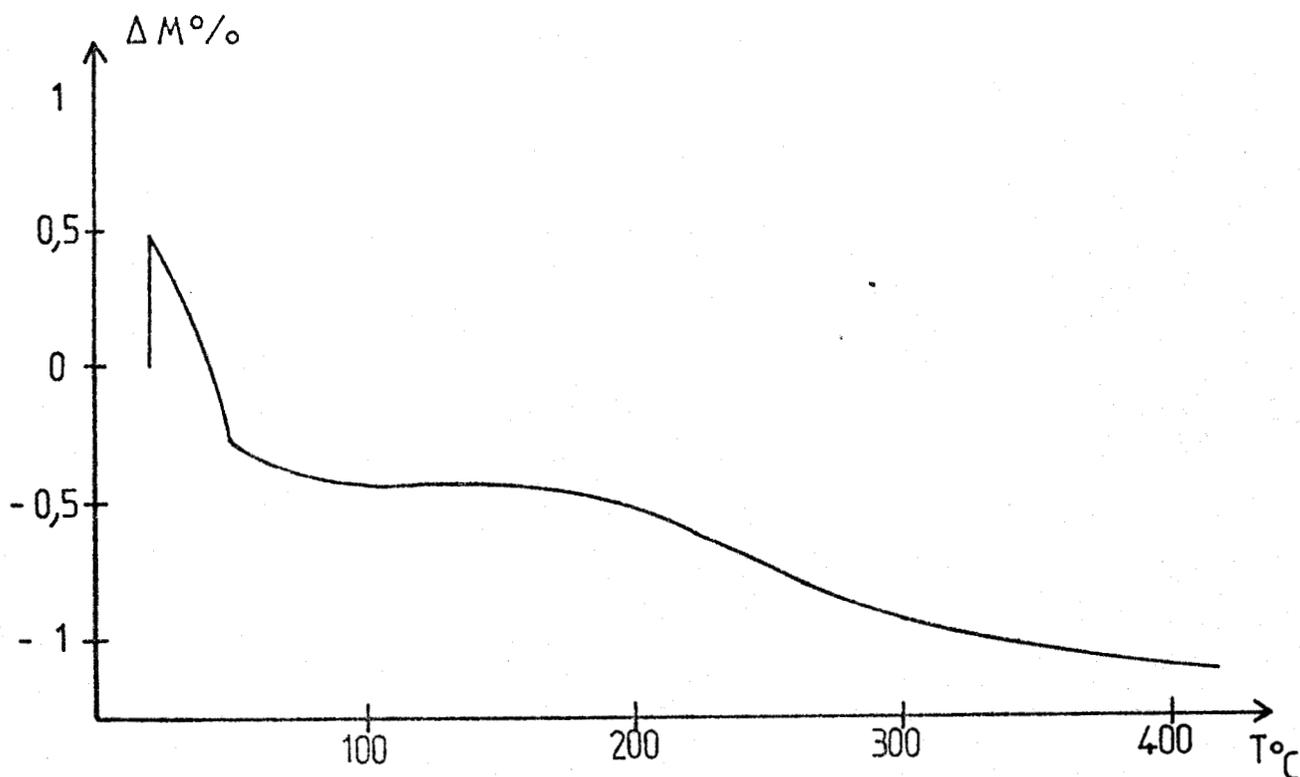


FIG. 4.2 : Thermogramme sous hydrogène de CuCrO_2 .

2° - Etude de l'aluminate cuivrique CuAl_2O_4 -

a) Structure -

Les travaux de TEICHNER et Coll.⁽⁴⁾ et ceux de INVERSI et Coll.⁽⁵⁾ nous ont conduits à choisir l'aluminate cuivrique pour mener une étude comparative à celle du "chromite de cuivre". Ces auteurs précisent que la structure spinelle est obtenue en calcinant le précurseur vers 900°C. Nous avons préparé un aluminate cuivrique par coprécipitation comme pour le "chromite de cuivre", dans le but d'obtenir un solide massif. L'obtention de la structure spinelle a été vérifiée par diffraction X (R.X.) (Tableau 4.4) et la distribution ionique déterminée par S.P.X.⁽⁶⁾ Celle-ci indique qu'environ 40% des ions Cu^{2+} sont en sites octaédriques et 60% en sites tétraédriques, ce qui correspond aux répartitions généralement admises⁽⁷⁾.

La température de réduction de l'aluminate cuivrique sous hydrogène gazeux est déterminée en traitant le solide à des températures croissantes et en testant le catalyseur à 50°C.

L'étude de la réduction de ce solide sous hydrogène montre que celle-ci commence vers 210°C avec apparition de cuivre métallique (Figure 4.3). Jusqu'à 300°C, la structure globale de la phase oxyde est conservée et l'existence d'ions Cu^+ en sites octaédriques (Cu_O^+) a été montrée par S.P.X.⁽⁶⁾. A 350°C, la réduction de la phase spinelle conduit à l'obtention de Al_2O_3 et de cuivre métallique (tableau 4.5). Comme dans le cas du "chromite de cuivre", seul a été retenu le domaine de température où l'existence d'ions Cu_O^+ a été prouvée. Des mesures montrent alors que le maximum d'activité à 50°C correspond à un solide réduit à 300°C (Tableau 4.6). Cette température de réduction a donc été adoptée.

TABLEAU 4.4 : Aluminate cuivrique

CuAl_2O_4		CuAl_2O_4 cubique ASTM		CuO monoclinique ASTM
2,84	F	2,84	(40)	
2,52	tf			2,523 (100)
2,42	TF	2,42	(90)	
2,32	tf			2,323 (96)
2,02	m	2,01	(70)	
1,64	m	1,64	(80)	
1,55	F	1,55	(90)	
1,46	TF	1,424	(100)	
1,276	m	1,276	(50)	
1,231	F	1,231	(70)	

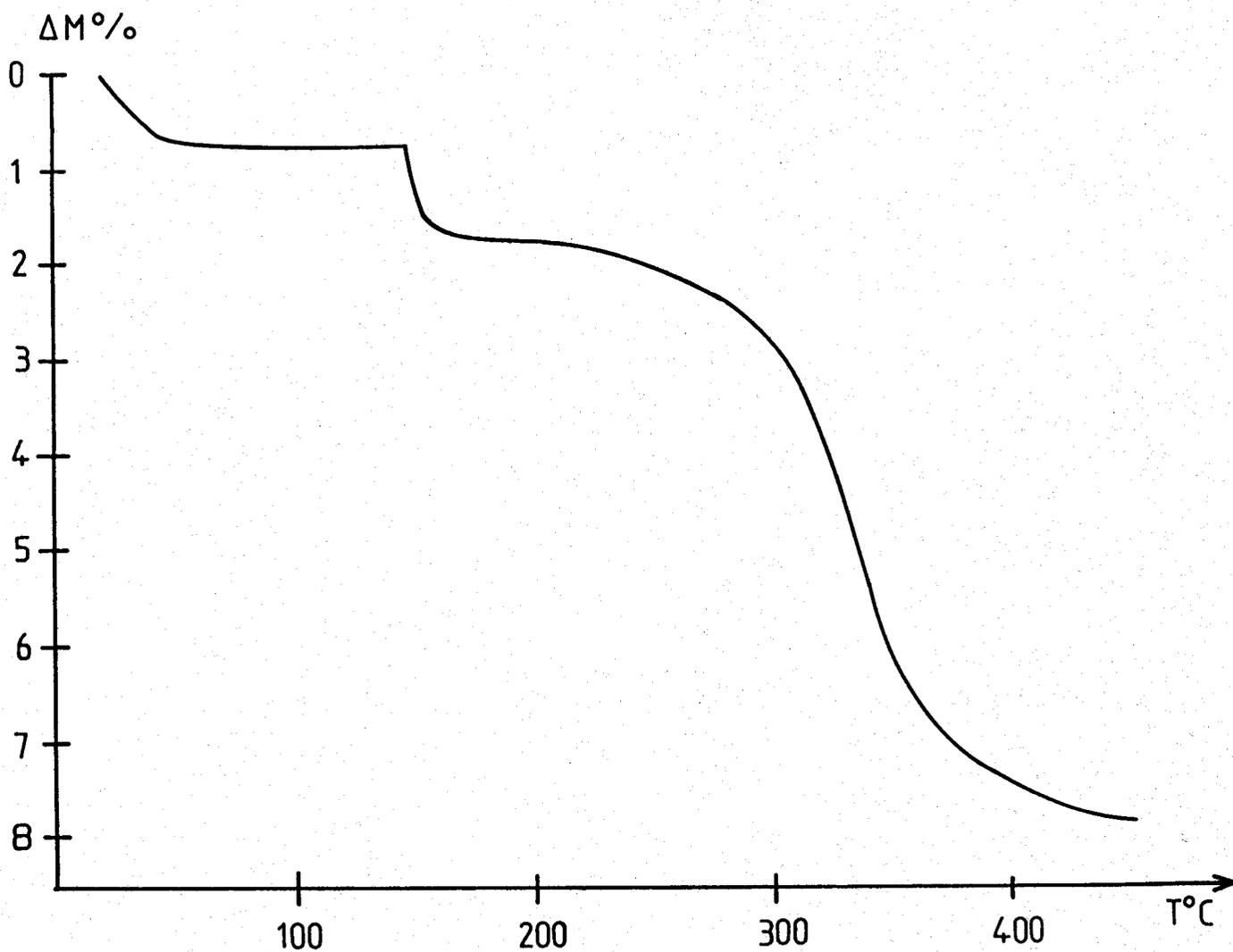


FIG. 4.3 : Thermogramme sous hydrogène de CuAl_2O_4 .

TABLEAU 4.5 : Aluminate cuivrique réduit sous hydrogène

Température de réduction			Spinelle cubique*	Al ₂ O ₃ γ ASTM	Cu ASTM
250°C	300°C	350°C			
		2,79 f		2,80 (20)	
2,86 TF	2,86 TF		-		
2,41 TF	2,41 TF		-		
		2,38 m		2,39 (80)	
2,08 f	2,08 f	2,08 TF			2,088 (100)
2,01 F	2,01 F		-		
		1,97 m		1,977 (100)	
		1,81 F			1,808 (46)
1,65 F	1,65 F		-		
		1,61 tf			
		1,52 f		1,52 (30)	
1,55 TF	1,55 TF		-		
1,43 TF	1,43 TF		-		
		1,396 F		1,395 (100)	
1,28 m	1,28 m		-		
		1,276 m			1,278 (20)
1,23 F	1,23 F		-		
1,22 tf	1,22 tf		-		
1,17 f	1,17 f		-		
		1,14 m		1,14 (20)	
1,08 m	1,08 m		-		
1,05 TF	1,05 TF		-		
		1,04 tf			1,04 (5)
1,01 m	1,01 m		-		
0,95 f	0,95 f		-		
0,93 F	0,93 F		-		
0,90 m	0,90 m				
0,88 f	0,88 f	0,88 tf		0,884	
0,86 tf	0,86 tf				
0,85 F	0,85 F	0,85 tf	-		
		0,83 m			0,829 (9)
0,82 TF	0,82 TF		-		
		0,81 m		0,806	0,808 (8)

* Structure proche de celle de CuAl₂O₄ (Tab. 4.4)

b) Activité -

L'aluminate cuivrique que nous utilisons possède, après réduction sous hydrogène, une aire spécifique de $7 \text{ m}^2/\text{g}$; celle du "chromite de cuivre" $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$ est de $77 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le Tableau 4.7 présente les activités intrinsèques de l'aluminate cuivrique et du "chromite de cuivre" $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$ à 50°C . Nous constatons qu'elles sont semblables, mais pour des températures de prétraitements réducteurs très différentes.

c) Energie d'activation -

Nous avons comparé les énergies d'activation des différentes réactions de deux hydrocarbures : l'isoprène et le trans 1,3-pentadiène, sur l'aluminate cuivrique (a) et le "chromite de cuivre" (b) (Figure 4.4). Là encore, on constate une grande similitude de comportement pour les deux catalyseurs (Tableau 4.8). D'autre part, les valeurs obtenues sont faibles et du même ordre que celles trouvées en général sur les catalyseurs au cuivre^(8,9).

En résumé, on obtient respectivement pour (a) et (b)

. pour l'hydrogénation

$$E_A = 40 \pm 5 \text{ KJ/mole (9,5 Kcal/mole)}$$

et $E_A = 41 \pm 5 \text{ KJ/mole (9,8 Kcal/mole)}$

. pour l'isomérisation cis trans

$$E_A = 21 \pm 4 \text{ KJ/mole (5,0 Kcal/mole)}$$

et $E_A = 24 \pm 4 \text{ KJ/mole (5,7 Kcal/mole)}$

. pour les produits secondaires

(isomérisation + hydrogénation)

$$E_A = 53 \pm 5 \text{ KJ/mole (12,5 Kcal/mole)}$$

et $E_A = 53 \pm 5 \text{ KJ/mole (12,5 Kcal/mole)}$

Notons toutefois que les valeurs trouvées pour la réaction d'hydrogénation sur ces solides massiques restent inférieures à celles observées :

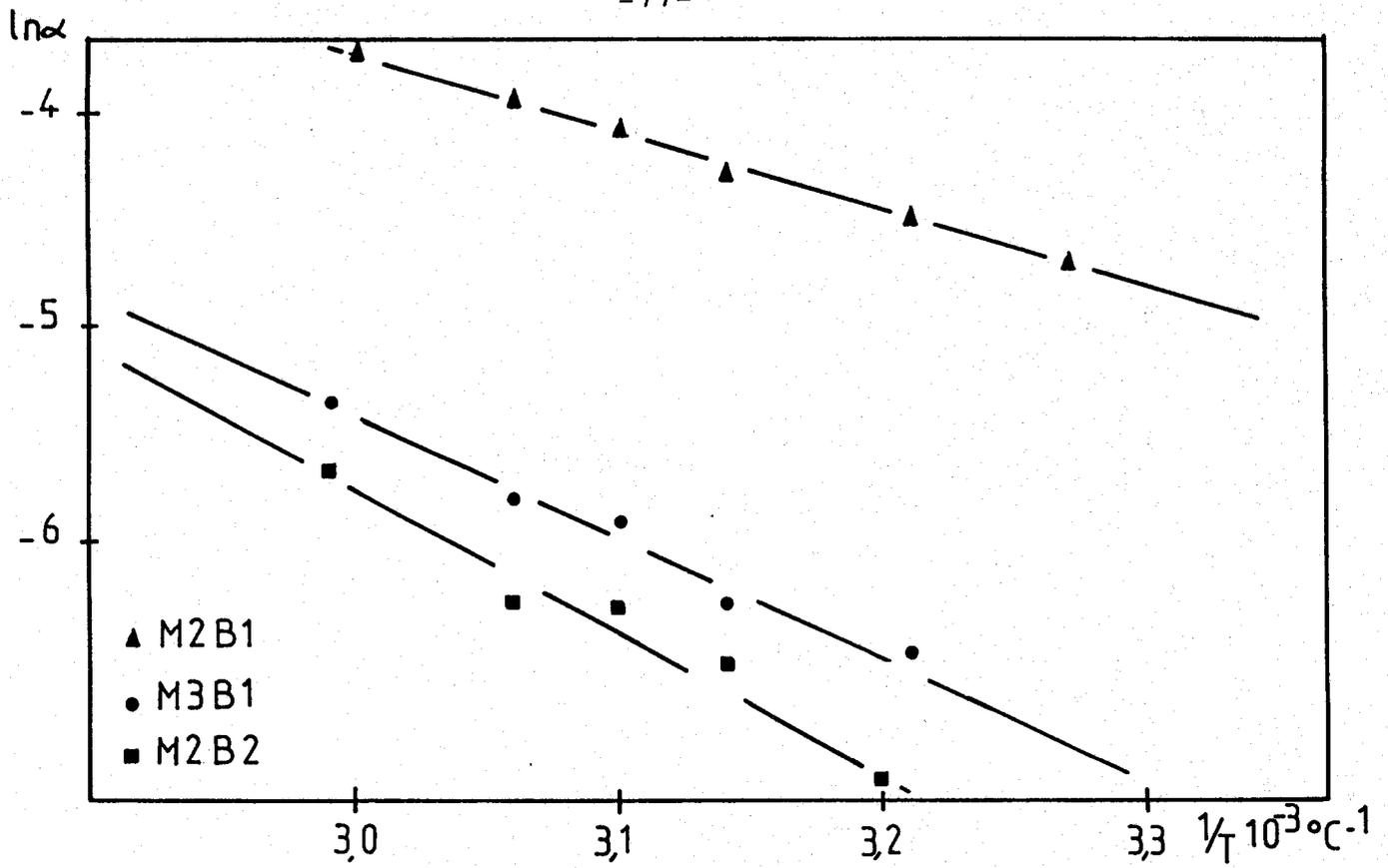


FIG. 4.4a : Droites d'Arrhénius pour les réactions de l'isoprène sur l'aluminate cuivrique.

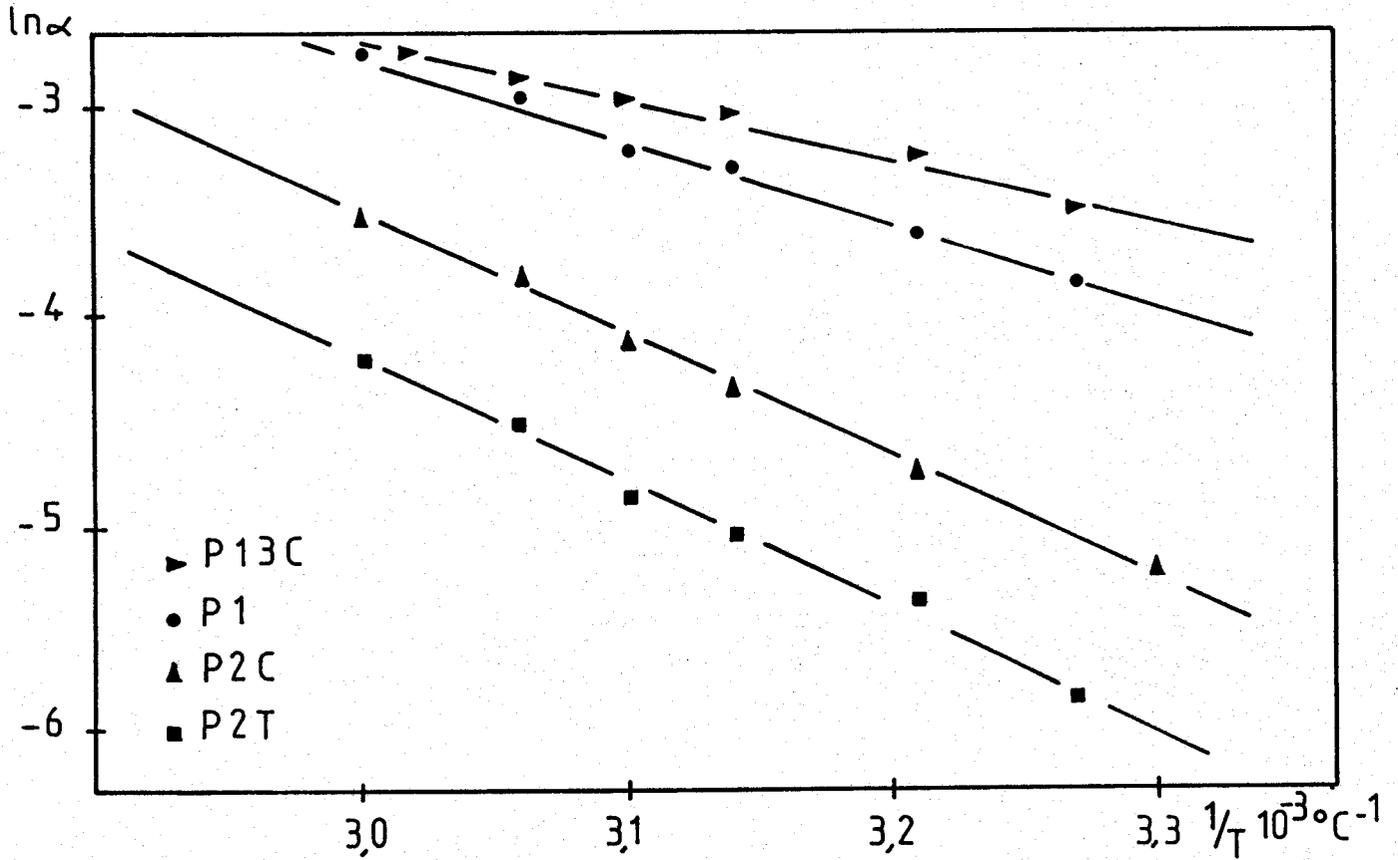


FIG. 4.4a : Droites d'Arrhénius pour les réactions du Trans 1,3-Pentadiène sur l'aluminate cuivrique.

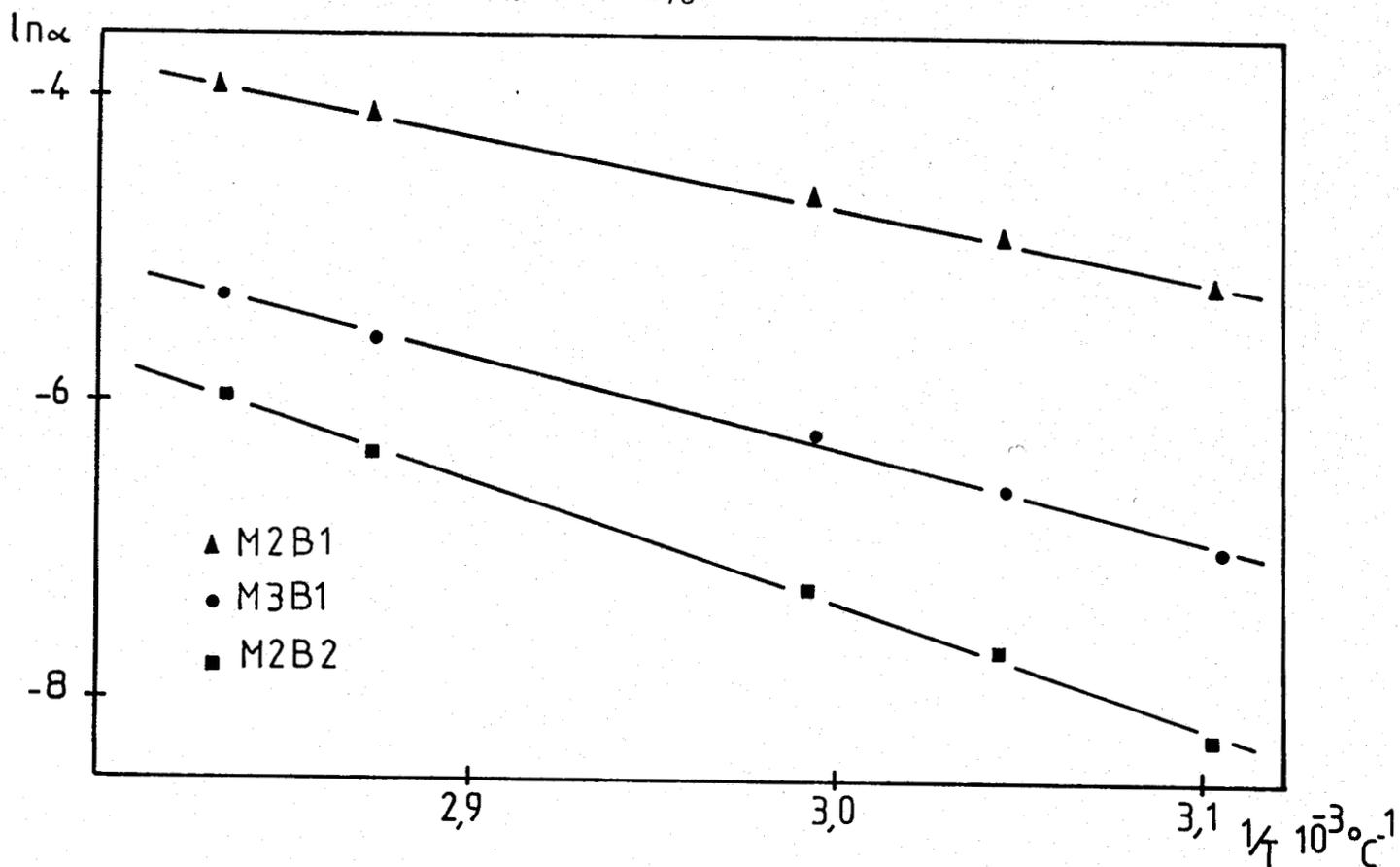


FIG. 4.4b : Droites d'Arrhénius pour les réactions de l'isoprène sur le "chromite de cuivre".

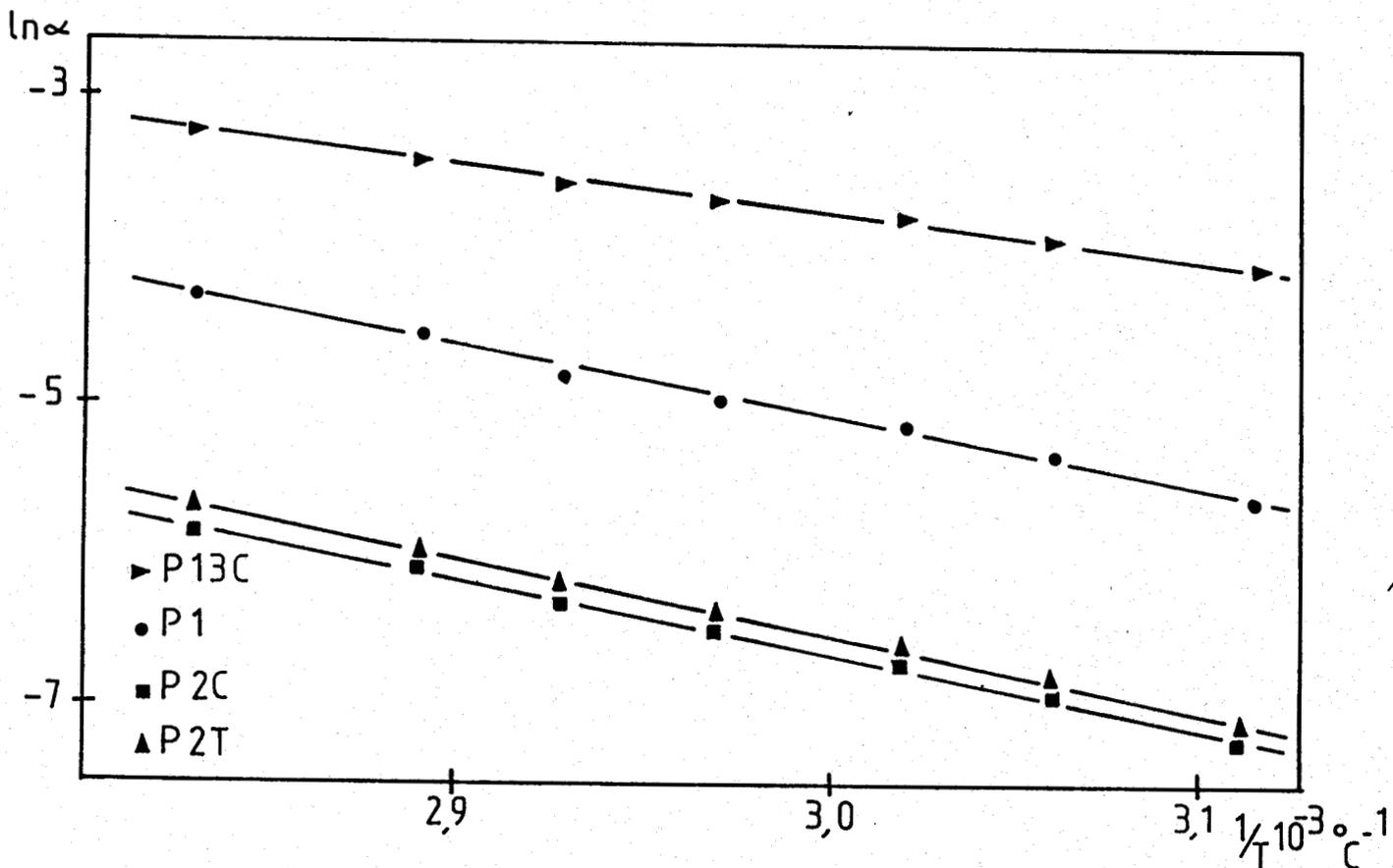


FIG. 4.4b : Droites d'Arrhénius pour les réactions du Pentadiène 1,3-Trans sur le "chromite de cuivre".

- sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour le cyclopentadiène :
54 KJ/mole (13,0 Kcal/mole)⁽⁸⁾
- sur cuivre métallique pour le butadiène :
56 KJ/mole (13,5 Kcal/mole)⁽⁹⁾

Une variation analogue a été observée par GEUS et Collaborateurs dans la réaction d'oxydation du CO sur les oxydes de cuivre supportés ou non^(10,11) :

- CuO (massique) : 64,4 KJ/mole (15,4 Kcal/mole)
- Cu/SiO₂ réoxydé : 63,5 KJ/mole (15,2 Kcal/mole)
- Cu-Cr/SiO₂ réoxydé : 33,0 KJ/mole (8,0 Kcal/mole)
(Cu/Cr = 1 et 0,5).

Cette différence a été interprétée par la formation de sites catalytiques particuliers contenant à la fois des ions cuivre et chrome.

d) Sélectivité - Distribution des produits -

. *Réaction de l'isoprène* : La figure 4.5 représente les variations de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du taux de conversion (a) dans le cas de l'aluminate cuivrique et (b) dans celui du "chromite de cuivre".

Dans les deux cas, le méthyl-3 butène-1 (M3B1) et le méthyl-2 butène-1 (M2B1) sont des produits primaires, ce dernier étant le produit principal. Le méthyl-2 butène-2 (M2B2) est un produit secondaire.

. *Réaction du trans 1,3-pentadiène* : Les variations de la distribution des produits d'hydrogénation du trans 1,3-pentadiène, en fonction du taux de conversion, sont représentées sur la Figure 4.6(a) pour l'aluminate cuivrique, (b) pour le "chromite de cuivre".

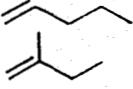
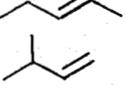
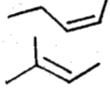
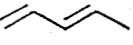
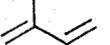
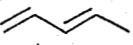
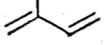
TABLEAU 4.6 : Activité relative de l'aluminate cuivrique à 50° C en fonction de la température de traitement

Température de traitement	250°C	280°C	300°C
Activité relative à 50° C	0,4	0,8	1

TABLEAU 4.7 : Comparaison des activités intrinsèques de l'aluminate cuivrique et du "chromite de cuivre"

	"chromite de cuivre"	Aluminate cuivrique
Température de réduction	150° C	300° C
masse de catalyseur x 10 ³ g	30,3	44,8
aire spécifique après réduction m ² /g	77	7
Activité intrinsèque par m ² de surface	0,43	0,45

TABLEAU 4.8 : Energies d'activation des différentes réactions de pentadiènes en KJ/mole *

Catalyseur	type de produits	Hydrogénation			Isomérisation Cis ↔ trans
					
"chromite de cuivre"		41,0 (9,8)	45,1 (10,8)	43,5 (10,4)	24,2 (5,8)
		35,5 (8,5)	42,6 (10,2)	62,7 (15)	-
Aluminate cuivrique		33,4 (8)	50,2 (12)	48,1 (11,5)	20,9 (5)
		29,3 (7)	46,0 (11)	58,5 (14)	-

* (en Kcal/mole)

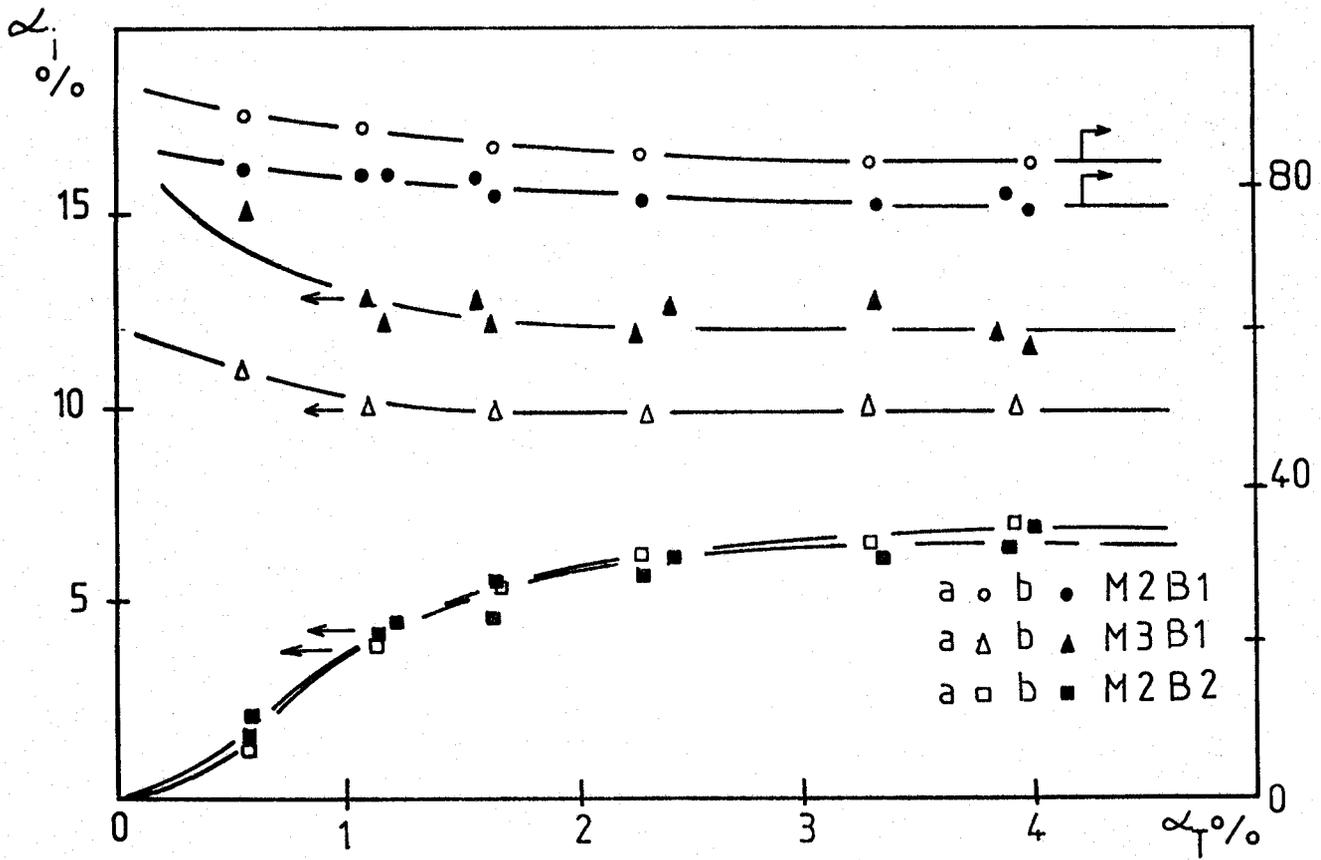


FIG. 4.5 : Hydrogénation de l'isoprène a sur l'aluminate cuivrique b sur le "chromite de cuivre".

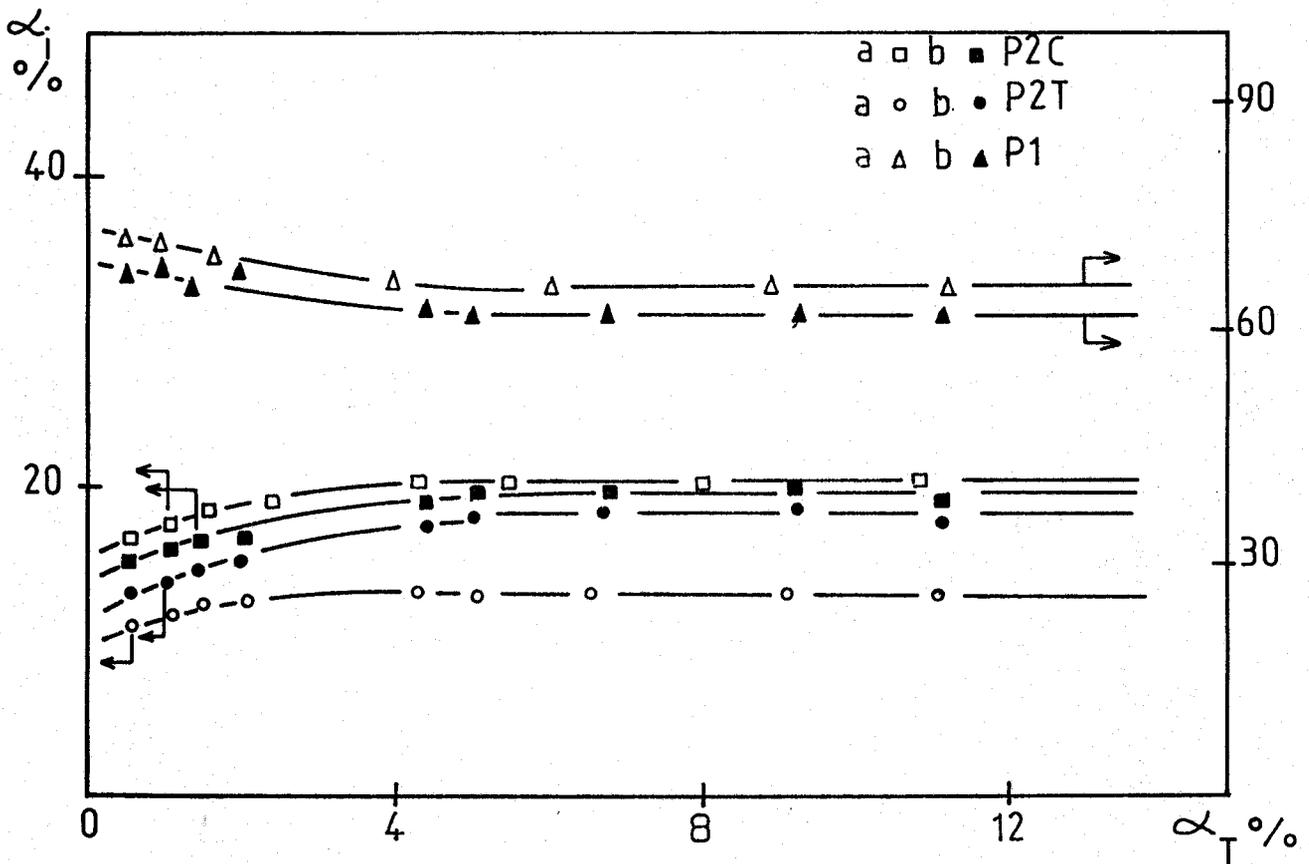


FIG. 4.6 : Hydrogénation du "Trans 1,3-Pentadiène a sur l'aluminate cuivrique b sur le "chromite de cuivre".

Tous les produits obtenus sont primaires. Le pentène-1 est le produit principal et correspond à une hydrogénation en -3,4.

Les résultats sont donc tout à fait semblables dans le cas de l'aluminate cuivrique et du "chromite de cuivre". Nous pouvons en déduire que le mécanisme réactionnel est sans doute identique à celui proposé pour le "chromite de cuivre"⁽¹²⁾. Il en résulte que la substitution du chrome par l'aluminium dans la structure spinelle n'affecte pas ce mécanisme et que l'activité d'hydrogénation peut être également attribuée aux ions Cu^+ en sites octaédriques.

L'existence de Cu_O^+ apparaît donc comme indispensable à l'obtention d'une activité catalytique à basse température (50°C).

II - ETUDE COMPARATIVE DE RESERVOIRS D'HYDROGENE -

L'aluminate cuivrique est étudié de manière identique à celle utilisée dans le cas du "chromite de cuivre". L'importance du réservoir est évaluée par la méthode de consommation sous hélium par l'isoprène à 150°C, puis par marquage au deutérium.

Ces méthodes ont été détaillées dans les chapitres précédents.

1° - Consommation sous hélium -

La Figure 4.7 représente les différentes courbes de consommation de l'espèce H^* par l'isoprène avec des temps d'attente sous hélium (θ) différents.

Le phénomène de diminution sous hélium de la quantité réactive des espèces H^* , observé précédemment sur le "chromite de cuivre" (cf. Chapitre précédent), se reproduit sur l'aluminate cuivrique. Nous l'avons expliqué précédemment par un réarrangement du solide dû à la migration lente des groupements hydroxyles du réseau vers la surface, sous phase gaz inerte. Cette passivation de la surface, qui protège l'hydro-

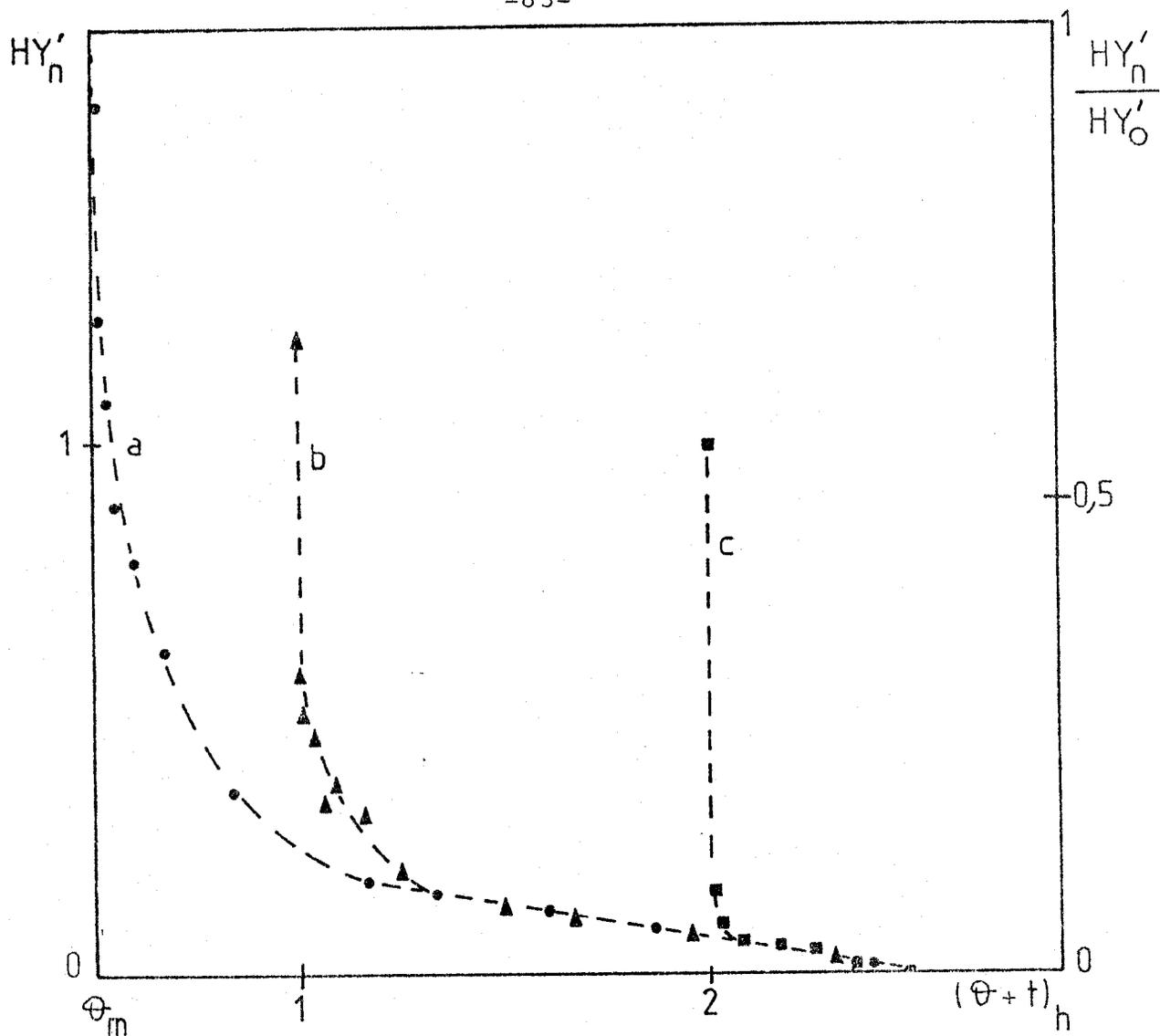


FIG. 4.7 : Consommation de l'espèce H* avec différents temps d'attente sous hélium.

TABLEAU 4.9

Temps θ en h	0,5	1	2
H* surface $\times 10^3$ moles/g	$0,08 \pm 0,02$	0	0
H* Total $\times 10^3$ moles/g	$0,66 \pm 0,07$	$0,31 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,02$

gène H^* , a été schématisée par un modèle de cerise : "Cherry Model".

Le Tableau 4.9 résume les quantités d'espèces H^* trouvées par des temps d'attente sous hélium θ différents.

$$Q_{H^*} = 0,66 \pm 0,07 \cdot 10^{-3} \text{ moles/g}$$

est la valeur maximale que nous avons pu déterminer ; elle est nettement inférieure à celle obtenue sur le "chromite de cuivre" ($4,7 \cdot 10^{-3}$ moles/g).

Nous avons également appliqué le modèle cinétique proposé précédemment (Chapitre 2) à l'aluminate cuivrique. La Figure 4.8 montre l'évolution de $v_H^{rel.}$ en fonction de la concentration en espèces H^* . Les courbes obtenues par simulation sont en bon accord avec les courbes expérimentales pour les valeurs de K et k répertoriées dans le Tableau 4.10.

REMARQUE : Nous n'avons pu étudié pour ce solide que les cas où $\theta = 0.5$ et $1h$, car les valeurs obtenues deviennent rapidement peu fiables avec d'aussi faibles quantités d'espèces H^* (Tableau 4.9).

Nous constatons, cependant, que la constante de diffusion K augmente lorsque la quantité en espèces H^* réactives diminue. Ce phénomène a été aussi observé sur le "chromite de cuivre" (cf. Chapitre précédent) et expliqué par la variation du potentiel de surface (due à une migration lente des groupements hydroxyles du réseau vers la surface), qui provoque la condensation de l'espèce H^* dans le coeur du solide. La mobilité de l'hydrogène H^* encore réactif est alors accentuée dans la mesure où la condensation provoque une augmentation de la concentration des sites libres capables d'accueillir l'espèce H^* .

2° - Marquage au deutérium -

L'aluminate cuivrique est réduit à $300^\circ C$ sous $H_2(g)$, la réaction catalytique est réalisée à $50^\circ C$ sous $D_2(g)$. Des injections successives d'isoprène en présence de $D_2(g)$ permettent de faire évoluer le réservoir d'hydrogène de l'alu-

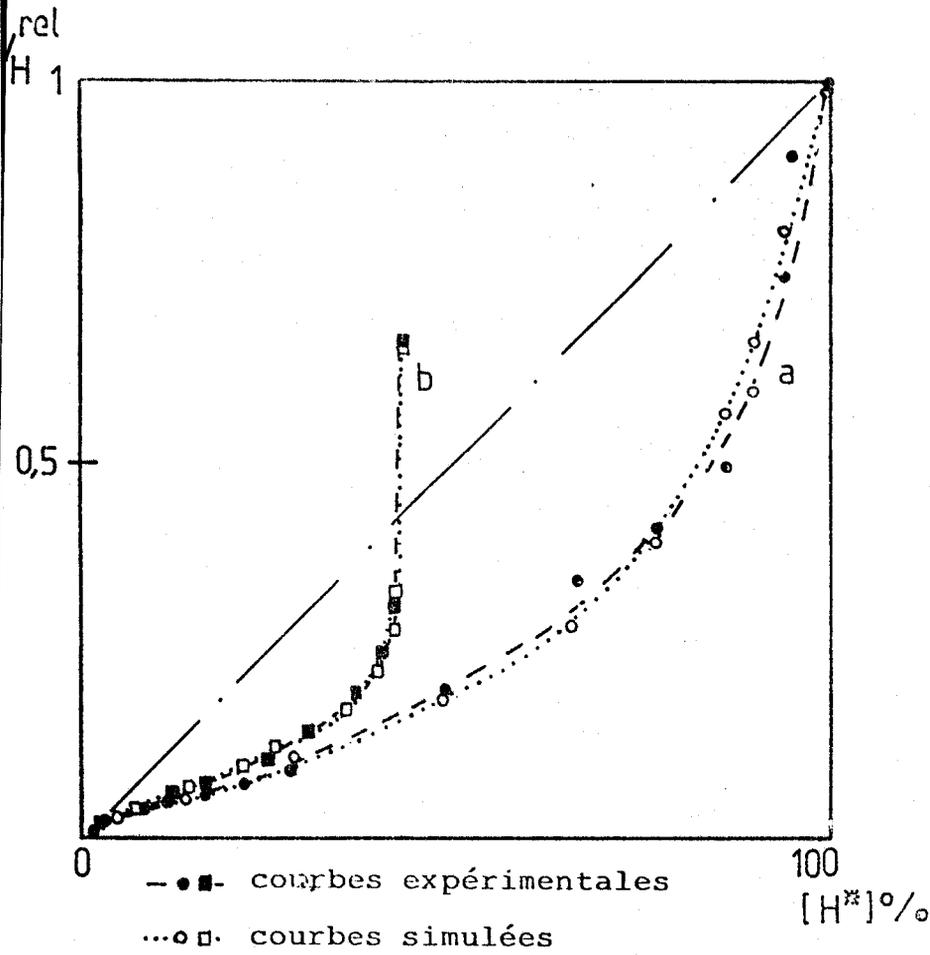


TABLEAU 4.10

θ_h	K/k	k_{mn}^{-1}	K_{mn}^{-1}
0,5 a	0,5	0,22	0,11
1 b	0,6	1,1	0,66

FIG. 4.8 : Vitesse d'hydrogénation relative en fonction de la concentration en espèces H*.

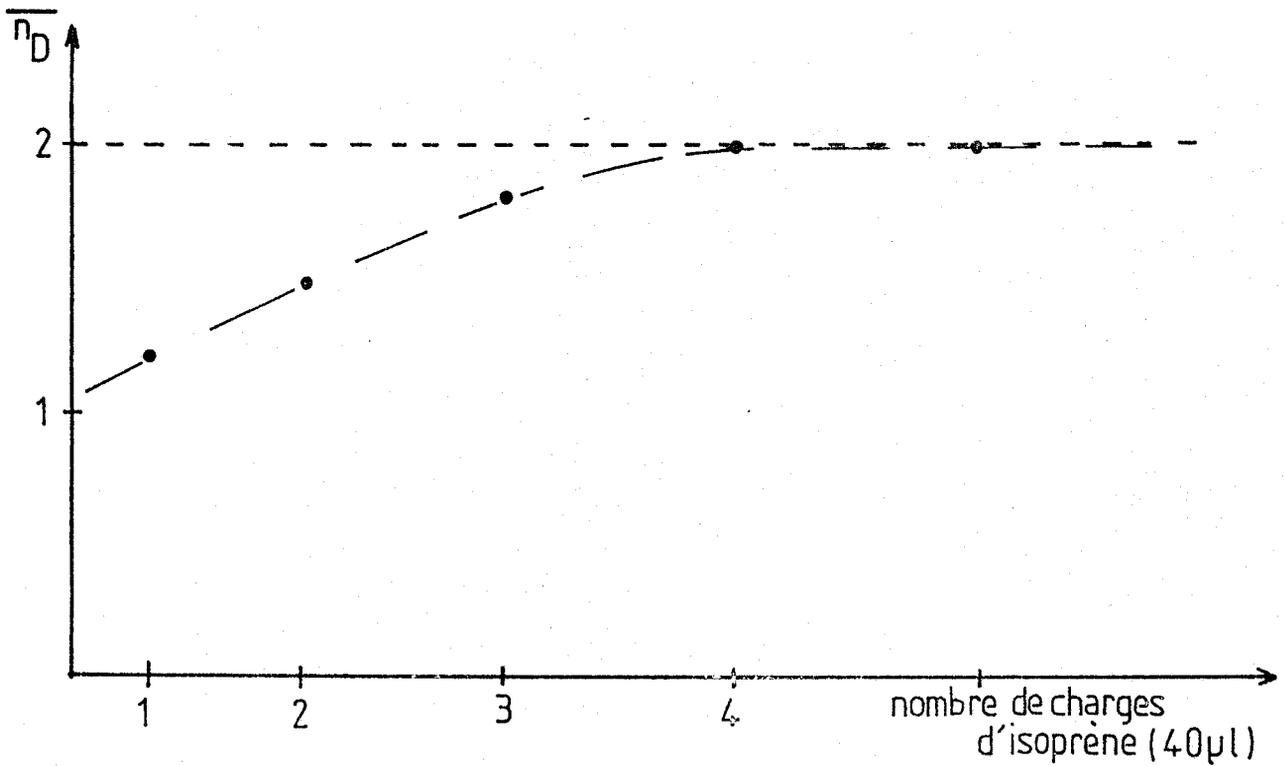


FIG. 4.9 : Evolution de \bar{n}_D sous flux diène-deutérium.

minate cuivrique vers un réservoir de deutérium. En effet, de manière semblable au "chromite de cuivre", le système $H^* D_2(g)$ évolue vers un système $D^*, D_2(g)$ (cf. Chapitre précédent), comme le montre l'évolution des distributions isotopiques des produits d'hydrogénation (tableau 4.11).

En particulier, la valeur du nombre moyen d'atomes de deutérium introduit par molécule hydrogénée : \bar{n}_D , évolue vers une valeur de 2 (Figure 4.9). Cette valeur est atteinte beaucoup plus rapidement que dans le cas du chromite de cuivre. Ceci est tout à fait cohérent, étant donné que le réservoir d'hydrogène est très faible dans le cas de l'aluminate ; il y a, par conséquent, moins d'espèces H^* à échanger. L'estimation quantitative du nombre d'espèces hydrogène fournies par le catalyseur peut être faite en tenant compte du volume des charges d'hydrocarbure et des \bar{n}_D (cf. Chapitre précédent).

La valeur obtenue dans ce cas est :

$$\bar{n}_H = 0,34 \pm 0,03.10^{-3} \text{ moles/g}$$

La valeur de \bar{n}_H , trouvée sous deutérium pour l'aluminate cuivrique, correspond à la moitié de Q_{H^*} trouvée sous hélium:

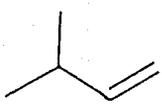
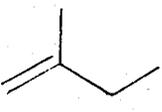
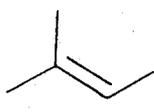
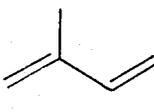
$$Q_{H^*}/2 = 0,33 \pm 0,03.10^{-3} \text{ moles/g}$$

Dans le cas du chromite, la valeur trouvée sous deutérium était supérieure à celle trouvée sous hélium (cf. Chapitre précédent). Ceci s'expliquait par une participation des groupements OH au processus d'hydrogénation.

L'aluminate cuivrique possède très peu de groupements hydroxyles et c'est sans doute pour cette raison que les valeurs obtenues sont identiques ; ce dosage correspond, par conséquent, à celui de l'espèce H^- .

L'hypothèse que nous avons faite précédemment sur le "chromite de cuivre", en précisant que la valeur trouvée sous hélium était sans doute plus juste que celle obtenue par le deutérium, se trouve confirmée.

TABLEAU 4.11: Distributions isotopiques

Molécules		1	2	3	4	5
	α_i	1,1	0,79	0,63	0,72	1,05
	d_0	45,0	52,5	44,7	47,9	42,0
	d_1	34,8	27,5	32,7	31,2	26,0
	d_2	12,8	11,0	14,3	12,9	9,5
	d_3	5,6	7,5	7,1	5,6	3,6
	d_4	1,8	1,4	1,2	1,7	18,9
	d_5	-	-	-	0,6	-
	α_i	10,8	7,4	6,2	5,8	6,1
	d_0	45,6	51,7	36,1	27,8	25,3
	d_1	33,0	30,2	39,5	42,6	44,5
	d_2	14,8	11,9	15,7	18,2	18,3
	d_3	6,6	4,9	6,4	7,8	8,4
	d_4	-	1,4	2,3	2,9	3,5
	d_5	-	-	-	0,7	-
	α_i	0,6	0,4	0,4	0,2	0,4
	d_0	43,9	30,8	33,7	30,8	27,9
	d_1	26,2	29,3	26,10	29,5	30,1
	d_2	19,6	21,5	20,0	20,8	21,1
	d_3	10,2	12,8	13,7	13,0	13,5
	d_4	-	5,6	6,5	4,4	7,4
	d_5	-	-	-	1,5	-
	α_i	86,9	91,1	92,5	93,0	92,2
	d_0	95,1	94,7	94,0	94,1	94,5
	d_1	4,4	5,0	5,7	5,5	5,1
	d_2	0,5	0,3	0,3	0,4	0,4
	d_3	-	-	-	-	-
	d_4	-	-	-	-	-
	α_T	12,6	8,6	7,2	7	7,6
	$\overline{n_D}$	1,2	1,5	1,8	2,0	2,0

III - ROLE DU SECOND CATION -

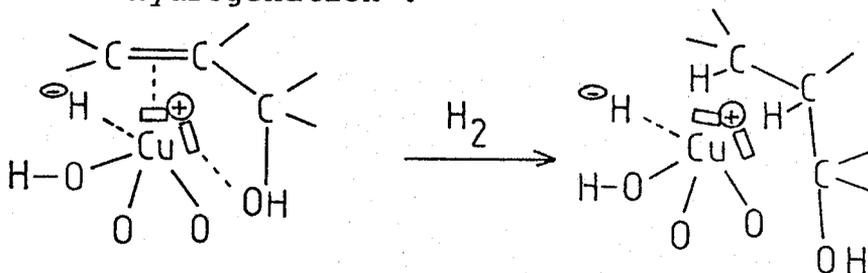
La quantité d'espèces hydrogène H^* , déterminée dans le cas du "chromite de cuivre", est relativement importante et il est impossible que la totalité de cet hydrogène soit associée au cuivre, dont la quantité est trop faible.

Des travaux effectués récemment au laboratoire par R. HUBAUT confirment, qu'effectivement, dans le cas du "chromite de cuivre", si le site d'hydrogénation est Cu^+ , H^- , le site d'isomérisation est Cr^{3+} , H^- . En effet, en utilisant une molécule appropriée -l'alcool crotylique-, l'étude mécanistique a mis en évidence⁽¹³⁾ :

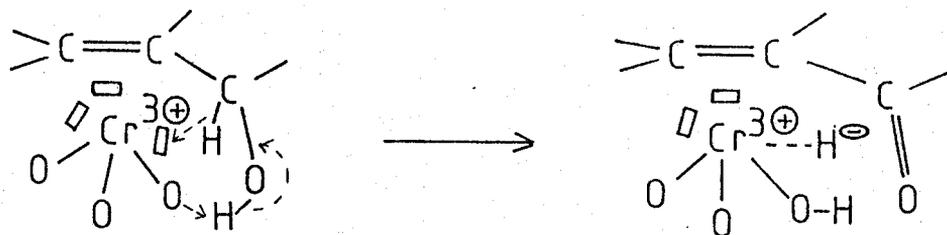
- une réaction d'hydrogénation associée à Cu^+ , H^-
- une réaction de déshydrogénation associée aux ions Cr^{3+}
- des réactions d'isomérisation et d'hydrodéshydroxylation sur une entité Cr^{3+} , H^- .

Ces différentes réactions sont résumées par les schémas suivants :

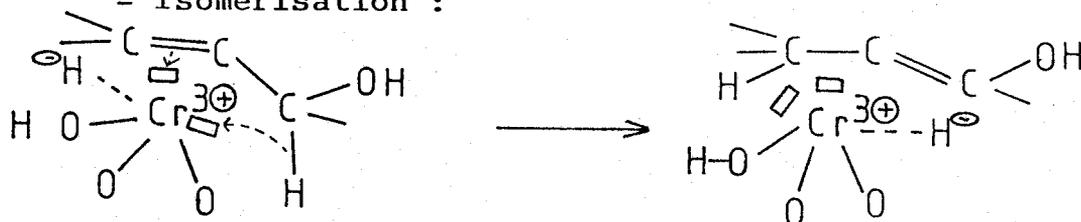
- hydrogénation :

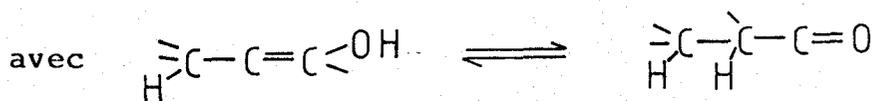


- déshydrogénation :

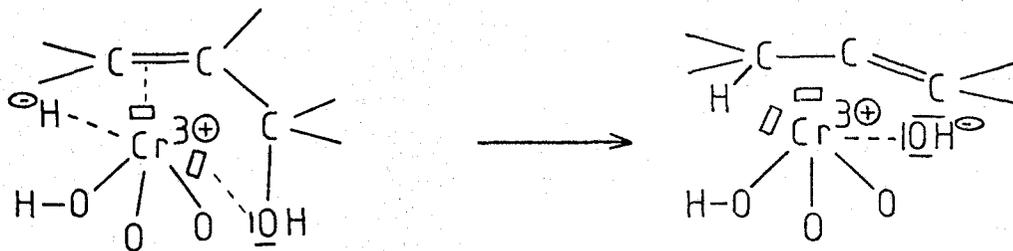


- isomérisation :





- hydrodeshydroxylation :



D'autre part, R. HUBAUT observe les mêmes réactions avec l'aluminate cuivrique. Le mécanisme réactionnel proposé dans ce cas implique l'existence de $\text{Al}^{3+}, \text{H}^-$.

La différence de taille de réservoir entre l'aluminate cuivrique et le "chromite de cuivre" ne peut, par conséquent, s'expliquer par une différence de sites due à la nature des cations. Il est alors à noter que le "chromite de cuivre" est beaucoup plus lacunaire que l'aluminate cuivrique. Ceci est dû à plusieurs facteurs :

- D'une part, sa température de décomposition, beaucoup plus faible (370°C par rapport à 810°C), conduit à un système moins bien cristallisé.
- D'autre part, la réduction d'une partie des ions Cu^{2+} en sites tétraédriques donne du cuivre métallique qui vient surtout s'agglomérer en surface. On forme, par conséquent, des lacunes cationiques et, du fait de la perte d'ions O^{2-} sous forme d'eau, des lacunes anioniques. L'aire spécifique s'en trouve fortement augmentée.

La présence d'ions aluminium en sites tétraédriques diminue fortement ce phénomène dans le cas de l'aluminate. On constate d'ailleurs, en thermogravimétrie, que la perte de masse sous hydrogène reste faible à 300°C (Figure 4.3).

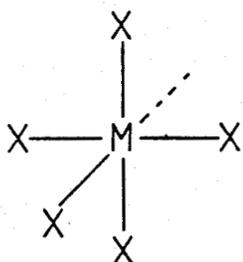
Les tailles respectives des ions H^- et O^{2-} sont approximativement de $1,54 \text{ \AA}$, $1,53 \text{ \AA}$ et $1,40 \text{ \AA}$ ⁽¹⁴⁾. Il devient raisonnable de penser que l'insertion de cet hydrogène dans le réseau est liée au nombre de lacunes anioniques.

Le stockage de l'hydrogène ne dépend donc pas directement de la nature du second cation, mais plutôt de la possibilité d'obtenir avec ce dernier les structures les plus lacunaires possibles.

IV - MODELISATION DES SITES CATALYTIQUES -

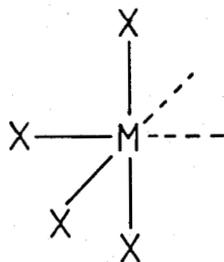
SELWOOD a utilisé, pour décrire les sites catalytiques, le principe selon lequel l'insaturation de coordination est nécessaire pour l'activité catalytique⁽¹⁵⁾.

SIEGEL⁽¹⁶⁾ a donc défini trois types de sites présents sur l'oxyde de chrome :



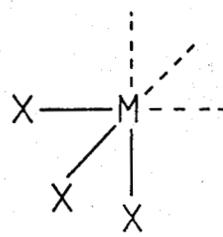
site A

1 insaturation



site B

2 insaturations

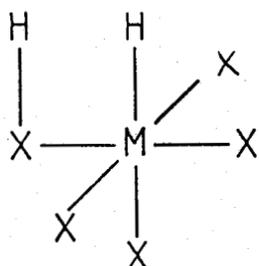


site C

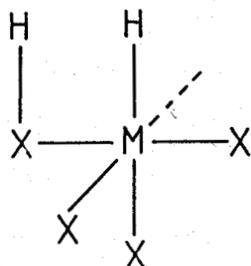
3 insaturations

L'étude du mécanisme réactionnel sur le "chromite de cuivre"⁽¹²⁾ a mis en évidence un processus de rupture hétérolytique pour l'activation de l'hydrogène moléculaire.

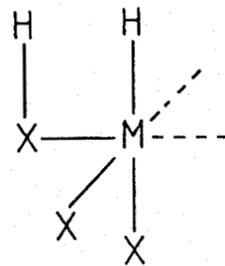
Dans ce cas, trois types nouveaux de sites sont obtenus



site AH



site BH

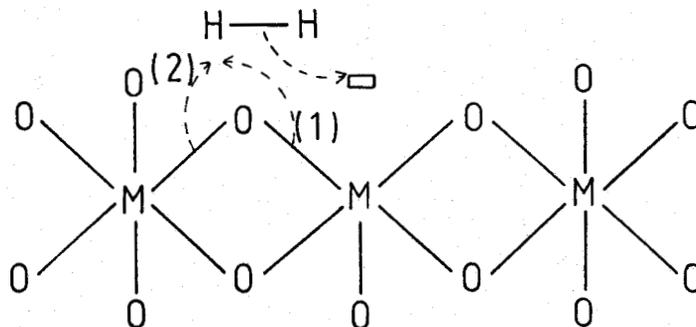


site CH

Le site AH ne présente aucune insaturation et ne peut être actif catalytiquement.

SIEGEL suggère que ces structures peuvent être caractérisées par les réactions qu'elles engendrent. Cette classification est résumée dans le Tableau 4.12.

Ce modèle a été proposé, par analogie aux complexes du rhodium, et a été appliqué à de nombreux systèmes de structure cristalline, tels que Cr_2O_3 , Co_3O_4 . Toutefois si, comme nous le proposons, les ions H^- sont localisés dans les lacunes anioniques, ce modèle ne permet pas de rendre compte réellement de l'environnement de ces sites. L'activation hétérolytique de l'hydrogène moléculaire, conduisant à la formation de H^- , implique la rupture d'une liaison M-O et la présence d'une lacune anionique. Par exemple, pour une portion de système où tous les cations métalliques sont en environnements octaédriques, on obtient :



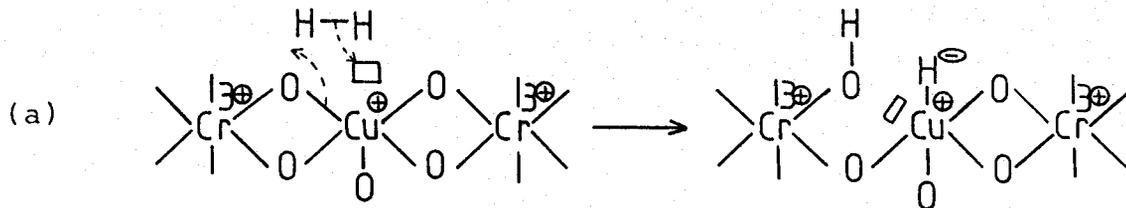
Deux ruptures de liaison M-O sont donc possibles : (1) et (2). Mais la rupture (1) est plus probable car elle n'induit pas de modification du degré d'oxydation du métal.

De plus, lorsqu'un tel modèle est appliqué à un système mixte, tel que le "chromite de cuivre", la rupture de la liaison Cu-O est plus probable que celle de Cr-O, compte-tenu des énergies de liaison. Celles-ci sont, en effet, inversement proportionnelles à la distance entre les ions qui sont respectivement 2,28 Å et 1,95 Å (valeurs obtenues à partir des rayons ioniques⁽¹⁴⁾).

TABLEAU 4.12: Relation entre la structure des sites et leurs réponses aux réactions caractéristiques

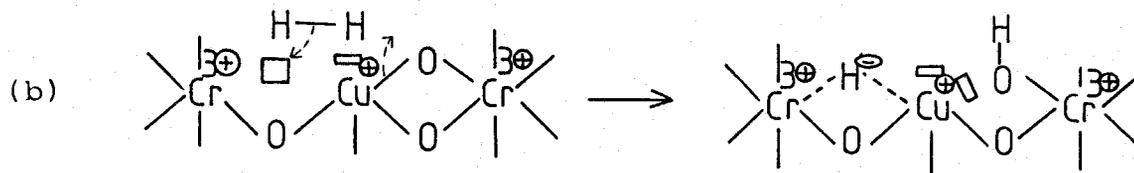
Réaction caractéristique	Désignation et représentation				
	A	B	BH	C	CH
adsorption de CO ou C ₂ H ₄	+	+	+	+	+
adsorption de H ₂	-	+	-	+	+
échange H ₂ - D ₂	-	-	-	-	+
hydrogénation des alcènes	-	-	-	+	+
échange C ₂ H ₄ - D ₂	-	-	-	+	+
isomérisation des alcènes ou échange C ₂ H ₄ - C ₂ D ₄	-	-	+	-	+

Ainsi, l'activation de l'hydrogène sur le chromite de cuivre peut être schématisée par :



le site A, selon SIEGEL, associé au cuivre, se transforme en site BH puisqu'il y a formation d'une insaturation de coordination (notée \square). En réalité, le site n'étant pas isolé de la matrice, cette insaturation n'est pas accessible et le site formé est du type AH.

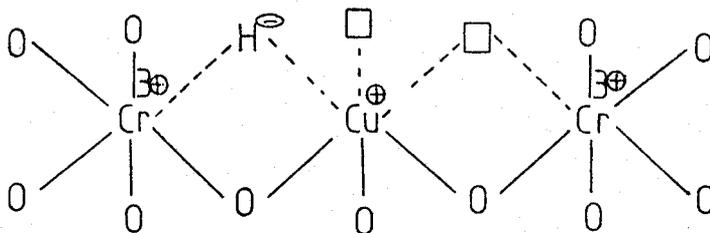
De plus, les lacunes anioniques peuvent être associées à un seul cation (c'est le cas représenté ci-dessus (a)), et dans certains cas à deux cations, soit par exemple :



l'espèce H^- apparaît alors associée aussi bien à un ion Cu^+ qu'à un ion Cr^{3+} .

Si, maintenant on considère que deux insaturations de coordination et un ion H^- (soit trois lacunes anioniques) sont nécessaires pour obtenir une réaction d'hydrogénation, la surface du catalyseur est constituée d'un site CH pour le cuivre et de 1, 2 ou 3 sites A, AH, B ou BH associés aux ions chromes voisins.

Il apparaît donc que le modèle du site hydrogénant doit être affiné. Une meilleure représentation est donnée par un ion cuivreux dont les premiers voisins cationiques sont des chromes, soit :



Etant donné la concentration des ions Cu^+ par rapport à celles des ions Cr^{3+} (1/10), une observation de la maille spinelle suggère que de tels arrangements sont très probables (Figure 4.10). (Plans (1,1,1) et (1,1,0) par exemple.)

Ce modèle permet également de proposer une explication pour quelques observations, telles que :

- une certaine forme de synergie se traduisant par l'augmentation d'activité⁽¹⁷⁾ et la diminution des énergies d'activation pour un oxyde mixte comparé aux oxydes purs correspondants. Il est intéressant de noter que nous avons observé ces résultats sur le "chromite de cuivre" et l'aluminate cuivrique par rapport aux catalyseurs à base de cuivre supportés⁽⁸⁾.

- l'effet de support, invoqué par TEICHNER, sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁸⁾. Ce dernier attribue l'activité à des "sites constitués, non pas par tous les atomes superficiels de cuivre, mais par de tels atomes en interaction particulière avec le support. Cette interaction particulière dépend de la nature du support et des traitements préalables qu'il a subis et non pas de la surface métallique globale ajoutée à ce support..."

Par conséquent, cette modélisation est également applicable à l'aluminate cuivrique et le formalisme basé sur les lacunes anioniques que nous avons utilisé dans le schéma précédent, apparaît plus adapté pour décrire à la fois la structure des sites catalytiques d'un solide cristallin et le mécanisme réactionnel du substrat organique.

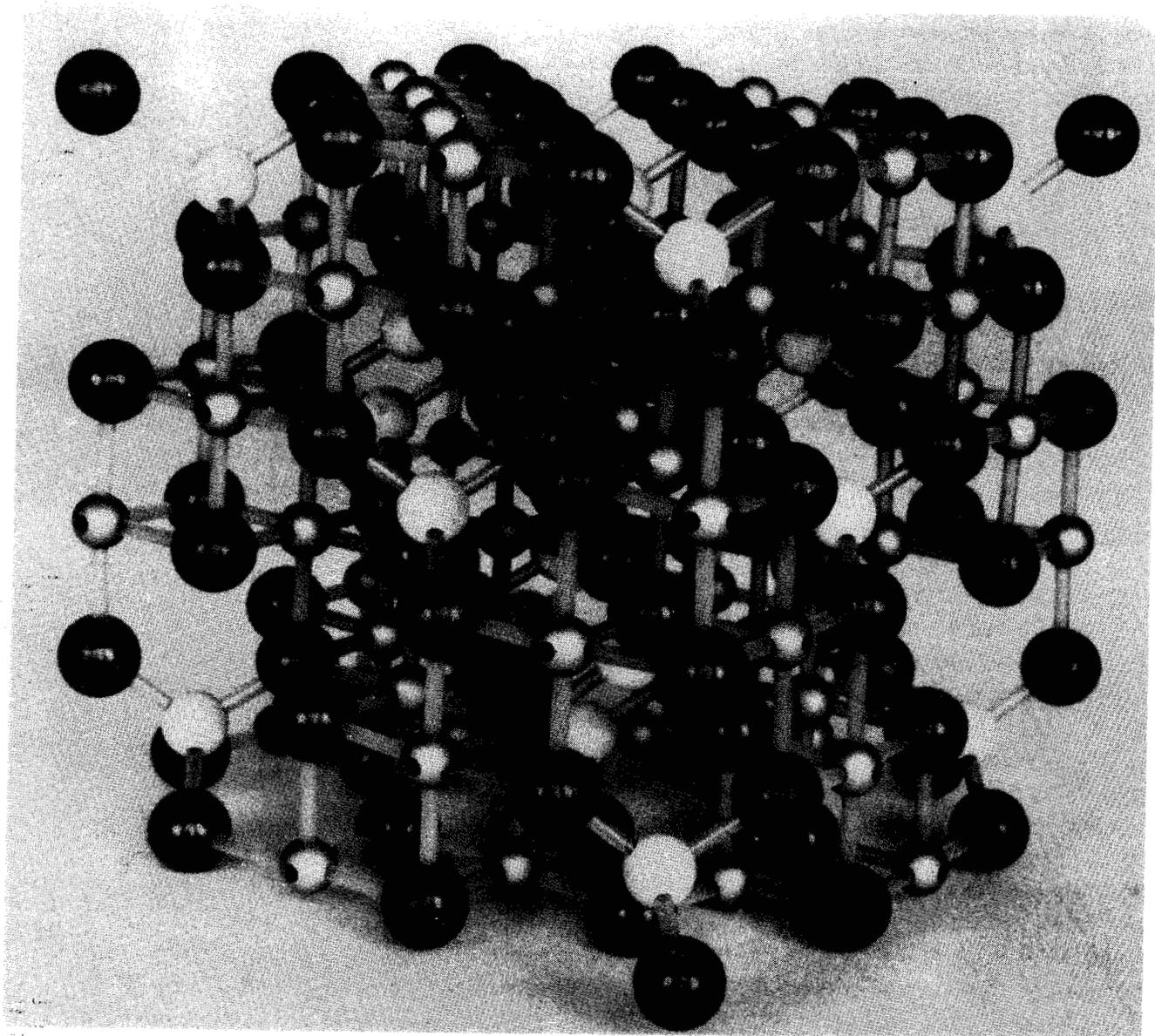


FIGURE 4.10 : MAILLE SPINELLE

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

- (1) R.W.G. WYCKOFF
"Crystal Structures", Vol. 2, 293, (1964), Interscience,
New York.
- (2) C. OKKERSE, A. DE JONGE, J.W.E. COENEN et A. ROZENDAAL
J.A.O.C.S. 44, 152 (1967).
- (3) J.D. STROUPE
J. am. Chem. Soc. 71, 569 (1949).
- (4) M.B. TAGHAVI, G.M. PAJONK et S.J. TEICHNER
J. of Coll. and Interface Sci., Vol. 71, N°3, october 1
(1979).
- (5) M. LO JACONO, A. CIMINO et M. INVERSI
J. of Catal. 76, 320 (1982).
- (6) R. BECHARA et A. D'HUYSSER
Communication personnelle.
- (7)a E.F. BERTRANT et C. DELORME
C.R. Acad. Sci. 239, 504 (1954).
b R.F. CODEY et S. REED
J. Amer. Ceram. Soc. 55, 395 (1972).
- (8) NISHIMURA, Y. INOUE et I. YASUMORI
Bull. of Chem. Soc. Japan 48, 803 (1975).
- (9) M.B. TAGHAVI, K. TANABE et H. HATTORI
J. of Catal. 56, 303 (1979).
- (10) J.W. GEUS
Conférence "Surface properties on catalysis by non-metals"
Behaviour of hydrogen species in a copper chromite ca-
talyt, NATO ASI Lille (1982).

- (11) J. VAN DE MEIJDEN
Thèse, Utrecht (1981).
- (12) M. DAAGE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- (13) R. HUBAUT
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1984).
- (14) N.N. GREENWOOD
"Ionic Crystals Lattice defects and non stoichiometry" ,
Butterworths, London (1968).
- (15) P.W. SELWOOD
J.A.C.S. 92, 39 (1970).
- (16) S. SIEGEL
J. of Catal. 30, 139 (1973).
- (17) V.N. IPATIEFF, B.B. CORSON et J.D. KURBATOV
J. Phys. Chem. 44, 670 (1940).
- (18) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. France 7-8, I. 285 (1978).

CONCLUSION GENERALE

- = 0 0 0 0 0 0 = -

L'ensemble de ce travail a permis de montrer :

- L'intérêt de la méthode dynamique de dosage qui permet de faire varier et contrôler la concentration en espèces hydrogène d'un réservoir.
- Les propriétés intrinsèques de ce réservoir telles que : le phénomène de diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface du solide, la régénération par l'hydrogène du réseau des sites de surface partiellement oxydé, la réversibilité sous hydrogène moléculaire.
- Le rôle catalytique de l'espèce H^* dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation.
- La nécessité de la présence d'ions Cu^+ en sites octaédriques vis-à-vis de l'activation de l'hydrogène.
- L'obtention du même mécanisme réactionnel pour l'hydrogénation et l'isomérisation sur l'aluminate cuivrique et le "chromite de cuivre", le site hydrogénant étant Cu^+ , H^- et les sites d'isomérisation Al^{3+} , H^- et Cr^{3+} , H^- .
- La corrélation entre le stockage de l'hydrogène H^* et la présence de lacunes anioniques dans ces solides.

De plus, cette étude laisse prévoir que ces phénomènes peuvent intervenir dans de nombreux autres systèmes catalytiques tels que ceux utilisés en hydrotraitements. En effet, l'hydrodésulfuration (HDS) et l'hydrodéazotation (HDN), généralement associées à la présence d'ions métalliques possédant des insaturations de coordination, sont toujours accompagnées d'une réaction d'hydrogénation dont la première étape réactionnelle implique la présence d'espèces hydrogène chimisor-

bées. L'existence de telles espèces pourrait être mise en évidence par l'utilisation de notre méthode dynamique sur ces catalyseurs et tout particulièrement sur des systèmes massiques comme MoS_2 , où la présence d'un réservoir est probable.

--oooOooo--



TABLE DES MATIERES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

	<u>Page</u>
INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	4
<u>CHAPITRE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</u>	<u>7</u>
I - CATALYSEURS ET PRODUITS.....	7
1° - Préparation des catalyseurs.....	7
2° - Produits utilisés.....	8
II - MONTAGES EXPERIMENTAUX.....	8
1° - Réactions catalytiques.....	8
a) Microréacteur.....	8
b) Injection.....	8
c) Détection.....	10
d) Récupération des produits.....	10
2° - Thermogravimétrie.....	11
III - METHODES D'ANALYSE.....	11
1° - Diffraction X.....	11
2° - Chromatographie en phase gaz.....	11
a) Appareillage.....	11
b) Analyse.....	11
3° - Spectrométrie de masse.....	13
IV - TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE.....	14
1° - Utilisation des intégrales.....	14
2° - Cas des molécules légères.....	14
3° - Cas des molécules deutérées.....	15
BIBLIOGRAPHIE.....	19
	.../...

.../...

<u>CHAPITRE 2 : RESERVOIR D'HYDROGENE</u>	20
I - VARIATION DE LA QUANTITE D'ESPECES HYDROGENES H* DU SOLIDE.....	21
1° - Consommation par l'isoprène en absence d'hy- drogène.....	22
2° - Modèle cinétique.....	24
II - PROPRIETES DU RESERVOIR.....	27
1° - Régénération du réservoir.....	27
2° - Evolution sous hélium de la quantité d'espèces hydrogène H* réactives.....	27
3° - Evolution de la vitesse de diffusion en fonc- tion de la quantité d'espèces hydrogène réactives H*.....	33
4° - Diffusion de l'espèce hydrogène H* du réseau vers la surface.....	35
III - DOSAGE DU RESERVOIR.....	37
1° - Par l'hydrocarbure.....	37
2° - Par l'oxygène.....	38
BIBLIOGRAPHIE.....	44

CHAPITRE 3 : ROLE CATALYTIQUE DE L'ESPECE H*..... 46

I - REACTION D'ISOMERISATION.....	47
1° - Changement de phase gaz.....	47
à) Phase gaz inerte.....	47
b) Oxydation partielle du catalyseur.....	47
2° - Variation de la quantité d'espèces hydrogène H* du solide.....	47

.../...

.../...

II - REACTION D'HYDROGENATION.....	51
1° - Marquage au deutérium.....	51
2° - Mise en évidence du rôle catalytique de l'espèce H*.....	55
3° - Etude du réservoir à l'aide du deutérium.....	56
III - PROPRIETES INTRINSEQUES DU RESERVOIR DEDUITES DE L'UTILISATION DE LA REACTION CATALYTIQUE.....	61
1° - Régénération des sites actifs par l'espèce H* du réseau.....	61
2° - Echange entre l'espèce H* et l'hydrogène de la phase gaz.....	64
BIBLIOGRAPHIE.....	67

CHAPITRE 4 : CONDITIONS D'EXISTENCE DU RESERVOIR D'HYDROGENE
MODELISATION DES SITES CATALYTIQUES..... 68

I - INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT DE CUIVRE.....	69
1° - Etude du chromite cuivreux $CuCrO_2$	69
a) Structure.....	69
b) Activité, sélectivité.....	69
2° - Etude de l'aluminate cuivrique $CuAl_2O_4$	73
a) Structure.....	73
b) Activité.....	76
c) Energie d'activation.....	76
d) Sélectivité, distribution des produits.	79
II - ETUDE COMPARATIVE DE RESERVOIRS D'HYDROGENE.....	82
1° - Consommation sous hélium.....	82
2° - Marquage au deutérium.....	84

.../...

.../...

III - ROLE DU SECOND CATION.....	88
IV - MODELISATION DES SITES CATALYTIQUES.....	90
BIBLIOGRAPHIE.....	96
CONCLUSION GENERALE.....	98

--000000--



RESUME

Le "chromite de cuivre" de rapport Cu/Cr = 1 constitue à l'état réduit un réservoir d'hydrogène dont le comportement est analogue à celui des bronzes.

Nous avons tout d'abord mis au point une méthode dynamique de dosage de ce réservoir basée sur l'hydrogénation de diènes en absence d'hydrogène en phase gazeuse. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir faire varier et contrôler précisément la concentration en espèces hydrogène du solide ; elle nous a permis d'étudier le comportement et les propriétés intrinsèques de ce réservoir.

Ensuite, par la variation de la concentration en espèces hydrogène du solide et l'utilisation du marquage au deutérium, le rôle catalytique de cette espèce hydrogène a pu être mis en évidence dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation. Le site hydrogénant étant constitué d'une paire d'ions Cu^+ , H^- et le site d'isomérisation d'une paire d'ions Cr^{3+} , H^- .

L'étude comparative du "chromite de cuivre", du chromite cuivreux et de l'aluminate cuivrique a permis de montrer qu'une condition essentielle de l'existence du réservoir est la présence d'ions Cu^+ en sites octaédriques. De plus, il apparaît que la quantité d'hydrogène stockée dépend fortement de la concentration en lacunes anioniques dans le solide.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer un modèle des sites catalytiques basé sur l'arrangement des cations en sites octaédriques dans la structure spinelle et la localisation de l'espèce hydrure dans les lacunes anioniques.

Mots clefs

- Réservoir d'hydrogène
- "Chromite de cuivre"
- Aluminate cuivrique
- Hydrogénation catalytique