

50376
1987
201

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

MEMOIRE

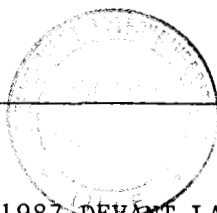
présenté en vue d'obtenir le

DIPLOME SUPERIEUR DE RECHERCHE

par

THOMAS Patrick

ACTIVITE DU SYSTEME CATALYTIQUE ZEOLITHE A - CUIVRE
DANS L'HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE



SOUTENU LE 30 JUIN 1987 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

Président :	J.M. LEROY	Professeur
Rapporteur :	H. BAUSSART	Maître de Conférences
	M. GUELTON	Maître de Conférences
	A. NOEL	Maître de Conférences
	M. LE BRAS	Ingénieur de Recherches

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur LEROY, Directeur du laboratoire de physico-chimie de l'E.N.S.C.L., pour la confiance et l'intérêt qu'il a bien voulu nous témoigner.

A Messieurs BAUSSART et NOEL, Maîtres de Conférences, nous exprimons toute notre gratitude pour nous avoir constamment guidé et encouragé dans notre travail par leurs conseils éclairés.

Monsieur GUELTON, Maître de Conférences, nous a honoré de sa participation au jury de ce mémoire. Nous le prions d'accepter l'expression de nos sincères remerciements.

Nos remerciements vont à Monsieur LE BRAS, Ingénieur de Recherche à l'E.N.S.C.L., pour avoir accepté de faire partie du jury.

Que l'ensemble des enseignants et chercheurs de l'E.N.S.C.L., trouvent ici un témoignage de notre reconnaissance pour leur aide et précieux conseils.

Nos remerciements vont également à Monsieur PRENSIER, chercheur au sein de l'Unité INSERM U 42 pour l'aide qu'il nous a apportée lors de l'étude par microscopie électronique à balayage.

Nous remercions sincèrement Monsieur LECLERCQ du Laboratoire de Minéralogie des Sciences de la Terre pour la réalisation des spectres de diffraction de rayons X.

Nous remercions sincèrement Mademoiselle MAGRIT et Madame COLLET qui ont effectué la frappe de ce mémoire, ainsi que l'ensemble du personnel technique de l'E.N.S.C.L., qui, par sa collaboration, nous a apporté une aide appréciable dans notre travail.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Les Zéolithes Généralités	
I-1 : Classification structurale	5
I-2 : Les propriétés d'adsorption	8
I-3 : Echange ionique	9
I-4 : Intérêt catalytique des zéolithes	11
I-5 : Etude structurale de la zéolithe de type A	13
CHAPITRE II : Techniques expérimentales	
II-1 : Analyses chimiques	18
II-2 : Analyses cristallographiques	18
II-3 : Spectrométrie infra-rouge	20
II-4 : Microscopie électronique à balayage	21
II-5 : Résonance paramagnétique électronique	21
CHAPITRE III : Préparation et étude physico-chimique des catalyseurs	
III-1 : Caractéristiques de la zéolithe	26
III-2 : Echange entre l'ion Cu^{2+} et NaA	32
III-3 : Synthèse de la zéolithe calcique : CaNaA	37
III-4 : Etude de l'échange entre CaNaA et l'ion Cu^{2+} ...	41
III-5 : Etude R.P.E de CuCaNaA(1) et CuCaNaA(2)	47
III-6 : Mise en forme des catalyseurs préparés	49
CHAPITRE IV : Hydrogénation du dioxyde de carbone	
IV-1 : Introduction	52
IV-2 : Etude comparée des catalyseurs : CaNaA, CuCaNaA(1), CuCaNaA(2)	56
IV-3 : Etude spécifique du catalyseur : CuCaNaA(1)	68
CONCLUSION	89
BIBLIOGRAPHIE	92
ANNEXES	95

INTRODUCTION

La situation mondiale du "carbone fossile" (pétrole, charbon) conduit à rechercher des nouvelles synthèses mettant en jeu des matières plus accessibles et moins onéreuses.

Le dioxyde de carbone représente une source de carbone non fossile abondante (calcaire, gaz résiduaire de diverses industries, gazéification de la houille).

Nous nous intéressons dans ce mémoire à l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone.

Ces dernières années, la synthèse du méthanol a acquis un regain d'intérêt, lié au problème des carburants en général.

En catalyse hétérogène, l'importance de la capacité d'adsorption, de la sélectivité, de l'existence de sites actifs, nous conduit à nous intéresser de près aux zéolithes comme support de catalyse.

Les zéolithes (éthymologiquement : pierre qui bout) découvertes dès le XVIII^{ème}, sont des tectosilicates hydratés dont la charpente aluminosilicique présente de grandes "cages" communiquant par des tunnels où viennent se loger cations et molécules d'eau. Cette structure remarquable leur confère des propriétés physico-chimiques exceptionnelles dues à la mobilité des molécules d'eau et des cations.

A côté des zéolithes naturelles, de nombreuses zéolithes de synthèse sont utilisées dans l'industrie chimique (séchage, séparation, purification). La facilité d'échange des cations est une propriété connue depuis longtemps (permutites). Il permet d'introduire des ions métalliques, leur réduction au sein de la zéolithe facilite la dispersion du métal.

Cette association "zéolithe-métal" confère à cette substance des propriétés catalytiques exceptionnelles :

- en premier lieu la sélectivité géométrique, effet de tamisage moléculaire,
- en second lieu la sélectivité de nature énergétique due aux interactions entre le réseau zéolithique et les molécules dans les cages (orientation des propriétés chimiques).

Devant le grand nombre de zéolithes possibles, notre choix s'est porté sur la zéolithe de synthèse de type A. Cette dernière cristallise dans le système cubique. Industriellement utilisée comme tamis moléculaire, la zéolithe A est peu utilisée en catalyse hétérogène. Le cuivre a été choisi comme l'élément métallique à introduire dans la zéolithe, car celui-ci est considéré comme "actif" dans la synthèse du méthanol.

Notre travail consiste, dans un premier temps à préparer le système catalytique zéolithe-cuivre et à en étudier les caractéristiques physico-chimiques : structure globale du solide par diffraction des rayons X et par microscopie électronique, nature des espèces présentes par résonance paramagnétique électronique.

Celui-ci se poursuit par l'étude, pour la réaction considérée, des principales propriétés du catalyseur, notamment l'activité, la sélectivité et la stabilité en fonction du paramètre physique que constitue le temps de contact.

Il se termine par l'analyse de l'évolution du catalyseur durant la réaction : étude structurale globale, localisation et identification des espèces actives.

CHAPITRE I

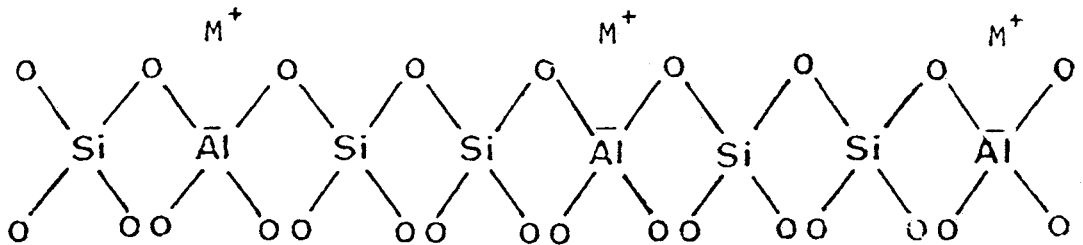
LES ZÉOLITHES-GÉNÉRALITES

Les zéolites appartiennent à la grande famille des aluminosilicates. Ils se distinguent de ces composés par une structure rigide et par l'existence, dans le réseau cristallin, de canaux et de cavités de dimensions variables.

Leur structure est constituée généralement, par un réseau tridimensionnel de tétraèdres " SiO_4 " et " AlO_4^- " reliés les uns aux autres par des atomes d'oxygène communs. Ces enchaînements forment des polyèdres qui s'ordonnent selon une symétrie donnée pour former le cristal de la zéolithe. L'espace vacant délimité par cette charpente aluminosilicique est organisé en un réseau complexe de tunnels et de cavités parfaitement calibrés, constituant un véritable "tamis moléculaire".

La présence des groupements tétraédriques " AlO_4^- " dans cette structure, crée une charge négative obligatoirement neutralisée par des cations, dans la plupart des cas de la famille des alcalins ou des alcalino-terreux, appelés "cations compensateurs de charge".

Le réseau de ces aluminosilicates est couramment schématisé de la façon suivante :

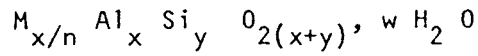


Le symbole M^+ représente le cation "compensateur de charge". D'après Barrer [1] dans les tectosilicates, il est admis que deux atomes d'aluminium ne peuvent avoir en commun le même atome d'oxygène, donc la liaison Al-O-Al ne peut exister.

Pour un rapport atomique $\text{Si}/_{\text{Al}}$ égal ou supérieur à 1, il y a alternance régulière des tétraèdres " SiO_4 " et " AlO_4^- ".

Dans certaines zéolites synthétiques, d'autres éléments que Si et Al peuvent occuper les centres des tétraèdres, en particulier les éléments P, Ga, Ge. Ceci a permis la découverte des ALPO (Al, P, O) et des SAPO (Si, Al, P, O) ou tout ou partie du silicium est remplacé par du phosphore.

La formule de la maille élémentaire du réseau zéolithique s'écrit :



M : représente le cation échangeable de valence n.

w : représente le nombre de molécules d'eau variable selon le type de zéolithe.

I-1 CLASSIFICATION STRUCTURALE.

- Polyèdres et classification

Un certain nombre de classifications structurales des zéolithes a été proposé [2]. Actuellement [3] la tendance est de considérer les modes de liaison des polyèdres primaires (figure 1) par des unités géométriques bien définies appelés en anglais "S.B.U." (Secondary Building Units) [4] qui constituent la base de la classification des zéolithes.

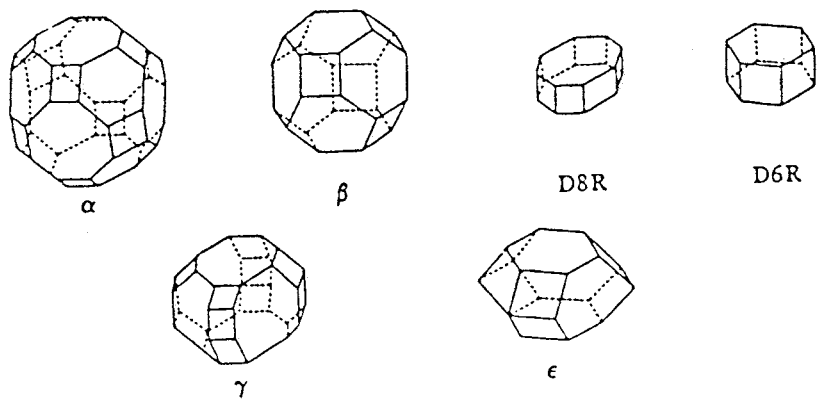


figure 1 - Polyèdres primaires -

(les atomes Si ou Al occupent les sommets et les atomes d'oxygène sont au voisinage du milieu des arêtes)

De cette manière, on obtient sept familles ou groupes de zéolithes (figure 2) à l'intérieur desquels les composés ont un arrangement géométriques commun, qui correspond à une disposition particulière des tétraèdres "SiO₄" et "AlO₄".

Groupe	S.U.B. (mode de liaison des polyèdres primaires)	
1)		<u>S4R</u> (ZEOLITHES: ANALCIME, PHILLIPSITE, ETC)
2)		<u>S6R</u> (ZEOLITHES: ERIONITE, OFFRETITE, T, ETC)
3)		<u>D4R</u> (ZEOLITHES: A, ZK-4, ETC)
4)		<u>D6R</u> (ZEOLITHES: FAUJASITE, X, Y, CHABAZITE, ETC)
5)		<u>COMPLEXE 4-1, UNITE T₅⁰₁₀</u> (ZEOLITHES: NATROLITE, THOMSONITE, ETC)
6)		<u>COMPLEXE 5-1, UNITE T₈⁰₁₆</u> (ZEOLITHES: MORDENITE, FERRIERITE, ETC)
7)		<u>COMPLEXE 4-4-1, UNITE T₁₀⁰₂₀</u> (ZEOLITHES: CLINOPTILOLITE, ETC)

figure 2

le point (•) représente le centre des tétraèdres

Un certain nombre de zéolithes synthétiques sont rattachées aux minéraux et sont précisées dans la figure 2, mais la plupart d'entre elles ont une structure qui reste mal connue à l'heure actuelle.

On dénombre actuellement plus de deux cents formes synthétiques de structure cristalline parfois très différentes de celle des zéolithes naturelles.

Le tableau I énumère, pour la plupart des zéolithes naturelles et quelques zéolithes synthétiques, la formule d'une maille élémentaire, le type de cage polyédrique, la densité du réseau cristallin, le nombre de canaux existant, ainsi que les dimensions des principaux canaux.

GROUPE	NOM ET FORMULATION TYPE	TYPE DE POLYEDRE PRIMAIRE	DENSITE DE CHARPENTE g/cm^3	VOLUME DES PORES cm^3/g	ORGANISATION DES CANAUX NOMBRE DE DIMENSIONS	DIMENSION DES PRINCIPAUX CANAUX Å
1 S4R	GISMONDINE $Ca (AlO_2)_8 (SiO_2)_8 \cdot 16H_2O$	_____	1,52	0,46	3	3,1 X 4,4
	ANALCINE $Na_{16} (AlO_2)_{16} (SiO_2)_{32} \cdot 16H_2O$	_____	1,85	0,18	1	2,6
2 S6R	SODALITE HYDRATEE $Na_6 (AlO_2)_6 (SiO_2)_6 \cdot 7,5H_2O$	β	1,72	0,35	3	2,2
3 D4R	ZEOLITHE A $Na_{12} (AlO_2)_{12} (SiO_2)_{12} \cdot 27H_2O$	β	1,27	0,47	3	4,2
4 DGR	ZEOLITHE X $Na_{86} (AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106} \cdot 264H_2O$	β .26 faces type 11	1,31	0,50	3	7,4
	ZEOLITHE Y $Na_{56} (AlO_2)_{56} (SiO_2)_{136} \cdot 25H_2O$	β .26 faces	1,25 1,29	0,48	3	7,4
5 T5O10	MATROLITE $Na_{16} (AlO_2)_{16} (SiO_2)_{24} \cdot 16H_2O$	_____	1,76	0,23	2	2,6 X 3,9
6 T8O16	MORDENITE $Na_8 (AlO_2)_8 (SiO_2)_{40} \cdot 24H_2O$	_____	1,70	0,28	2	6,7 X 7,0
7 T10O20	CLINOPTILOLITE $Na_6 (AlO_2)_6 (SiO_2)_{30} \cdot 24H_2O$	_____	1,71	0,34	?	?
		Type de cristal	masse volumique g/cm^3	volume des pores cm^3/g		
Zéolithe synthétique	Z S M 5 (TPA. Na_2) $0,5 \cdot Al_2O_3 \cdot 5 \cdot 100SiO_2 \cdot YH_2O$ T.P.A : ion tétrapropylammonium	tétragonal $a=23,2$ $c=19,9$	_____	0,10	2	5,4 X 5,6 5,2 X 5,8

Tableau I



I-2 LES PROPRIETES D'ADSORPTION

- Influence de la structure et de la composition

Les molécules d'eau présentes dans la zéolithe peuvent être éliminées par chauffage (sous vide de préférence) laissant ainsi des espaces "vides" au sein du réseau.

Ces espaces "vides" peuvent être ensuite occupés par d'autres molécules assez petites, c'est ce qui confère à la zéolithe dégazée les propriétés absorbantes. Cette pénétration de molécules au sein du réseau cristallin fait qu'il est difficile de dire s'il s'agit d'adsorption ou d'absorption de telle sorte qu'on utilise souvent le terme de sorption.

Les grandeurs qui influencent cette sorption dans la zéolithe sont :

- la dimension des fenêtres.
- le moment dipolaire de la molécule fixée.

Le diamètre des fenêtres dépend de la structure zéolithique, mais aussi du nombre et de la taille des cations présents, car une partie de ces cations se fixe sur le pourtour de la fenêtre. A titre d'exemple, le simple échange des ions Na^+ par les ions Ca^{2+} diminue l'encombrement stérique dû aux cations et en conséquence le diamètre de la fenêtre est modifié (Tableau II).

Formule	Type abré- viation	Dénomination commerciale	Diamètre des fenêtres Å	Diamètres des cavités Å	Ref
$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	ZNaA	Tamis 4 A	3,5	11,4	5
$\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	ZCaA	Tamis 5 A	4,2	11,4	

Tableau II

Les molécules ne peuvent pénétrer par diffusion dans le réseau que si celles-ci peuvent passer à travers les fenêtres, lesquelles ont un diamètre de l'ordre de grandeur des molécules. Le tableau III montre que la quantité sorbée décroît brutalement lorsque le diamètre de la molécule dépasse une certaine valeur reliable aisément au diamètre des fenêtres.

Adsorbat	Diamètre critique Å	Pression		Quantité adsorbée g/g	
		° 10 ⁵ Pa		4 Å	5 Å
CO ₂	3,3	0,93		0,188	0,244
CH ₃ OH	3,6	0,93		0,365	0,366
C ₃ H ₈	4,3	0,80		0,017	0,130
nC ₄ H ₁₀	4,3	0,93		0,002	0,131
C ₉ C ₁₀ C ₃ H ₆	4,2	0,93		0,00	0,125
C ₆ H ₆	3,7 - 7,0	0,12		0,003	0,002

Tableau III

La possibilité de sorption dépend donc de la dimension et de la forme des molécules, mais également de leur polarité. S'il n'y a pas d'empêchement stérique les molécules sont d'autant mieux et préférentiellement sorbées que leur polarité est plus marquée (Ex : CH₃OH plus fortement adsorbé que CO₂). Ces propriétés sont dans de nombreux cas, l'étape préliminaire des réactions catalysées par ce type de matériau.

I-3 ECHANGE IONIQUE

La zéolithe possède des propriétés particulières dues à une structure tridimensionnelle ouverte. Les "cations compensateurs de charge" et les molécules d'eau présents dans les "cages" n'y sont pas fixés de manière définitive et peuvent diffuser au sein du cristal dans un certain nombre de directions équivalentes. La possibilité d'extraire les "cations compensateurs de charge" et de les remplacer par d'autres cations par simple échange est une des caractéristiques des zéolithes. L'échange à l'aide d'une solution saline aqueuse (échange hydrothermal) est de loin le plus utilisé [6-7].

Lorsqu'une zéolithe z contenant un cation A est mise au contact d'une solution aqueuse s d'un sel métallique B, les cations B diffusent à l'intérieur de la structure et remplacent progressivement les cations A jusqu'à atteinte de l'équilibre.

Dans le cas de deux cations monovalents, l'équilibre d'échange s'écrit :



La constante d'équilibre régissant l'échange s'écrit en termes d'activité :

$$K_a = \frac{(a_{Bz}) \cdot (a_{As})}{(a_{Bs}) \cdot (a_{Az})}$$

ou, en termes de fractions molaires équivalentes :

$$K_a = \frac{x_{Bz} \cdot x_{As}}{x_{Bs} \cdot x_{Az}} \cdot E = K_s \cdot E$$

avec, K_s le coefficient de sélectivité de l'échange et le facteur E regroupant tous les coefficients d'activité.

Cette écriture suppose tout d'abord que la zéolithe A_z est stable au contact de la solution contenant le cation B. Cette condition n'est pas réalisée avec des solutions aqueuses à caractères faiblement acide ($pH \approx 6,5$). La plupart des structures zéolithiques y sont en effet instables.

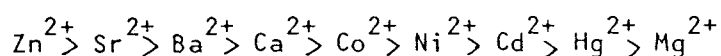
Cette instabilité résulte d'une extraction des atomes d'aluminium hors du squelette. La destruction est d'autant plus rapide que le rapport atomique Si/Al est petit.

D'autre part, si les ions ne sont plus monovalents et s'il existe plusieurs catégories possibles de sites, dans ce cas, les prévisions théoriques ne sont plus possibles ; il est alors indispensable d'avoir recours à l'expérience pour connaître les conditions optimales d'échanges.

Les échanges avec les ions des métaux de transition sont complexes et nécessitent des compromis expérimentaux. Le pH de la solution est fixé suffisamment acide pour éviter la précipitation des ions, et toutefois voisin de la neutralité pour minimiser l'échange avec le proton H^+ et l'hydrolyse de la charpente zéolithique.

L'échange entre la zéolithe de type A et les ions multivalents présente des difficultés du fait de la faible valeur de son rapport atomique Si/Al .

Breck et co-auteurs [8] rapportent la possibilité d'échange entre la zéolithe NaA et les ions divalents, ils définissent la règle de sélectivité suivante :



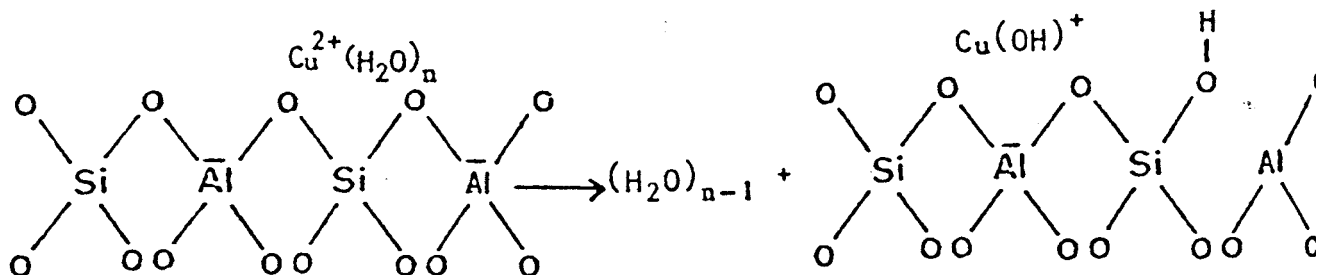
Ils notent que l'échange avec l'ion Cu^{2+} détruit la structure cristalline de la zéolithe.

Plus récemment Wiers et Cilley [9] vérifient cette constatation mais, signalent la possibilité d'échange irréversible entre l'ion Cu^{2+} et la zéolithe NaA préalablement échangée avec Ca^{2+} .

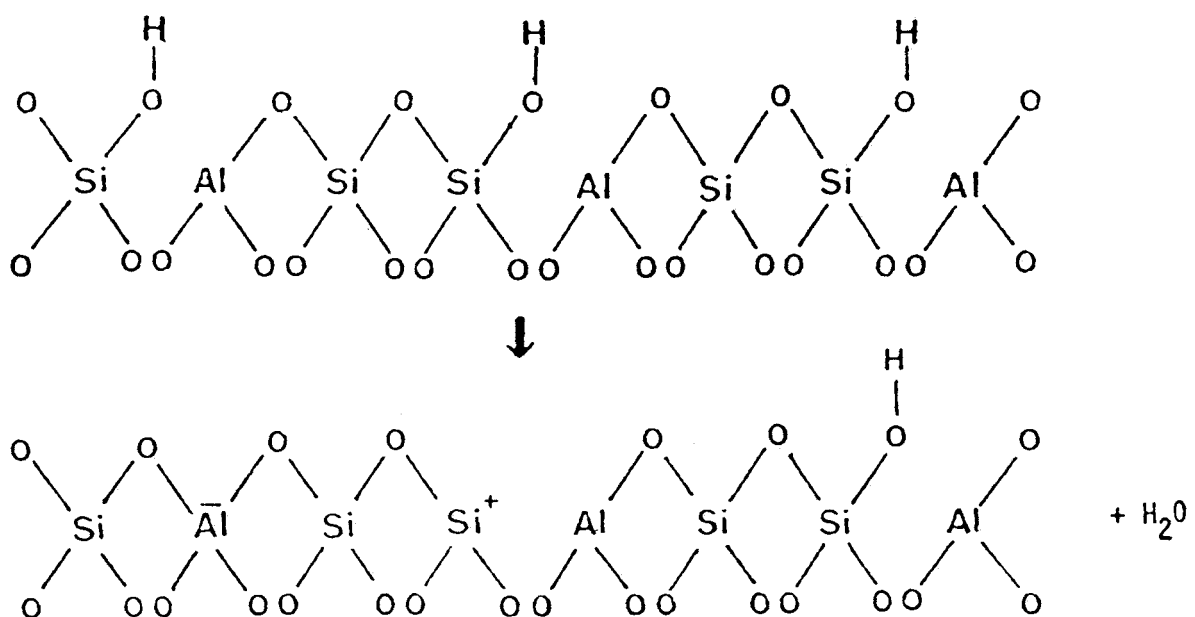
I-4 INTERET CATALYTIQUE DES ZEOLITHES

Les zéolithes sont de remarquables catalyseurs, tant par leur activité que par leur sélectivité. Ces propriétés sont liées essentiellement à l'aspect cristallin de leur structure, à leur propriétés d'adsorption et d'échange d'ions, à la présence de sites acides, à leur grande stabilité thermique, et à leur surface spécifique importante. Les sites acides présents sur la surface zéolithique sont de deux types : Brönsted et Lewis.

L'acidité de Brönsted peut être créée par échange des cations avec le proton d'un acide, par traitement thermique de la zéolithe dont le cation compensateur de charge est NH_4^+ , par hydrolyse des cations hydratés présents dans la zéolithe quand cette dernière est déshydratée. Par exemple pour le cation hydraté $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_n$.



Les sites acides de Lewis sont obtenus par chauffage poussé de la zéolithe, ils sont engendrés par déshydratation de deux centres protoniques adjacents. Par simple déshydratation des sites acides de Brönsted selon :



Devant le remarquable succès des zéolithes comme catalyseurs acides, il faut noter qu'un effort relativement faible a été conduit dans le domaine de la catalyse non-acide. Récemment, un regain d'intérêt est apparu pour leur application dans ce domaine. En particulier elles ont été utilisées avec succès dans les réactions suivantes :

- oxydation, hydrogénation, déshydrogénation, oligomérisation [10]
- hydrocondensation des oxydes de carbones [11,12]
- conversion du gaz de synthèse, comme celle des mélanges $\text{CO} + \text{H}_2$ et $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ en présence de zéolithe du type mordénite active associée au cuivre et au zinc [13].

L'association de ces éléments métalliques est obtenue soit par mélange physique soit par imprégnation.

Lorsque la conversion est conduite à environ 10^5 Pa et dans une gamme de température de 175°C à 350°C il se forme :

- avec $\text{CO} + 3\text{H}_2$, des hydrocarbures légers C_1 - C_4 essentiellement saturés,
- avec $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$, des hydrocarbures légers C_1 - C_4 , du méthanol et du diméthyléther.

Si la mordénite active est associée au zinc et au chrome [14], la conversion du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$ à la pression de $20 \cdot 10^5$ Pa conduit à une proportion importante d'oléfines ainsi qu'à des hydrocarbures en C_4 - C_5 ramifiés.

Ces réactions de catalyse par les métaux inclus dans la zéolithe dépendent considérablement de l'état de dispersion dans lequel se trouve le métal au sein de la structure zéolithique, et des conditions de prétraitement et de réduction du cation préalablement incorporé.

Ainsi, le comportement, la composition, l'activité et la faculté de régénération de ces systèmes catalytiques sont-ils très liés à la technique de préparation utilisée.

I-5 ETUDE STRUCTURALE DE LA ZEOLITHE DE TYPE A

Structure

La zéolithe A appartient au troisième groupe de la classification (S.B.U. D4R). La liaison entre les polyèdres primaires (cavité sodalite ou β) se fait donc par un double anneau de quatre tétraèdres ($\text{D4R} = \text{Al}_4 \text{Si}_4 \text{O}_{16}$).

Les cages sodalites (figure 3) sont constituées par 24 tétraèdres $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, les atomes Si et Al occupant les sommets d'un cubo-octaèdre (octaèdre tronqué). Ces cages délimitent une cavité de 6,5 Å de diamètre qui est accessible par des ouvertures de 2,2 Å sur les faces hexagonales (anneaux à 6 oxygènes)

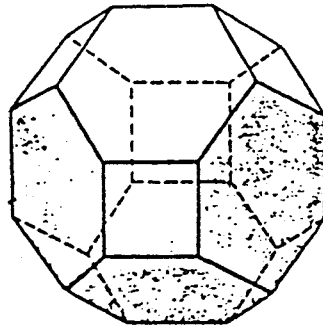


Figure 3
cubo-octaèdre de type sodalite (β)

La charpente de base est obtenue en plaçant 8 cubo-octaèdres au sommet d'un cube de $12,3 \text{ \AA}$ d'arête (figure 4). Chaque cubo-octaèdre est lié à six voisins par des ponts oxygène reliant les faces carrées. Cet arrangement entraîne l'existence d'une cavité ($11,4 \text{ \AA}$ de diamètre) au centre du cube (cage α) qui communique avec 6 cages contiguës par des ouvertures de $4,2 \text{ \AA}$ de diamètre (anneaux à 8 tétraèdres).

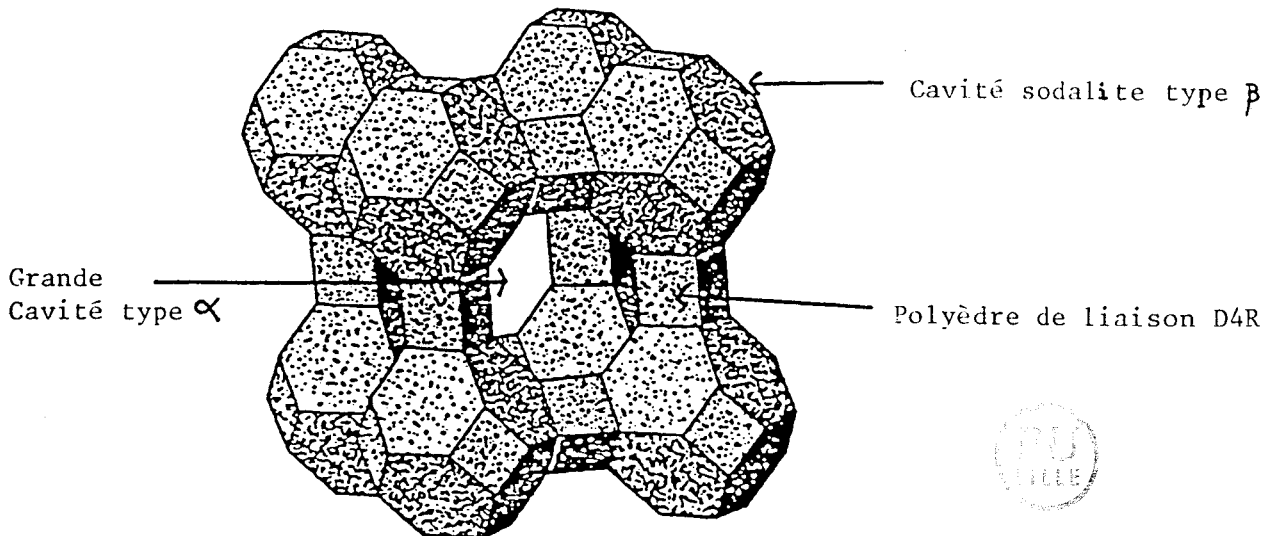
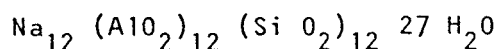


Figure 4
charpente de la zéolithe A

L'élément unitaire de la zéolithe A comprend 24 tétraèdres : 12 " AlO_4^- " et 12 " SiO_4 ". Complètement hydratée la zéolithe peut contenir 27 molécules d'eau, ceci conduit à la formule suivante pour l'unité élémentaire d'une pseudo-maille :



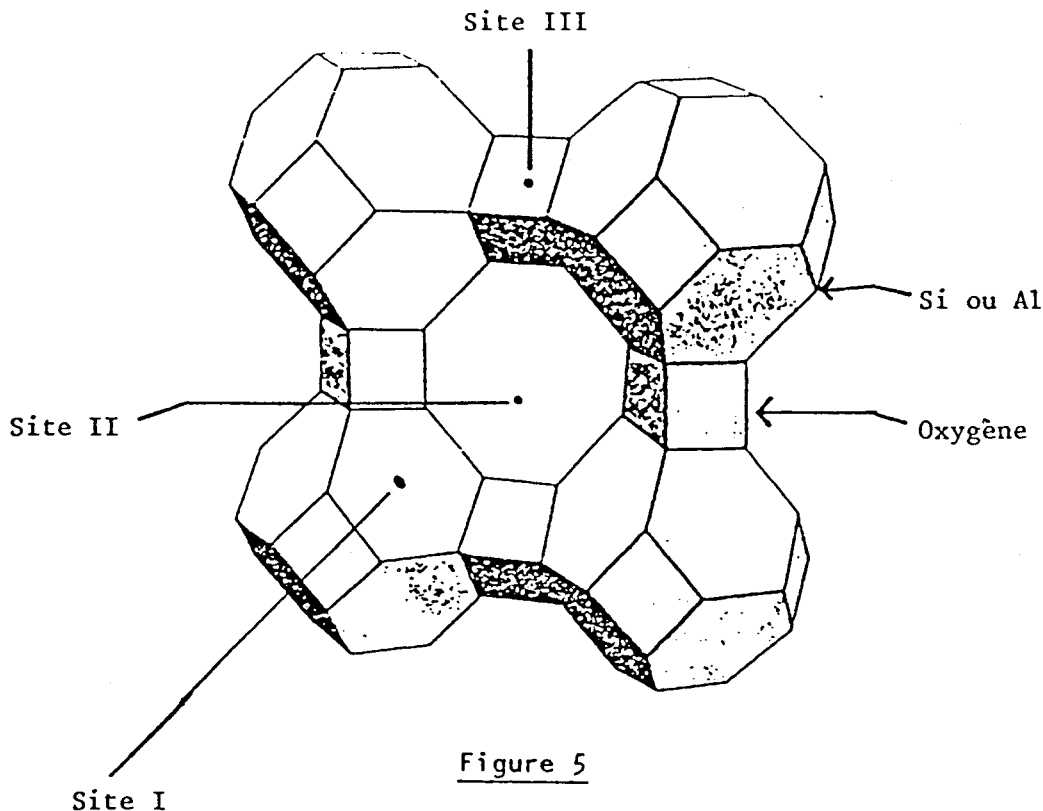
Le rapport atomique Si/Al est égal à 1, mais d'après D.W. Breck [15] il peut varier entre 0,7 et 1,2. La valeur 0,7 provient de l'occlusion de NaAlO_2 dans les cages sodalites.

- Position des cations Na^+ et des molécules d'eau.

Il a été montré par diffraction des rayons X [16,17,18] et confirmé récemment par diffraction de neutrons [19] l'existence de positions privilégiées ou sites pour les 12 cations. Trois sites principaux ont ainsi été mis en évidence [20].

- Site I : dans les grandes cavités, au voisinage du centre des faces hexagonales des cages sodalites,
- Site II : sur les faces des grandes cavités au voisinage du centre de l'octogone formé par 8 atomes d'oxygène,
- Site III : dans les grandes cavités, près des faces carrées.

La figure 5 donne une représentation conventionnelle de la structure avec la position des trois sites.



Position des cations

Le tableau suivant donne la répartition statistique des 12 cations sodium dans la zéolithe de type NaA.

	Site	I	II	III	Référence
	Nombre de cations théoriques	8	3	1	-
Na A	Déshydratée	7,8	2,9	0,8	20
Na A	Hydratée	8	*	*	18

Tableau IV

* Les quatre cations complémentaires sont vraisemblablement localisés en site II avec des molécules d'eau.

Dans la zéolithe hydratée, les molécules d'eau forment un dodécaèdre pentagonal situé dans la grande cavité.

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II-1 ANALYSES CHIMIQUES

La zéolithe de type A ayant une teneur faible en SiO_2 , elle se dissout facilement dans un acide dilué.

- mise en solution.

100 mg de zéolithe préalablement séchée à 105°C sont dissous dans 40 cm^3 d'acide chlorhydrique 1N. Le minéralisat est ensuite ajusté à 100 cm^3 dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée.

- Analyse des éléments.

Le sodium et le potassium sont dosés par photométrie de flamme sur une chaîne automatique Technicon.

Le cuivre et le zinc sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique sur un appareil Varian type AA 1475 équipé d'une flamme air - acétylène.

Le silicium et l'aluminium sont analysés par la même méthode sur un appareil Varian type AA 175 équipé d'une flamme protoxyde d'azote - acétylène.

Longueurs d'ondes utilisées :

. cuivre	= 324,7 nm	. zinc	= 214,0 nm	. sodium	= 589 nm
. aluminium	= 309,3 nm	. silicium	= 251,6 nm	. potassium	= 768 nm

II-2 ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le diffractomètre à deux cercles pour poudre, permet d'évaluer les paramètres de la maille cubique, le degré de cristallinité de la zéolithe et les diverses phases cristallisées.

Le diffractomètre utilisé est de marque C.G.R, il est équipé d'un monochromateur utilisant un cristal courbe et un détecteur du type compteur proportionnel.

- Conditions d'utilisations :

Anticathode : cuivre : $K\alpha = 1,54051 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Puissance utilisée : 45 KV - 10mA

Vitesse de défilement : 2 minutes/degré.

Sensibilité : 200 - 300 Coups/s

Fente d'analyse : 1 mm.

- détermination de la taille des cristallites de cuivre .

Le principe de cette méthode est basé sur l'élargissement des raies de diffraction. La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffractions X permet d'évaluer la dimension des cristallites. Cette méthode n'est applicable qu'aux particules dont les dimensions sont comprises entre 50 - 500 Å et diffractant dans une direction perpendiculaire au plan [21]. L'ordre de grandeur des cristallites est donnée par la formule de Scherrer :

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

avec B : largeur angulaire de la raie à mi-hauteur (2θ rad)
 θ : angle de Bragg correspondant,
 λ : longueur d'onde de la radiation $K\alpha$ du cuivre,
 k : constante dépendant de la forme de la raie (voisine de l'unité)

Dans notre cas, en première approximation, k a pour valeur 1 . Pour obtenir la taille des cristallites (d), il est nécessaire d'introduire le facteur de correction géométrique g, qui dépend de la forme des cristallites et des indices de Miller de la raie considérée. Pour le cuivre le facteur g pour les indices de la raie utilisée ($h k l = 111$) est égal à 1,155,

donc : $d = 1,115 \times t$.

- détermination des paramètres de maille

Ces calculs sont effectués à l'aide d'un programme d'affinement de maille utilisant la méthode des moindres carrés. A partir de la mesure de l'angle de diffraction des raies les plus intenses, on obtient le paramètre de maille a et son intervalle de variation, ainsi que l'écart-type σ des valeurs de l'angle de diffraction.

$$\sigma = \frac{(4 \theta_1 - 4 \theta_2)}{(n_1 - n_2)^{1/2}}$$

avec θ_1 : valeur de l'angle observée
 θ_2 : valeur de l'angle calculée
 σ : exprimé en degré d'angle
 n_1 : nombre de raie diffraction
 n_2 : nombre de paramètre (cubique $n_2=1$)

II-3 SPECTOMETRIE INFRA-ROUGE

Les enchaînements de tétraèdres ont des fréquences propres de vibration auxquelles correspondent des bandes d'absorption caractéristiques. Les variations de fréquence et d'intensité de ces bandes permettent d'estimer la nature et l'étendue des défauts qui peuvent apparaître dans la zéolithe. Elle permet également de mettre en évidence les molécules présentes dans le réseau.

L'appareil utilisé est un spectomètre PERKIN-ELMER 683 travaillant de 4000 cm^{-1} à 250 cm^{-1} par pas de 1 cm^{-1} avec un pouvoir de résolution de $1,2 \text{ cm}^{-1}$. Le spectomètre est piloté par une " Data Station 3600 ".

La technique de préparation de l'échantillon la plus couramment utilisée et la plus simple est celle des pastilles ; la zéolithe est dispersée dans du bromure de potassium à raison de 1 mg pour 100 mg de KBr. Il est important de ne pas pastiller à plus de $1,5 \text{ tonnes/cm}^2$ afin d'éviter une dégradation de la structure cristalline.

II-4 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (M.E.B.)

La zéolithe synthétique de type A se présente sous forme de poudre constituée de microcristaux dont les dimensions sont le plus souvent comprises entre 1 et 10 μm . L'utilisation de la M.E.B, apporte des informations concernant :

- la taille des cristaux,
- les défauts de surface,
- l'altération des formes extérieures.

Les examens microscopiques sont effectués à l'aide d'un JEOL J.S.M 35 CF Scanning Microscope. Avant examen les échantillons subissent une métallisation à l'or.

II-5 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.)

Lorsque la zéolithe contient des ions de métaux de transition paramagnétiques, l'utilisation de la R.P.E. s'avère indispensable en fournissant des informations sur le degré d'oxydation du cation, son environnement immédiat, et permet de localiser le cation dans les différents sites possibles. La structure électronique de l'ion Cu^{2+} est $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$. Cet ion possède donc un seul électron non apparié donc $S=1/2$. De plus, le noyau possède un spin nucléaire $I=3/2$ qui conduit à l'apparition d'une structure hyperfine à 4 composantes.

- Principe

Un système de spins s'oriente en l'absence de tout champ externe suivant une répartition due au hasard. Soumis à un champ magnétique, les spins, suivant l'énergie de chacun, s'orientent ou parallèlement ou antiparallèlement à ce champ. Ces deux niveaux qui se partagent la population de spins sont dits niveaux Zeeman.

Le rapport des deux populations est régi par la loi :

$$\frac{N^+}{N^-} = e^{-\Delta E/kT}$$

ΔE : différence d'énergie entre les deux niveaux,

k : constante de Boltzman,

T : température en Kelvin.

L'application d'un champ magnétique $\vec{H}_0$ a donc pour effet de lever la dégénérescence du niveau d'énergie de spin et l'écart d'énergie entre les deux niveaux a pour valeur :

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot H_0$$

avec :

$$\beta \text{ (magnéton de Bohr)} = \frac{-eh}{2mc}$$

g : facteur de Landé dans le cas de couplage spin

orbite ou facteur de structure dans le cas où $\vec{H}_0$ détruit le couplage spin orbite

Un champ hyperfréquence, appliqué perpendiculairement à $\vec{H}_0$, peut alors induire une transition entre les deux états, lorsque la fréquence vérifie la relation suivante : (condition de résonance)

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot \vec{H}_0$$

En pratique la fréquence est fixée et on fait varier $\vec{H}_0$ jusqu'à l'obtention de la résonance.

En plus de l'interaction Zeeman, il faut signaler une contribution à l'énergie des spins provenant de leur interaction avec le moment magnétique nucléaire. Cette interaction conduit à une séparation de chacun des niveaux Zeeman précédemment définis en $2I+1$ niveaux. L'importance de cette interaction hyperfine réside en ce qu'on observe directement l'interaction de l'électron avec un ou plusieurs noyaux particuliers, ce qui constitue un élément majeur d'identification de l'espèce paramagnétique.

Le spectromètre utilisé est un Varian E Line. Les mesures sont effectuées à température ambiante avec la cavité double E 190. Le signal relatif à l'échantillon inconnu (noté i) est modulé à 100 KHz au moyen d'un Klystron.

L'étalon (noté ref) est le " Strong Pitch " Varian. Il a été étalonné par la société Varian, en comparaison avec différents échantillons connus ($DppH$, Mn^{2+} ...) ; un centimètre du " Strong Pitch " contient 3.10^{15} spins et $g_{ref} = 2,0028$.

- Mesure du facteur g

L'intérêt de la cavité double est qu'elle permet d'enregistrer en même temps les deux signaux, celui de l'étalon et celui de l'échantillon, qui correspondent donc à la même fréquence ν du Klystron.

Il est possible d'écrire :

$$h\nu = g_i \cdot \beta \cdot H_i = g_{ref} \cdot \beta \cdot H_{ref}$$

avec

β : magnéton de Bohr

H : champ magnétique

- Mesure du nombre de spins

La forme des spectres R.P.E. obtenus indique que les signaux n'ont ni une forme Gaussienne (rapport des pentes du signal dérivé : Pente B/Pente A = 2,2), ni une forme Lorentzienne (Pente B/Pente A = 4)

L'utilisation de la formule relative aux premiers moments des signaux dérivés n'est donc pas utilisable. Pour parvenir à la mesure des concentrations en espèces paramagnétiques, il faut utiliser la méthode de mesure de l'aire sous la courbe d'absorption. Cette technique développée par S.A Raymond [22] et J.F Pauwels [23] est décrite en Annexe I.

Les calculs relatifs à l'obtention de cette formule ainsi que la méthode de mesure de l'aire sous la courbe d'absorption sont également développés en Annexe I.

Une étude préalable de la puissance micro-onde et de la modulation est effectuée afin de s'assurer que les mesures sont réalisés en l'absence de saturation.

CONDITIONS OPERATOIRES:

- puissance micro-onde	: 20 mW
- modulation amplitude	: 2,0 Gauss
- fréquence	: 9,54 G Hz
- modulation du Kylstron	: 100 K Hz
- champ central	: 3110 Gauss
- balayage	: 1000 Gauss
- niveau de sortie	: variable

CHAPITRE III

PRÉPARATION ET ETUDE PHYSICO - CHIMIQUE DES CATALYSEURS

III-1 CARACTERISTIQUES DE LA ZEOLITHE

La zéolithe utilisée provenant de la Société C.E.C.A., est une zéolithe synthétique de type A commercialisée sous la dénomination Siliporite NK 10SP (4 A). La notation NaA est utilisée dans la suite du mémoire.

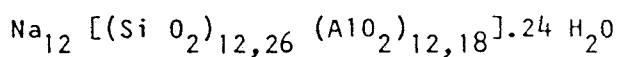
- Composition chimique

Les résultats obtenus sur trois analyses du produit de départ sont reportés dans le tableau V. Ces résultats sont exprimés en mg.g^{-1} de produit.

	Na	K	Si	Al	SiO ₂	AlO ₂
Essais						
1	127	3,5	158	154	338	337
2	131	3,3	156	151	334	330
3	129	3,5	158	154	338	337
Moyenne	129	3,4	157	153	336	334

TABLEAU V

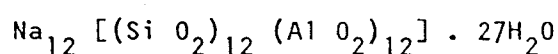
Ces résultats permettent d'obtenir pour la zéolithe commerciale la formule suivante :



avec un rapport massique $\text{Si}/\text{Al} = 1,03$

Ainsi qu'une valeur de $5,61 \text{ meq.g}^{-1}$ pour la capacité maximale d'échange (ou nombre de milliéquivalents de Na^+ disponible pour un gramme de produit).

Ces résultats sont en accord avec la formule d'une pseudo - maille d'une zéolithe A :



et avec la capacité d'échange de $5,5 \text{ meq.g}^{-1}$ proposé pour une zéolithe de type A hydratée par Breck [24].

- Analyse par diffraction des rayons X.

La figure 6 représente le diffractogramme X de la zéolithe NaA.

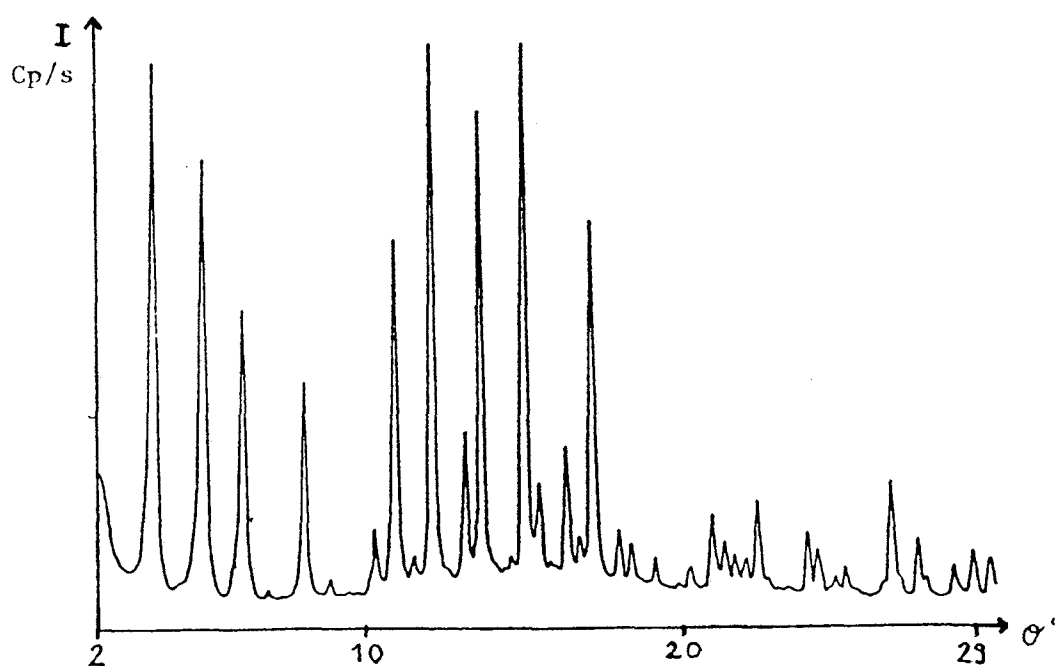


Figure : 6

Le calcul des intensités des raies de diffraction est effectué en utilisant le rapport de la hauteur du pic sur la largeur à mi-hauteur. Ce rapport est utilisé par la suite pour comparer la cristallinité des zéolithes après traitement.

L'indexation des raies principales est effectuée en comparant les distances interréticulaires mesurées avec celle trouvées par Breck [25] pour une zéolithe synthétique de type Linde A.

Les indices de Miller et les distances interréticulaires de la zéolithe NaA sont reportés dans le tableau (VI):

h k l	d(Å) observé	d(Å) calculé	I/10 %	d(Å) Linde A
1 0 0	12,109	12,193	97	12,29
1 1 0	8,555	8,621	80	8,71
1 1 1	7,025	7,039	55	7,11
2 1 0	5,471	5,452	40	5,51
2 2 1	4,040	4,064	65	4,107
3 1 1	3,677	3,676	99	3,714
3 2 1	3,255	3,259	85	3,293
4 1 0	2,959	2,957	100	2,987
3 3 2	2,607	2,599	65	2,626

Tableau VI

Zéolithe NaA :
système cubique, $a=b=c = 12,194 (12) \text{ \AA}$
(écart-type = 0,14).

Le diffractogramme X du produit de départ servira de témoin pour suivre les éventuelles modifications de celui-ci au cours des traitements ultérieurs.

- Analyse par spectrométrie infra-rouge

Le spectre infra-rouge de la zéolithe est représenté sur la figure 7. La large bande centrée à 3500 cm^{-1} , commune à tous les spectres, est due aux vibrations d'élongation oxygène - hydrogène des groupes OH. A cette bande est associée l'harmonique située à 1650 cm^{-1} .

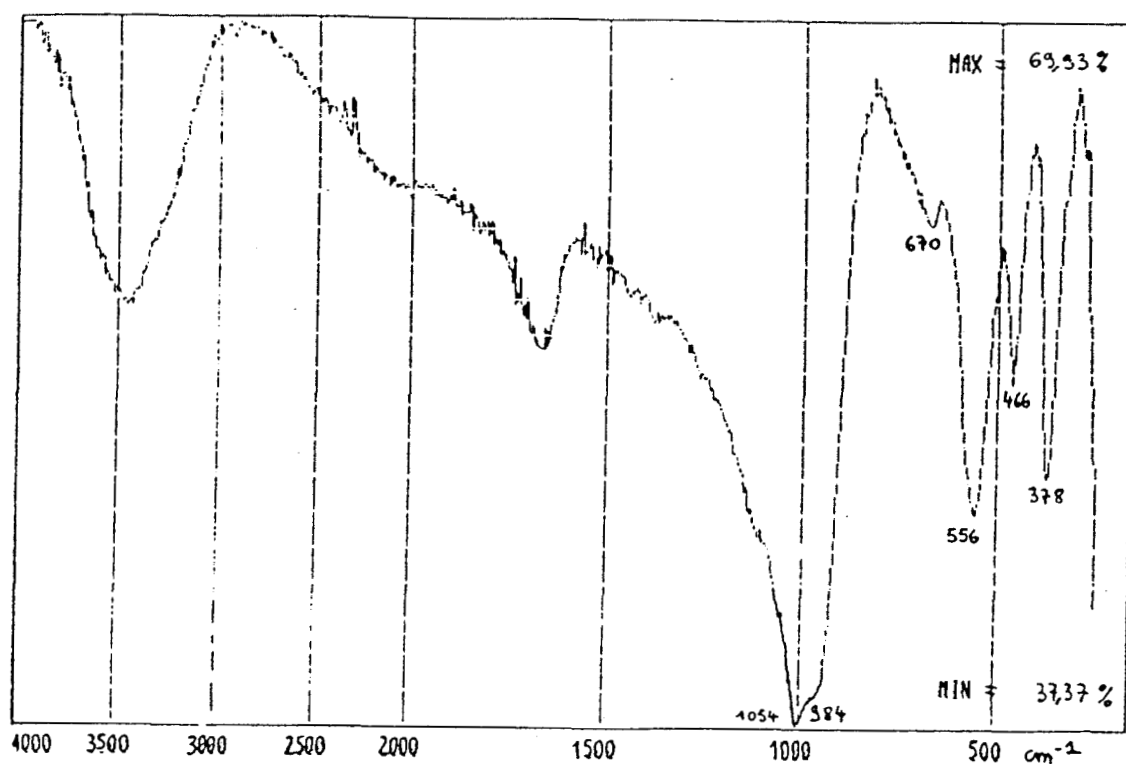


Figure : 7

Les bandes du domaine $1300-400\text{ cm}^{-1}$ peuvent, d'après Flanigen [26], être classées en deux groupes correspondant aux vibrations internes et aux vibrations externes. La figure 8 illustre le spectre d'une zéolithe de type A [26].

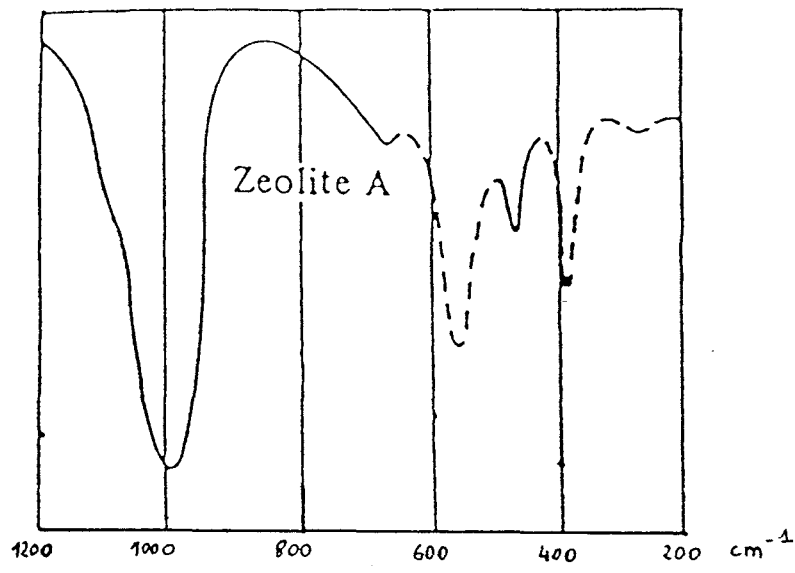


Figure : 8

Les bandes en trait plein représentent les vibrations internes et celles en pointillés les vibrations externes (sensible à la structure).

- Les vibrations internes appartenant aux tétraèdres " SiO_4 " / " AlO_4^- " ou plus communément appelés " TO_4 ". Ces vibrations sont présentes dans tous les spectres des zéolithes.
- Les vibrations externes dépendent de la structure et elles sont attribuées au mode d'enchaînement des tétraèdres " TO_4 ". Elles caractérisent la topologie particulière de la charpente. Ces différents modes d'enchaînement sont représentés par les différents polyèdres unitaires.

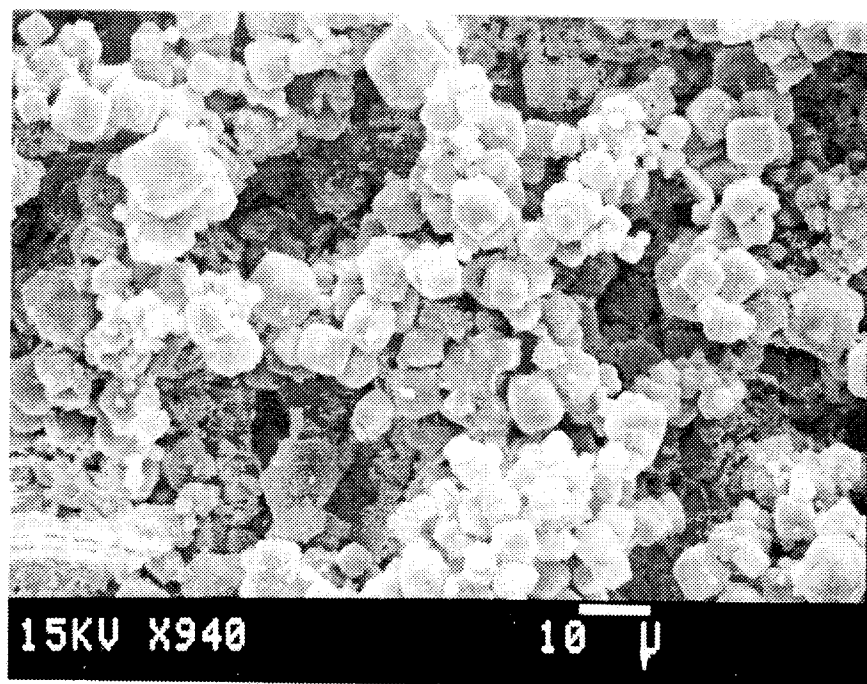
Le tableau (VII) donne les bandes caractéristiques d'une zéolithe de type A d'après Breck [27] et celles obtenues pour la zéolithe NaA. (en cm^{-1}).

Ref	Zéolithe	Elongation		D4R	TO_4	Ouverture
		asymétrique	symétrique			des pores
27	Type A	1090 1050 995	660	550	464	378
	NaA	1054 984	670	556	466	378

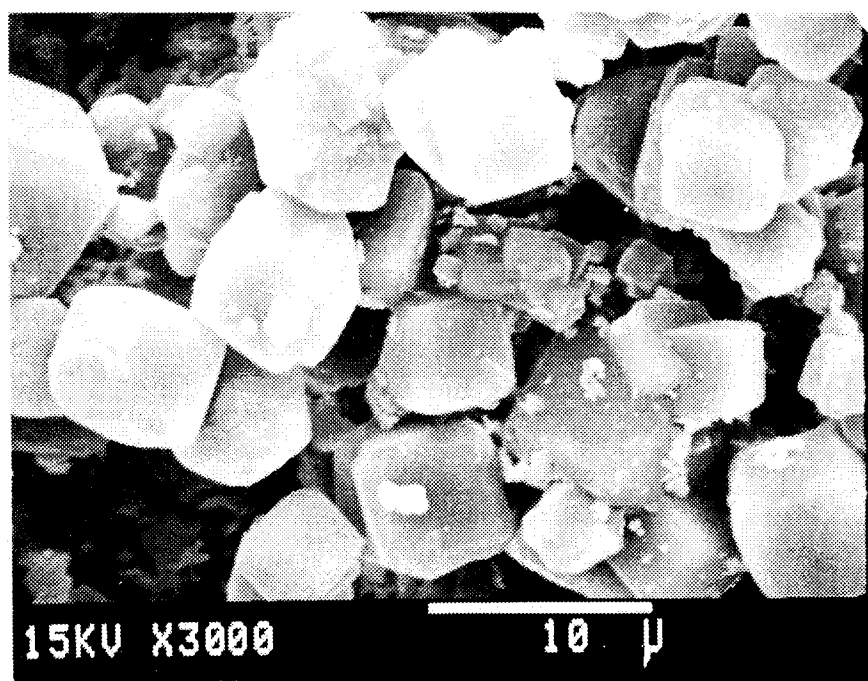
Tableau : VII

Les maximums des bandes d'absorption de la zéolithe NaA correspondent parfaitement avec ceux trouvés par Breck.

Les clichés de microscopie électronique à balayage (M.E.B.) de la zéolithe sont présentés sur la planche I. La taille des cristaux cubiques est comprise entre 3 et 7 μm .



Cliché M.E.B. 1



Cliché M.E.B. 2

III-2 ECHANGE ENTRE L'ION Cu^{2+} et NaA

- Conditions opératoires

La zéolithe (10 grammes) est agitée dans un b cher en polypropylène (afin d'éviter les phénomènes de contamination et d'adsorption) en présence de 1000cm^3 d'une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (5.10^{-2} molaire en Cu^{2+}).

L'échange est effectué à la température ambiante pendant 24 heures. Durant cette période le pH évolue de 4,1 à 5,5, la régulation de pH n'est pas réalisée afin d'éviter toute addition de cations compétitifs échangeables. La suspension est ensuite filtrée, puis rincée abondamment avec de l'eau distillée afin d'éliminer les ions libres.

Le produit ainsi obtenu est séché dans une étuve à 105°C pendant 12 heures.

- Résultats

L'analyse chimique de la zéolithe obtenue donne les résultats reportés dans le tableau (VIII), toutes les valeurs sont en mg.g^{-1} .

Echantillon	Na	Cu	Al	Si	AlO_2	Si O_2
CuNaA	26	161	131	148	286	317

Tableau : VIII

Le rapport massique Si/Al déductible est donc de 1,13 ce qui indique une désalumination de la zéolithe (valeur initiale du rapport massique $\text{Si}/\text{Al} = 1,03$).

La capacité maximale d'échange de $5,61 \text{ meq.g}^{-1}$ semble dépassée en effet la somme des milliéquivalents en ions Na^+ et Cu^{2+} est trouvée égale à $6,20 \text{ meq.g}^{-1}$.

Ce fait est confirmé par le bilan des ions en solution Cu^{2+} et Na^+ avant et après échange.

Le dosage montre qu'il se fixe plus de cuivre : $5,29 \text{ meq.g}^{-1}$ qu'il ne se libère de sodium : $4,61 \text{ meq.g}^{-1}$.

La figure 9 représente le diffractogramme de rayons X obtenus avec la zéolithe Cu Na A.

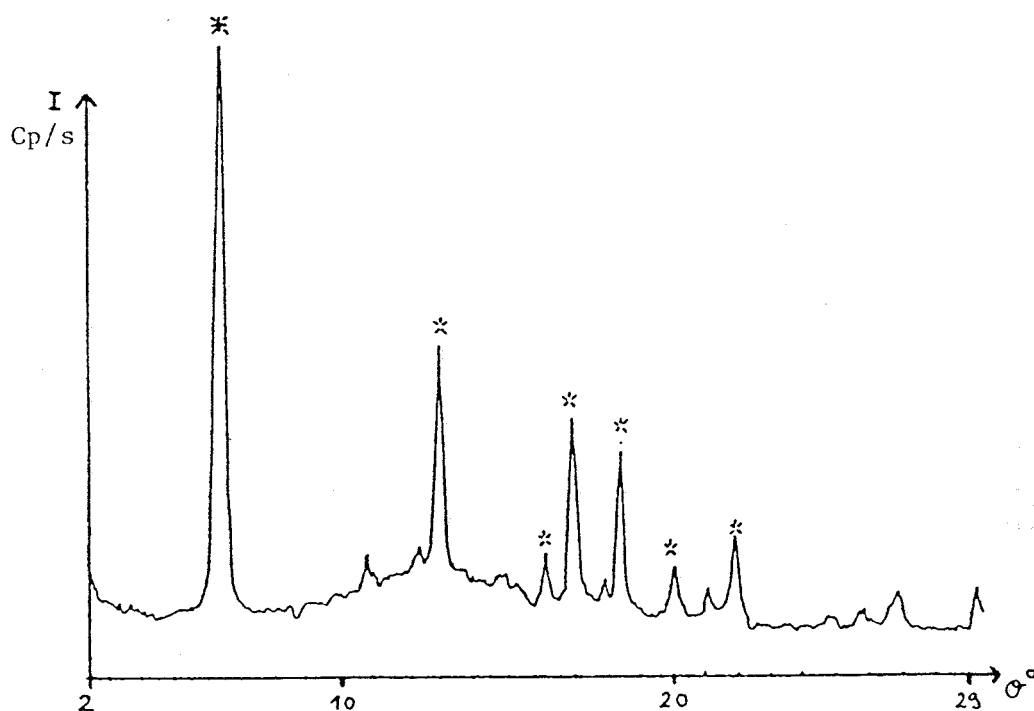


Figure : 9

Celui ci montre la perte de cristallinité de la zéolithe et permet d'identifier une autre espèce cristallisée. Les raies de diffraction des rayons X (indiquées *) sont attribuées au nitrate basique de cuivre de formule : $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$.

Le tableau (IX) donne l'indexation des raies principales (*):

h k l	d(Å) observé	d(Å) référence	I/I ₀ %
0 0 1	6,916	6,91	100
1 1 1	3,440	3,454	30
2 0 0	2,771	2,795	3
2 0 1	2,652	2,669	25
1 2 1	2,449	2,460	22
2 0 2	2,253	2,26	8
1 0 3	2,067	2,077	17

Tableau : IX

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

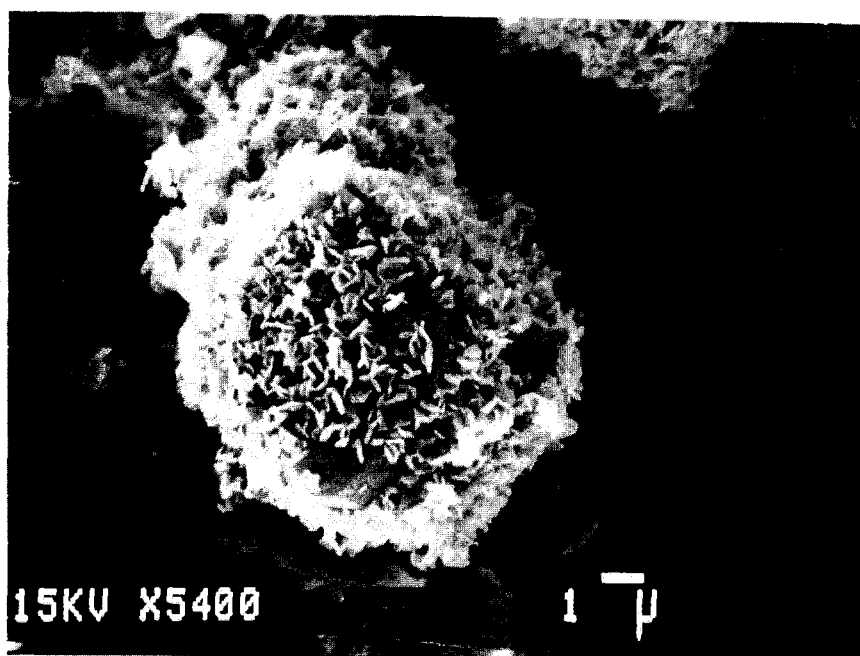
paramètres de maille : $a=5,557(1)\text{\AA}$,

$b=6,039(1)\text{\AA}$,

$c=6,933(1)\text{\AA}$,

(écart-type=0,005) (référence [28])

L'examen en microscopie électronique à balayage du produit préparé (Cliché MEB.3), met en évidence la présence de très nombreuses excroissances. Ces dernières étant toutes dirigées dans une direction perpendiculaire aux faces du cube. D'autre part si la zéolithe est devenue amorphe aux rayons X, elle a conservé sa morphologie.



Cliché MEB -3-

- CuNaA -



Le spectre infra-rouge (figure 10) de la zéolithe Cu NaA montre une diminution importante de la bande située à 380 cm^{-1} correspondant à l'ouverture des pores, la bande située à 550 cm^{-1} (D4R) s'affaiblit et se déplace à 516 cm^{-1} . Les variations de ces bandes sensibles à la structure confirment la destruction de celle-ci. D'autre part, il apparaît plusieurs bandes situées à 1424 cm^{-1} , 1351 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 778 cm^{-1} et 672 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées par Petranovic [29] à l'inclusion dans le réseau d'ions nitrates ($1380\text{-}820\text{ cm}^{-1}$) et également de "nitrato complexe" à forte interaction métal-nitrate ($1400\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$). L'interaction pouvant se faire avec l'ion "compensateur de charge" ou avec le cation échangé.

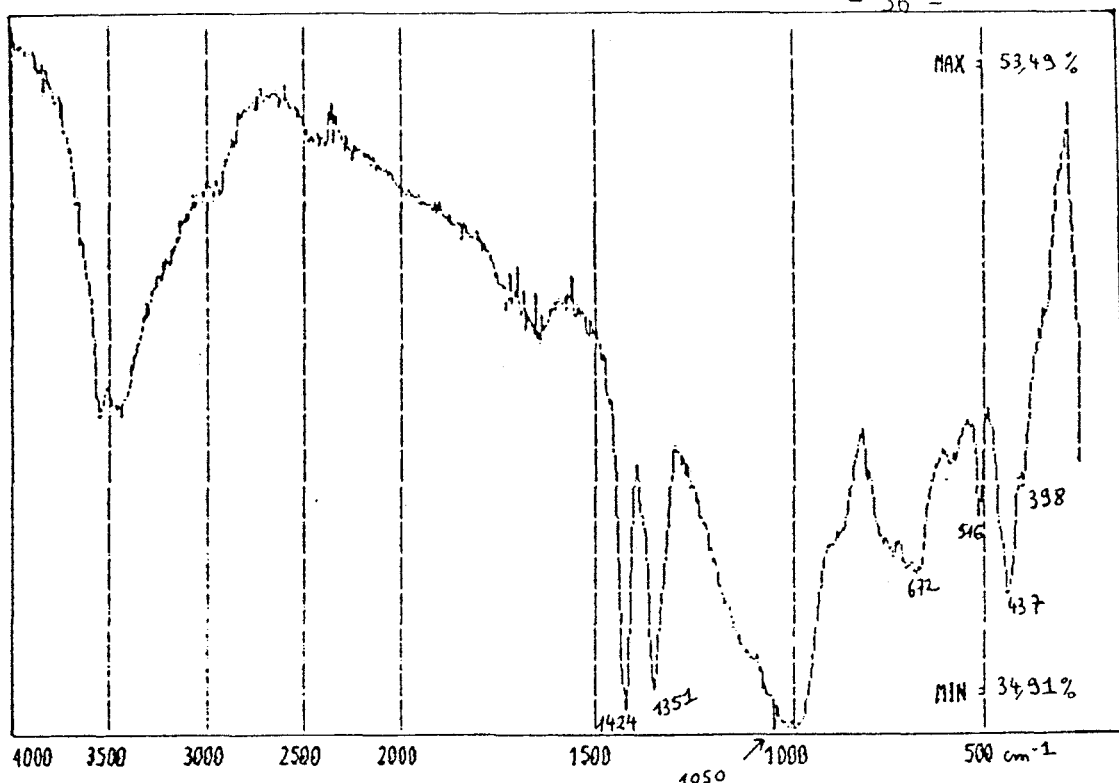
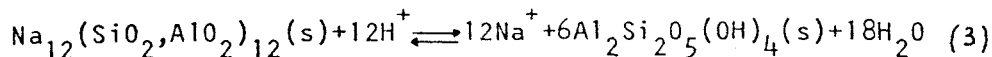
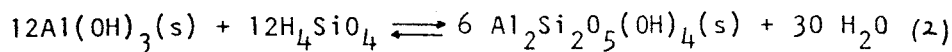
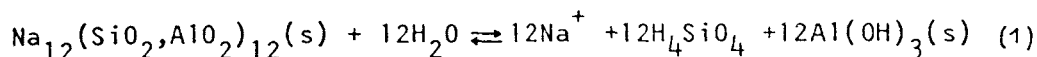


Figure : 10

spectre infra-rouge de CuNaA

- Discussion

Lors de l'échange avec l'ion Cu^{2+} , la structure cristalline de la zéolithe NaA est considérablement modifiée, le diffractogramme montre une perte très importante de cristallinité et met en évidence la présence de nitrate basique de cuivre. Cette perte de cristallinité avec conservation de la morphologie est également constatée par Cook [30]. Cet auteur propose un schéma réactionnel susceptible d'expliquer le phénomène.



Cette suite de réactions de 1 à 3 conduit à la formation de l'hallowisite de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

La réaction (3) étant la somme des réactions (1) et (2).

La formation du nitrate basique de cuivre ne peut s'expliquer par ce schéma. La prise en considération des réactions d'hydrolyse et de complexation du cation sont nécessaires. Ces réactions peuvent conduire au nitrate basique mais également à des formes susceptibles de s'inclure dans le réseau de la zéolithe, ce qui permet d'expliquer la formation des complexes "nitrato" observés.

Les résultats obtenus lors de l'échange entre la zéolithe NaA et l'ion Cu^{2+} confirment les travaux réalisés par Breck [14] puis par Wiers et Cilley [15], ces derniers auteurs ayant constaté que la zéolithe de type A est beaucoup plus stable sous la forme calcique que sous la forme sodique. La suite de notre travail consiste à étudier la transformation $\text{NaA (4A)} \longrightarrow \text{CaA (5A)}$

III-3 SYNTHÈSE DE LA ZEOLITHE CALCIQUE : CaNaA

- Conditions opératoires

La zéolithe NaA (20 grammes) est agitée pendant 12 heures en présence de 1000 cm^3 d'une solution de CaCl_2 ($8 \cdot 10^{-2}$ molaire en Ca^{2+}). L'échange est réalisé à température ambiante. Le produit est filtré puis lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (test au nitrate d'argent). La zéolithe est ensuite séchée dans une étuve à 105°C pendant 12 heures.

Dans le but de vérifier que dans des conditions identiques, on obtient le même produit, quatre échantillons sont préparés.

- Résultats

Le tableau (X) regroupe les analyses chimiques effectuées sur les quatre échantillons CaNaA, les résultats sont exprimés en mg.g^{-1} . Il permet de constater la bonne reproductibilité des synthèses.

Echantillon	Na	K	Ca	Al	Si	Si O ₂	AlO ₂
CaNaA(1)	30	1,4	81	152	160	342	332
CaNaA(2)	30	1,6	81	153	164	351	334
CaNaA(3)	29	1,4	78	141	160	342	359
CaNaA(4)	29	1,6	79	140	158	338	345
Moyenne	29,5	1,5	80	147	161	343	343

Tableau : X

La zéolithe notée CaNaA est caractérisée par sa formule chimique et sa capacité d'échange ainsi que par les rapports massiques Si/Al, Ca/Al, Ca/Na ce qui permet de s'affranchir de la teneur en eau :

Formule : $\text{Ca}_{4,5} \text{Na}_{3,0} [(\text{SiO}_2)_{12,20} (\text{AlO}_2)_{12,15}] \cdot 25 \text{H}_2\text{O}$

Capacité d'échange : 5,30 meq/g

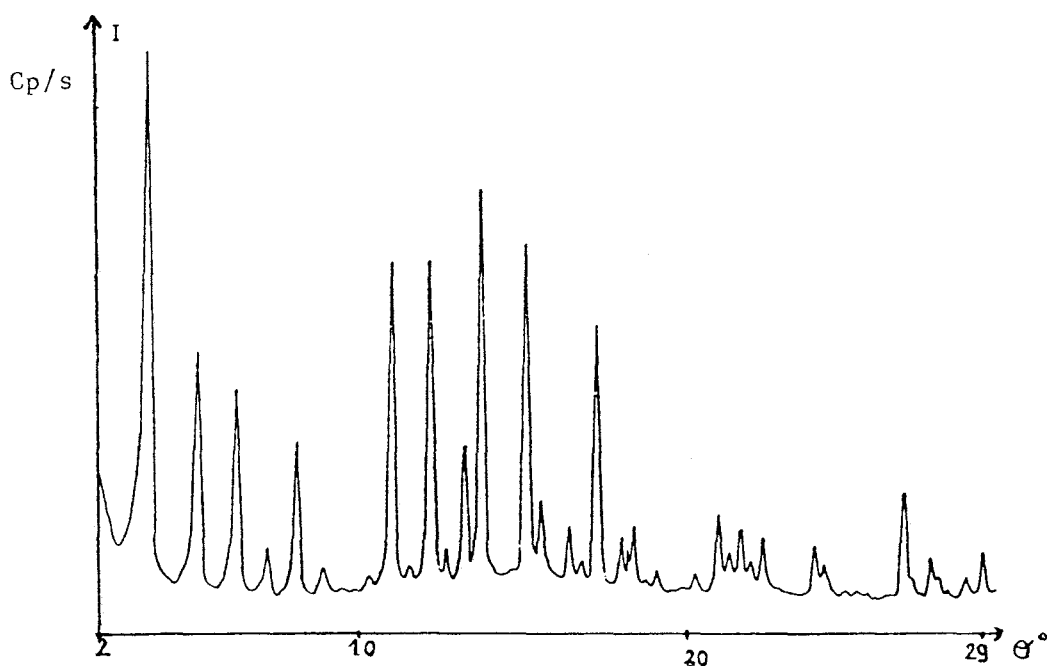
Rapports massiques : Si/Al=1,09

Ca/Al=0,54

Ca/Na=2,71

- Analyse structurale

Le diffractogramme X de CaNaA est présenté sur la figure 11, le traitement des données permet d'obtenir les valeurs des distances interréticulaires (d) et les paramètres de la maille (CF Tableau XI)



- Figure : 11

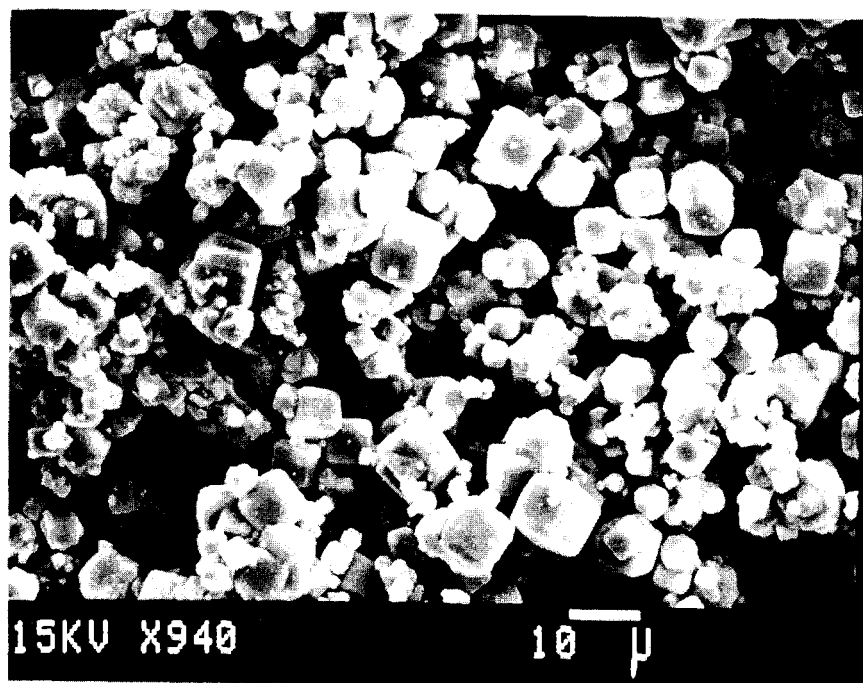
h k l	d(Å) observée	d(Å) calculée	I/I ₀ %
1 0 0	12,109	12,198	100
1 1 0	8,588	8,625	47
1 1 1	7,025	7,042	40
2 0 0	6,108	6,099	10
2 1 0	5,471	5,455	30
2 2 1	4,040	4,066	65
3 1 1	3,678	3,678	60
3 2 1	3,255	3,260	77
4 1 0	2,959	2,958	65
3 3 2	2,607	2,601	50

Tableau XI

Zéolithe CaNaA : système cubique, $a=b=c=12,198(10)\text{\AA}$ (écart-type = 0,13)

Le spectre infra-rouge de CaNaA ne diffère pas de celui obtenu avec NaA.

L'observation en microscopie électronique à balayage (cliché M.E.B 4) indique que le produit est bien cristallisé, mais la taille des microcristaux est plus variable, elle s'étend de 3 à 8 μm .



Cliché M.E.B.4



- Discussion

La zéolithe A ne subit pas d'altération lors de l'échange; en effet le rapport massique Si/Al varie peu, il passe de 1,03 à 1,09 après échange (variation de l'ordre de grandeur de l'erreur analytique). D'autre part, la présence d'aluminium n'est pas détectée dans le filtrat. Le rapport massique Ca/Al de 0,54 est en accord avec celui trouvé par Cook[30] (Ca/Al=0,52). Le rapport théorique étant de 0,50. La comparaison du paramètre de maille avant et après échange ne montre pas de variations significatives 12,194(12)Å et 12,198(10)Å. Il apparaît seulement une raie supplémentaire d'indice h k l [2 0 0].

D'après M. Nitta [31] et K. Koh [32], dans la zéolithe de type A, il est admis que les petits cations tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} préfèrent les sites I qui se trouvent placés à 0,4 Å dans les cages au centre des anneaux à six tétraèdres. Par analogie à ces études, les ions Ca^{2+} échangés doivent se trouver en site I.

III-4 ETUDE DE L'ECHANGE ENTRE CaNaA ET L'ION Cu^{2+}

- Synthèse de CuCaNaA(1)

L'échange est effectué entre CaNaA et une solution de nitrate cuivrique dans les mêmes conditions que celles décrites en III-2.

- Résultats

Les tableaux (XII) et (XIII) rassemblent respectivement les résultats des analyses des espèces présentes en solution et dans la zéolithe échangée.

Eléments	Avant échange	Après échange
Cu^{2+}	3015	2478
Na^+	0	240
K^+	0	11
Ca^{2+}	0	20
Al^{3+}	0	2
pH	4,1	5,05

Tableau XII

(Les concentrations massiques sont exprimés en mg.l^{-1})

Echantillon	Na	Ca	Cu	K	Al	Si	AlO_2	SiO_2
CuCaNaA (1))	4,6	76	48	-	140	154	306	329

Tableau XIII

(résultats exprimés en mg.g^{-1})

L'imperfection de l'échange est prouvée premièrement par l'écart Cu^{2+} fixé et la somme des Na^+ , K^+ , Ca^{2+} libérés exprimés en meq.g^{-1} :

$$\begin{array}{lcl} \text{Cu}^{2+} \text{ fixé : } 1,69 & \begin{array}{l} \text{Na}^+ \text{ libéré} = 1,04 \\ \text{K}^+ \text{ libéré} = 0,03 \\ \text{Ca}^{2+} \text{ libéré} = 0,10 \end{array} & \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Na}^+ \text{ libéré} = 1,04 \\ \text{K}^+ \text{ libéré} = 0,03 \\ \text{Ca}^{2+} \text{ libéré} = 0,10 \end{array}} \right\} \Sigma = 1,17 \end{array}$$

Deuxièmement par le calcul de la somme des cations échangeables présents dans $\text{CuCaNaA}(1)$ exprimée en meq.g^{-1} : 5,50 meq/g valeur supérieure à la capacité d'échange de Ca NaA : 5,30 meq.g^{-1} .

La figure 12 représente le diffractogramme X de $\text{CuCaNaA}(1)$.

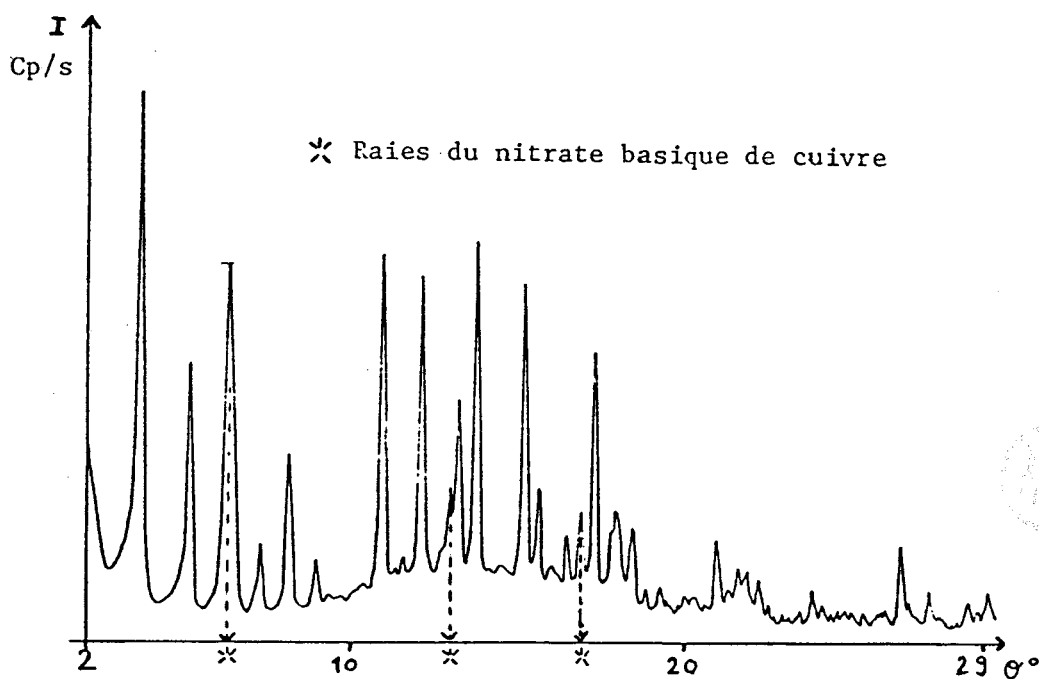


Figure 12

Le tableau (XIV) regroupe les valeurs des distances interréticulaires du produit préparé.

h k l	d(Å) observée	d(Å) calculée	I/I ₀ %
1 0 0	11,946	12,145	100
1 1 0	8,506	8,588	48
1 1 1	6,916	7,012	40
2 0 0	6,067	6,072	13
2 1 0	5,404	5,455	30
2 2 1	4,041	4,066	80
3 1 1	3,663	3,678	60
3 2 0	3,376	3,383	35
3 2 1	3,255	3,260	80
4 1 0	2,950	2,958	60
3 3 2	2,592	2,600	67

Tableau : XIV

Echantillon CuCaNaA(1)

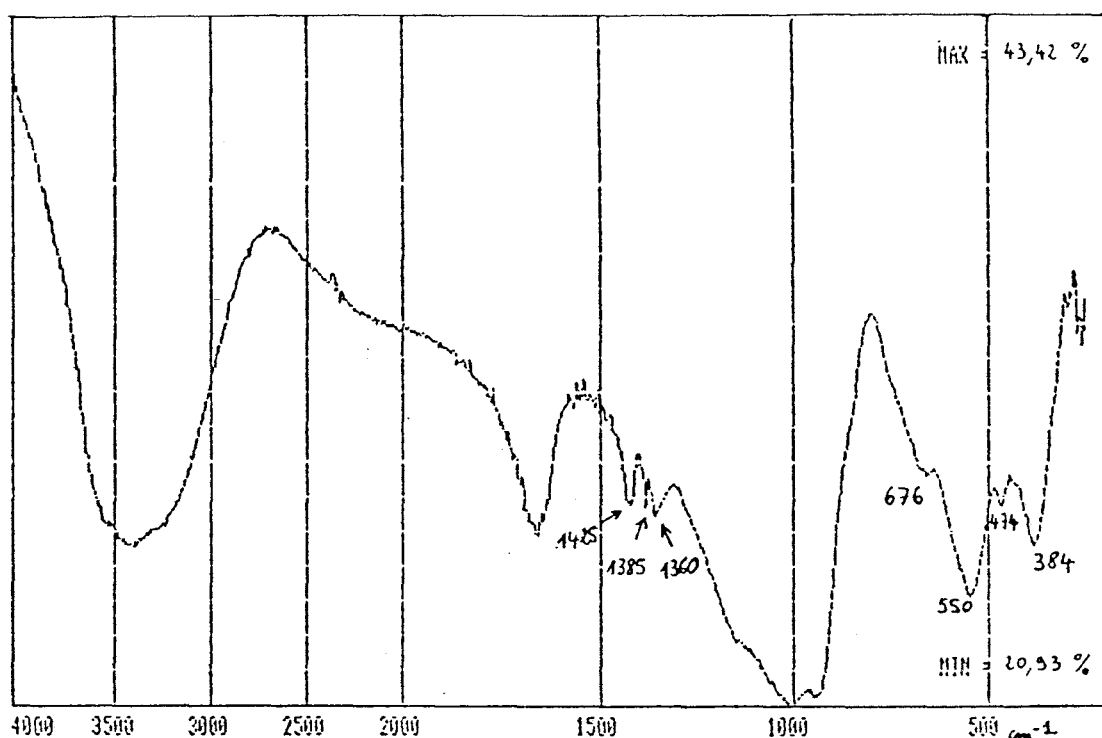
paramètres de maille : $a=b=c = 12,145(14)\text{\AA}$

écart-type = 0,18



Dans le diffractomètre X du produit, trois raies de diffraction du nitrate basique de cuivre sont identifiées (figure 12).

La plus intense des raies vient se superposer avec celle du plan [111] de la zéolithe provoquant ainsi l'élargissement de la raie. Les résultats obtenus montrent que la structure cristalline est conservée après échange, mais que la maille subit une contraction (0,05 Å). Le spectre infra-rouge (figure 13) montre que l'on retrouve les bandes caractéristiques de la zéolithe de départ.

- Figure 13

Il apparaît également les bandes situées à 1425, 1360 et 1050 cm^{-1} déjà attribuées à la présence de "nitrato-complexe", ainsi que les bandes à 1385 cm^{-1} et 818 cm^{-1} qui correspondent à la présence de NO_3^- libres.

Les examens effectués en M.E.B. montre la présence d'excroissances sur les faces des cristaux cubiques de zéolithe. Il faut remarquer que ces cristallites n'existent pas sur tous les microcristaux, cette croissance cristalline semble se répartir de façon aléatoire.

- Synthèse de CuCaNaA(2)

Dans le but de réaliser un échange parfait entre CaNaA et l'ion Cu^{2+} , la concentration de la solution de nitrate de cuivre est diminuée. Celle-ci est fixée à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$ en Cu^{2+} . Le protocole expérimental est par ailleurs conservé.

- Résultats

Le bilan de l'échange est obtenu par l'analyse des ions en solution. Les concentrations des espèces présentes avant et après échange sont regroupées dans le tableau (XV). Les concentrations massiques sont exprimées en mg.l^{-1} .

Eléments	Avant échange	Après échange
Cu^{2+}	302	81
Na^{+}	0	140
K^{+}	0	4
Ca^{2+}	0	3
Al^{3+}	0	1
pH	5,0	6,2

Tableau : XV

En exprimant ces résultats en meq.g^{-1} , on peut écrire :

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Cu}^{2+} \text{ fixé} = 0,69 & & \\
 \left. \begin{array}{l} \text{Na}^{+} \text{ libéré} = 0,61 \\ \text{K}^{+} \text{ libéré} = 0,01 \\ \text{Ca}^{2+} \text{ libéré} = 0,02 \end{array} \right\} \sum = 0,64
 \end{array}$$

Compte tenu de la précision des analyses, l'échange peut-être considéré comme stoéchiométrique.

Le tableau (XVI) regroupe les résultats des analyses effectuées sur le produit préparé (résultats exprimés en mg.g^{-1}), ainsi que les rapports massiques.

Echantillon	Na	Ca	Cu	K	Al	Si	AlO_2	SiO_2	Si/Al	Ca/Al	Cu/Al
CaCuNaA(2)	13	76	17	1,2	140	154	306	329	1,10	0,54	0,22

Tableau : XVI

Le calcul de la somme des cations échangeables présents dans CaCuNaA(2) donne une valeur de $5,00 \text{ meq.g}^{-1}$, cette valeur indique que la capacité maximale d'échange de Ca NaA n'est pas dépassée ($5,30 \text{ meq.g}^{-1}$).

L'examen du diffractogramme obtenu avec cette zéolithe échangée permet de conclure à l'absence de nitrate basique de cuivre, et les examens en MEB (Cliché M.E.B.5) montrent qu'il n'existe pas de cristallites sur les faces des cubes des microcristaux de zéolithe. L'analyse par infra-rouge du produit confirme l'absence des 2 bandes situées à 1360 cm^{-1} et 1425 cm^{-1} . Seule, subsiste la bande centrée à 1385 cm^{-1} attribuée aux ions NO_3^- libres. Il est donc possible de conclure à l'absence de "nitrato-complexe".

Le tableau (XVII) rassemble les valeurs des distances interréticulaires de la zéolithe ainsi préparée. Le paramètre de maille obtenu est identique à celui de la zéolithe Ca NaA.

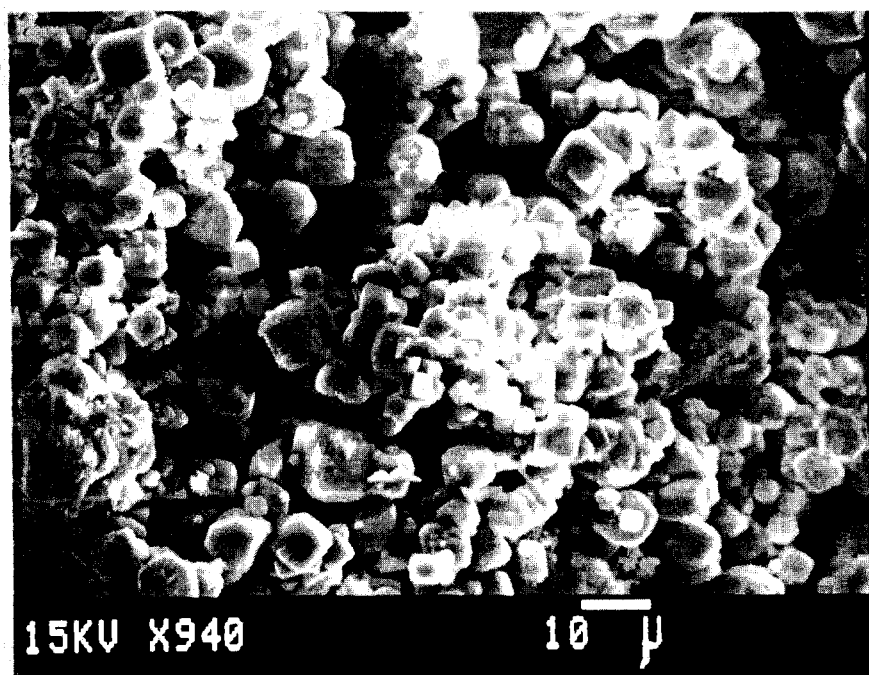
h k l	d(Å) observée	d(Å) calculée	I/Io %
1 0 0	12,109	12,192	100
1 1 0	8,672	8,623	32
1 1 1	7,025	7,039	36
2 0 0	6,108	6,096	9
2 1 0	5,471	5,453	23
2 2 1	4,040	4,064	53
3 1 1	3,678	3,676	57
3 2 0	3,388	3,382	30
3 2 1	3,255	3,258	81
4 1 0	2,959	2,957	57
3 3 2	2,600	2,599	45

Tableau : XVII

. Zéolithe CuCaNaA (2)

paramètre de maille : $a=b=c = 12,192 \text{ (9) Å}$

(écart-type = 0,11)



(Cliché M.E.B.5)

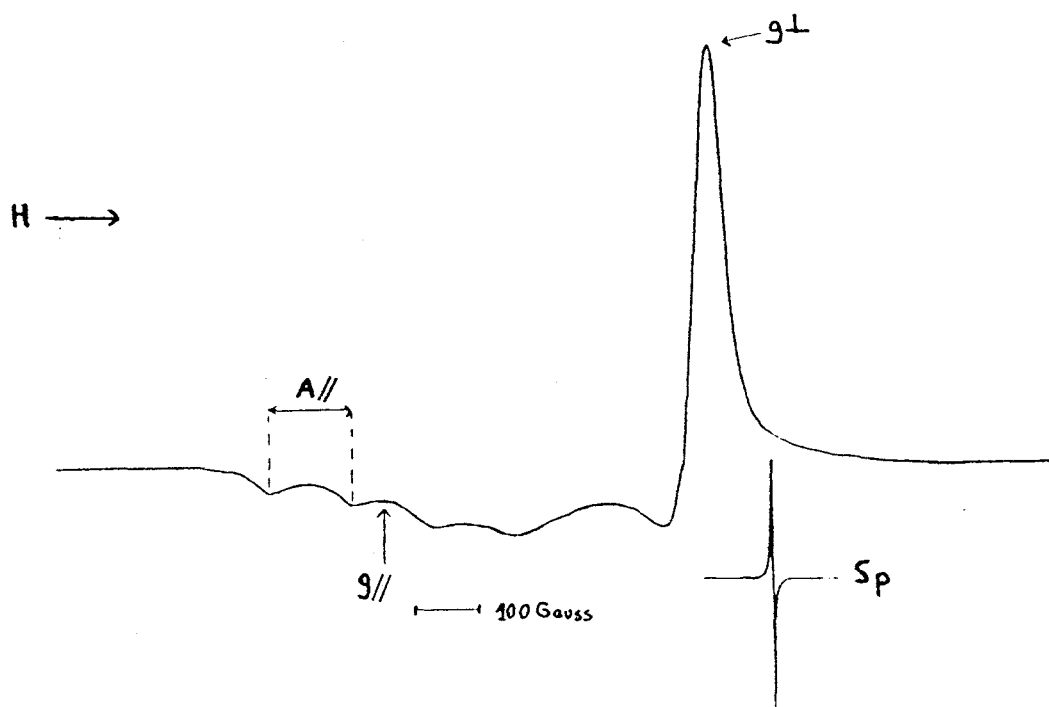


III-5 - ETUDE R.P.E. DE CuCaNaA(1) ET DE CuCaNaA(2)

Afin de connaître la nature du complexe présent dans la zéolithe, les deux échantillons subissent une analyse qualitative et quantitative en R.P.E.

- Résultats

La figure 14 représente l'allure générale des spectres R.P.E. obtenus pour les deux échantillons préparés.



- Figure 14

Le tableau (XVIII) regroupe les facteurs de structure (g) et les valeurs des constantes hyperfines (A) ainsi que le nombre de spins/g de produit. Dans ces spectres, les structures hyperfines perpendiculaires n'ont pas pu être résolues.

Echantillon	$g \perp$	$g //$	$A//\text{Gauss}$	nombre de spins/g mesuré	nombre de spins/g théorique
Ca Cu NaA(1)	2,060	2,39	125	$0,67 \cdot 10^{20}$	$4,50 \cdot 10^{20}$
Ca Cu NaA(2)	2,060	2,39	125	$1,20 \cdot 10^{20}$	$1,60 \cdot 10^{20}$

Tableau : XVIII

Résultats expérimentaux



Le nombre de spins théorique par gramme est obtenu en prenant pour hypothèse que tout le cuivre présent dans la zéolithe est sous la forme d'un complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$.

- Discussion

Les valeurs du facteur g , ainsi que les valeurs des constantes hyperfines // obtenues sont comparées avec celles recensées dans la littérature [33,34,35]. Il en résulte que l'espèce produisant le signal R.P.E. correspond au complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ non lié au réseau de la zéolithe et localisé dans la supercage. Selon Nicula [33] la résolution des structures hyperfines $\perp$ ne se produit que pour des échantillons déshydratés à une température supérieure à 300°C . Ces 4 composantes hyperfines // résultent du couplage magnétique entre l'électron non apparié et le spin nucléaire. Dans le cas du Cu^{2+} , on observe quatre transitions, $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ ($S=1/2, I=3/2$). A partir des résultats des mesures du nombre de spins/g, il est possible de conclure :

- Pour l'échantillon CuCaNa(1), la différence importante entre la valeur théorique et celle mesurée (supérieure à l'erreur de mesure), provient de la présence d'autres espèces que le complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ dans le réseau de la zéolithe. Ceci confirme les résultats trouvés précédemment sur l'existence de nitrate basique de cuivre et de "nitrato-complexe".

- Pour l'échantillon CuCaNaA(2), la valeur théorique et la valeur mesurée sont du même ordre de grandeur. Il est donc possible d'en déduire la présence d'une seule espèce, qui est le complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. De plus selon Nicula [33], la valeur de g augmente linéairement avec le nombre d'ions Cu^{2+} dans la maille. Les valeurs de g pour les deux échantillons sont identiques, ceci confirme donc les résultats des mesures du nombre de spins qui sont du même ordre de grandeur.

III-6 MISE EN FORME DES CATALYSEURS PREPARES

Le principe du réacteur utilisé nécessite de mettre sous forme de petits cylindres le catalyseur préparé.

Le pastillage consiste à comprimer dans une matrice entre deux poinçons mobiles un certain volume de poudre sèche. Une bonne fluidité, plasticité, adhésivité sont nécessaires pour assurer une qualité et une reproductibilité suffisantes des pastilles. La zéolithe n'offre pas toutes ces qualités, il est donc nécessaire d'ajouter des additifs de type "liant" ou "lubrifiant" pour faciliter le glissement et le positionnement des micrograins.

L'argile est testée à raison de 5 à 10% en masse, les résultats ne sont pas satisfaisants car les pastilles se brisent lors de l'évacuation hors de la matrice. Les pastilles s'obtiennent facilement lorsque l'on introduit du graphite à raison de 2% en masse et il est possible de les réaliser de façon reproductible en pastillant à 1 tonne/cm².

Les analyses en diffraction de rayons X effectuées avant et après pastillage montrent que la zéolithe n'a pas perdu sa cristallinité.

Le tableau (XIX) regroupe les caractéristiques moyennes des pastilles réalisées.

Diamètre (mm)	Hauteur (mm)	Volume (cm ³)	Masse
			Moyenne
			(g)
6	5 - 6	0,16	0,250

Tableau : XIX

CHAPITRE IV

HYDROGÉNATION DU DIOXYDE DE CARBONE

IV-1 INTRODUCTION

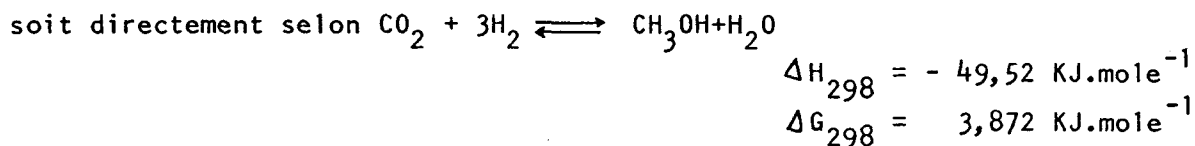
La zéolithe de type A, sous la forme sodique comme sous la forme calcique, échangée avec l'ion Cu^{2+} a fait l'objet d'études catalytiques essentiellement dans le domaine de l'oxydation. A l'heure actuelle, et à notre connaissance, il n'existe pas de travaux consacrés à l'étude des propriétés catalytiques de la zéolithe CaNaA échangée avec le cuivre pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone, qui a son intérêt dans le fait que le dioxyde de carbone est une source de carbone non fossile.

D'autre part cette réaction peut conduire à la formation de nombreux produits industriellement intéressants tels ; alcanes, alcènes, méthanol, diméthyléther, éthanol, homologues supérieurs... etc. L'intérêt du catalyseur est d'orienter la réaction afin d'obtenir une bonne sélectivité, ce qui par la suite limite le nombre des procédés unitaires de séparation et de purification.

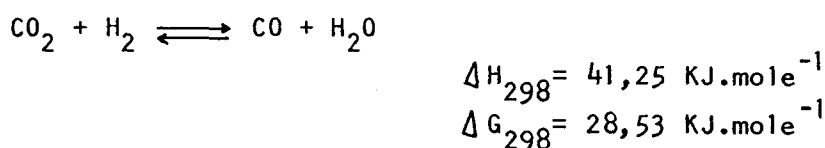
- Données thermodynamiques

Le méthanol est l'un des produits les moins favorisés thermodynamiquement lors de l'hydrogénation de CO_2 , la formation d'alcools supérieurs et d'hydrocarbures étant accompagnée d'une variation d'énergie libre plus négative.

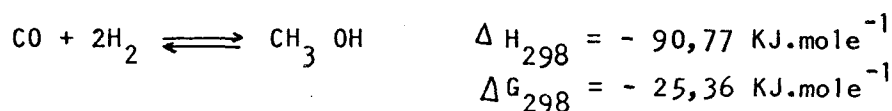
La synthèse du méthanol à partir de CO_2 est possible selon deux voies :



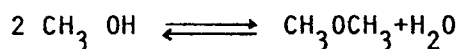
soit compte tenu d'un équilibre de rétrogradation du gaz à l'eau:



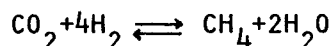
suivi de la synthèse



On peut produire aussi du diméthyléther par déshydratation du méthanol :



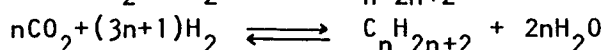
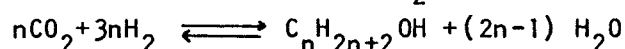
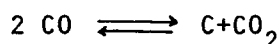
Il peut se produire en outre, la formation de méthane selon :



$$\Delta H_{298} = - 164,93 \text{ KJ.mole}^{-1}$$

$$\Delta G_{298} = - 113,65 \text{ KJ.mole}^{-1}$$

D'autres réactions secondaires peuvent exister :



La réaction de synthèse directe est une réaction exothermique s'accompagnant d'une diminution de molécules, d'où l'intérêt d'opérer sous pression, à température aussi basse que possible.

- Caractéristiques du réacteur

L'appareil utilisé est un réacteur parfaitement agité fonctionnant en régime dynamique. Dans ce cas, on considère que le réacteur est équipé d'une agitation suffisamment efficace pour que les températures, les concentrations en produits et réactifs soient les mêmes en tout point du volume réactionnel.

Ceci suppose donc qu'à l'entrée du réacteur, la concentration en réactif subit une chute brutale et que les concentrations dans l'ensemble du volume réactionnel sont celles de l'effluent.

Le bilan matière effectué entre l'entrée et la sortie du réacteur permet d'écrire l'équation suivante :

$$F(\text{CA}_0 - \text{CA}) = \text{VA} \cdot m \quad [36]$$

avec :

F : débit volumique total à l'entrée du réacteur,
 CA_o : concentration en réactif A à l'entrée du réacteur,
 CA : concentration en A au sein du réacteur et à la sortie,
 m : masse du catalyseur,
 VA : vitesse spécifique.

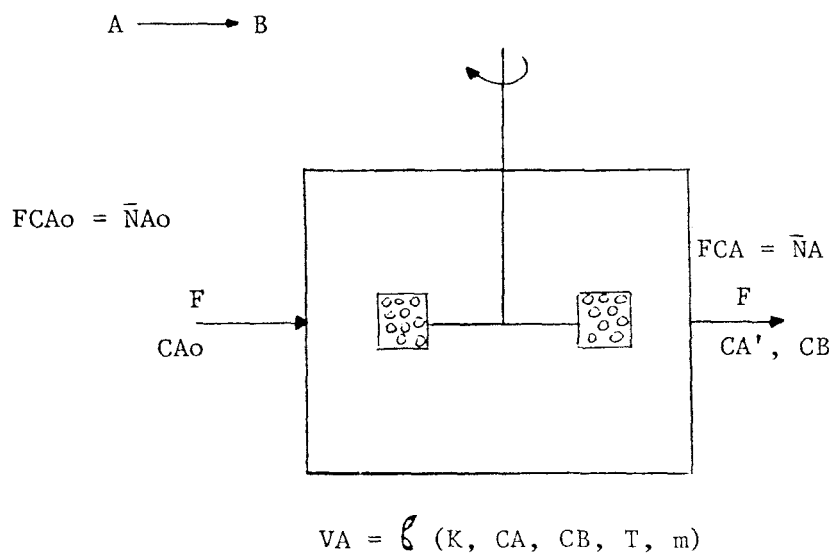
Cette relation peut-être exprimée en termes de taux de conversion :

$$XA = \frac{CA_o - CA}{CA_o}$$

XA : taux de conversion

ce qui donne : $FCA_o XA = VA.m$

Le schéma de la figure 15 illustre le fonctionnement de ce type de réacteur.



$$F (CA_o - CA) = VA.m$$

$$F (CA_o - CA) = rV^t$$

en introduisant le temps de contact

$$Tc = \frac{V^t}{F}$$

on obtient :

$$CA_o - CA = rTc$$

d'où :

$$Tc = \frac{CA_o - CA}{r}$$

Figure 15

Réacteur en régime dynamique à concentration homogène

avec :

F	: débit total en $l.h^{-1}$
CAo, CA, CB	: concentration en moles. l^{-1}
NAo, NA	: débits molaires de A en moles. h^{-1}
m	: masse de catalyseur en kg
VA	: vitesse spécifique en moles. $h^{-1}.kg^{-1}$ de catalyseur
r	: vitesse de réaction en moles. h^{-1} par litre de volume catalytique
V	: volume réactionnel en litre

Si le réacteur utilisé est de ce type, il s'en suit que non seulement toutes les particules du catalyseur sont en contact avec le gaz, mais encore que la vitesse de la réaction n'est pas dans certaines conditions modifiée par les transferts de masse et de chaleur vers ou depuis la surface du catalyseur. Toutes les particules de catalyseur produisent alors des vitesses de réaction identiques, régies par des conditions uniformes de température et de concentration. De cette façon, avec le réacteur fonctionnant dans des conditions de régime stationnaire, les données ponctuelles précises des vitesses de réaction peuvent être obtenues indépendamment des interférences causées par les phénomènes de transport physique. L'unité haute pression du laboratoire utilisée lors des tests catalytiques est présentée en Annexe II.

- Définition

Dans une transformation $A + \dots \longrightarrow P + \dots$, où A est le réactif et P un produit, on définit :

- La sélectivité comme étant le rapport entre le nombre de moles de A ayant servi à former P sur le nombre de moles de A disparues.
- Le taux de transformation global (TTG) est le rapport du nombre de moles de A disparues au nombre de moles de A introduites.

- Le taux de transformation partiel (TTP) du réactif A en produit P comme le rapport du nombre de moles de A ayant servi à former P au nombre de moles de A introduites.

- L'activité spécifique (AS) est la vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse du catalyseur.
- Le temps de contact (T_c) ou temps de séjour d'une molécule dans le réacteur, comme le rapport du volume apparent de catalyseur utilisé sur le débit total.

Les calculs relatifs à ces différentes définitions sont exposés en Annexe III.

- Conditions expérimentales

La charge catalytique utilisée est de $2,0 \pm 0,1$ g, la pression de travail choisie est environ $20 \cdot 10^5$ Pa, la température est de 204°C (477 K). Le rapport molaire du mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ est de 3. La vitesse de rotation du panier est fixée à 2000 tours/minute.

Les différents temps de contact sont obtenus en faisant varier le débit volumique. Avant l'introduction du mélange réactionnel, le catalyseur est réduit in "situ" selon le procédé suivant :

- déshydratation partielle à 200°C sous N_2 ($5 \cdot 10^5$ Pa) pendant 2 heures avec le débit de 14,4 l/h.

- réduction par le mélange contenant 98% de N_2 et 2% de H_2 pendant 4 heures sous une pression de 10^5 Pa, à la température de 200°C (473 K). Le débit volumique est de 14,4 l/h ce qui correspond à un temps de contact de 0,33s.

IV-2 ETUDE COMPAREE DES TROIS CATALYSEURS CaNaA, CuCaNaA (1), CuCaNaA (2)

Les trois zéolithes préparées sont soumises à un test catalytique dans les conditions expérimentales exposées précédemment avec des temps de contact modifiés toutes les 24 heures sans renouvellement de la charge catalytique.

-Résultats

Le tableau (XX) regroupe les résultats obtenus avec la zéolithe calcique CaNaA, le tableau (XXI) ceux obtenus avec la zéolithe sur laquelle se trouve le nitrate basique de cuivre CuCaNaA(1) et le tableau (XXII) ceux obtenus avec la zéolithe référencée CuCaNaA(2). Les activités sont exprimées en $10^{-6} \text{ mole.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

débit $1.\text{h}^{-1}$	1,0	1,8	3,6	7,2	14,4	
Tc(s)	4,4	2,5	1,25	0,63	0,33	
TTG 10^{-3}	3,60	2,60	1,50	0,80	0,10	
ASG	20	24	29	30	10	
SG (CO) %	76,1	79,2	78,3	71,5	0,5	
SG (CH ₃ OH) %	12,9	8,8	9,8	13,8	48	
SG (CH ₄) %	8,86	9,6	9,5	11,8	43	
AS (CO)	15,0	19,5	23,0	22	0,05	
AS (CH ₃ OH)	2,55	2,14	2,90	4,2	4,6	
AS (CH ₃ OCH ₃)	0,09	0,11	0,13	0,13	0,12	
AS (CH ₄)	1,75	2,34	2,80	3,6	4,1	
Sélectivité						
hors CO %						
CH ₃ OH	54	42,3	45	48,3	48	
CH ₃ OCH ₃	1,86	2,3	2,12	1,5	1,28	
-						
CH ₄	37	46,3	43,9	41,5	43,1	
C ₂ H ₆	3,83	4,77	4,68	4,47	4,98	
C ₃ H ₈	1,89	2,49	2,34	2,83	2,60	
C ₄ H ₁₀	0,38	0,56	0,63	0,5	-	
-						
C ₂ H ₄	0,79	0,96	1,00	0,88	-	
C ₃ H ₆	0,19	0,30	0,19	-	-	
nC ₄ H ₈	-	-	-	-	-	

Tableau : XX
catalyseur : CaNaA



débit l.h ⁻¹	1,0	1,8	3,6	7,2	14,4
Tc (s)	4,4	2,5	1,25	0,63	0,33
TTG 10 ⁻³	28,2	20,8	11,3	9,8	8,3
ASG	146	194	210	368	620
SG (CO)%	84,53	84,36	80,00	82,15	78,38
SG (CH ₃ OH) %	7,01	8,06	16,16	12,76	16,01
SG (CH ₃ OCH ₃)%	6,40	5,98	2,54	4,02	4,80
SG (CH ₄)%	1,72	1,37	1,14	0,92	0,69
As (CO)	124	164	168	302	486
As (CH ₃ OH)	10,2	15,6	34,0	47,0	104
As (CH ₃ OCH ₃)	9,2	11,6	5,3	14,8	29,8
As (CH ₄)	2,52	2,66	2,39	3,37	4,3
Sélectivité					
hors CO %					
CH ₃ OH	45,29	51,52	80,66	71,49	74,05
CH ₃ OCH ₃	41,10	38,23	12,69	22,59	22,18
-					
CH ₄	11,13	8,78	5,67	5,14	3,21
C ₂ H ₆	1,29	0,99	0,68	0,58	0,38
C ₃ H ₈	0,68	0,48	0,29	0,25	0,18
nC ₄ H ₁₀	0,17	-	-	-	-
-					
C ₂ H ₄	-	-	-	-	-
C ₃ H ₆	-	-	-	-	-
nC ₄ H ₈	-	-	-	-	-

Tableau : XXI
catalyseur : CuCaNaA(1)



débit l.h ⁻¹	1,0	1,8	3,6	7,2	14,4
Tc (s)	4,4	2,5	1,25	0,63	0,33
TTG 10 ⁻³	17,8	11,7	8,5	7,9	3,8
ASG	88	105	152	281	269
SG (CO) %	96,79	96,65	96,99	96,98	98,52
SG (CH ₃ OH) %	1,25	1,41	1,43	1,52	-
SG (CH ₄) %	1,43	1,38	1,17	1,06	1,11
As (CO)	85	101	147	272	265
As (CH ₃ OH)	1,10	1,48	2,17	4,27	-
As (CH ₃ OCH ₃)	0,08	0,11	0,09	0,22	0,15
As (CH ₄)	1,27	1,45	1,78	2,99	2,98
Sélectivité					
hors CO %					
CH ₃ OH	39,00	42,11	46,65	50,35	-
CH ₃ OCH ₃	2,87	3,08	1,98	2,59	3,8
-					
CH ₄	44,64	41,31	39,02	35,27	75,08
C ₂ H ₆	8,01	7,07	5,87	4,83	10,57
C ₃ H ₈	2,59	2,46	2,46	2,57	1,97
nC ₄ H ₁₀	0,82	0,88	0,67	0,83	-
-					
C ₂ H ₄	0,74	0,82	0,78	0,91	-
C ₃ H ₆	0,68	0,80	1,04	1,05	3,36
nC ₄ H ₁₀	0,74	1,46	0,55	2,20	2,81

Tableau : XXII
catalyseur : CuCaNaA(2)



La figure 16 montre l'évolution de l'activité globale des trois catalyseurs en fonction du temps de contact.

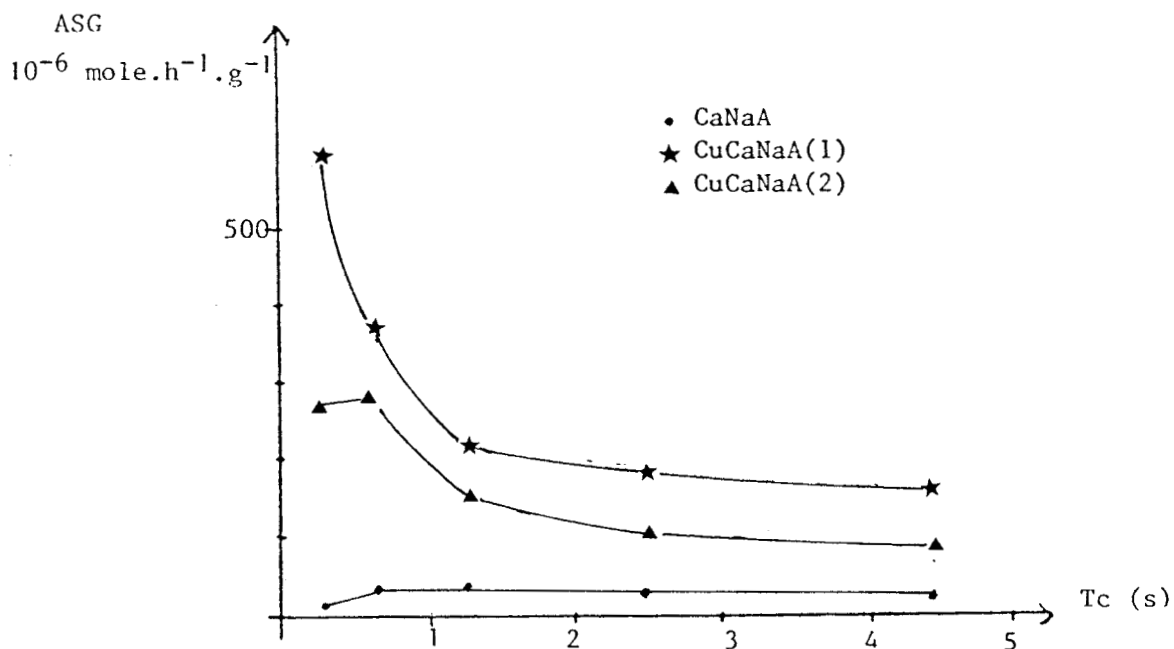


Figure 16

La figure 17 représente la variation du taux de transformation global (TTG) en fonction du temps de contact.

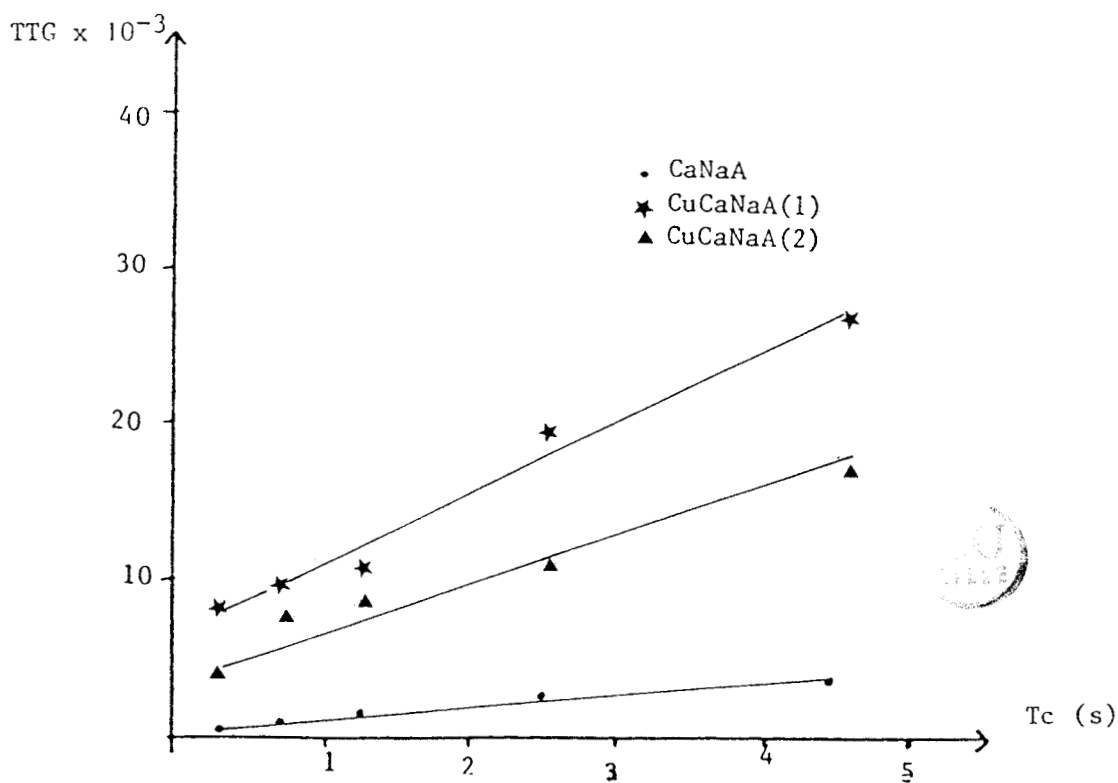


Figure 17

En appliquant l'équation suivante :

$$TTG = a T_c + b$$

il ressort que, dans ces conditions d'études et pour les trois catalyseurs testés, le TTG varie linéairement avec le temps de contact ($0,33s \leq T_c \leq 4,40s$).

Equations théoriques :

$$\text{CaNaA} : TTG = 8,20 \cdot 10^{-4} T_c + 2,26 \cdot 10^{-4}$$

$$r = 0,9753$$

$$\text{CuCaNaA(1)} : TTG = 3,06 \cdot 10^{-3} T_c + 4,37 \cdot 10^{-3}$$

$$r = 0,9755$$

$$\text{CuCaNaA(2)} : TTG = 5,08 \cdot 10^{-3} T_c + 6,43 \cdot 10^{-3}$$

$$r = 0,9907$$

Sur la figure 18 sont reportées les sélectivités hors CO des principaux produits obtenus avec le catalyseur CuCaNaA(1).

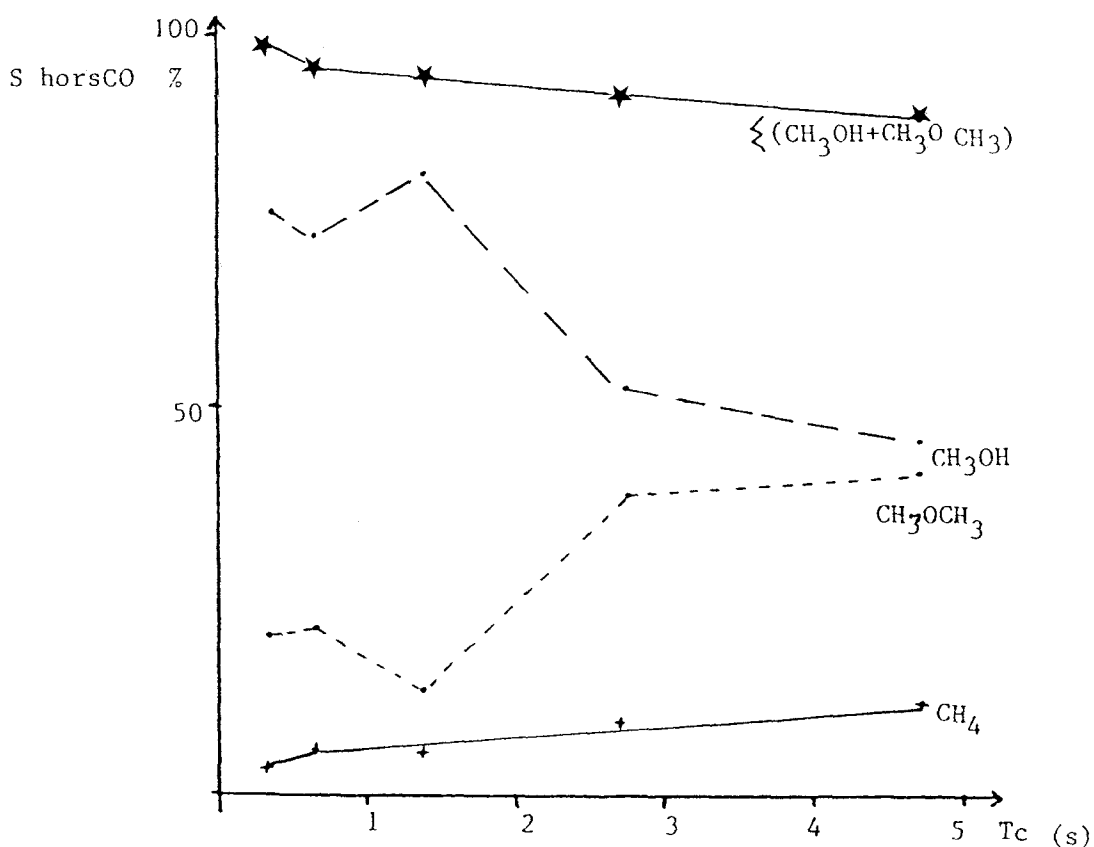


Figure 18

La figure 19 représente l'évolution de la sélectivité hors CO des principaux produits obtenus sur le catalyseur CuCaNaA(2).

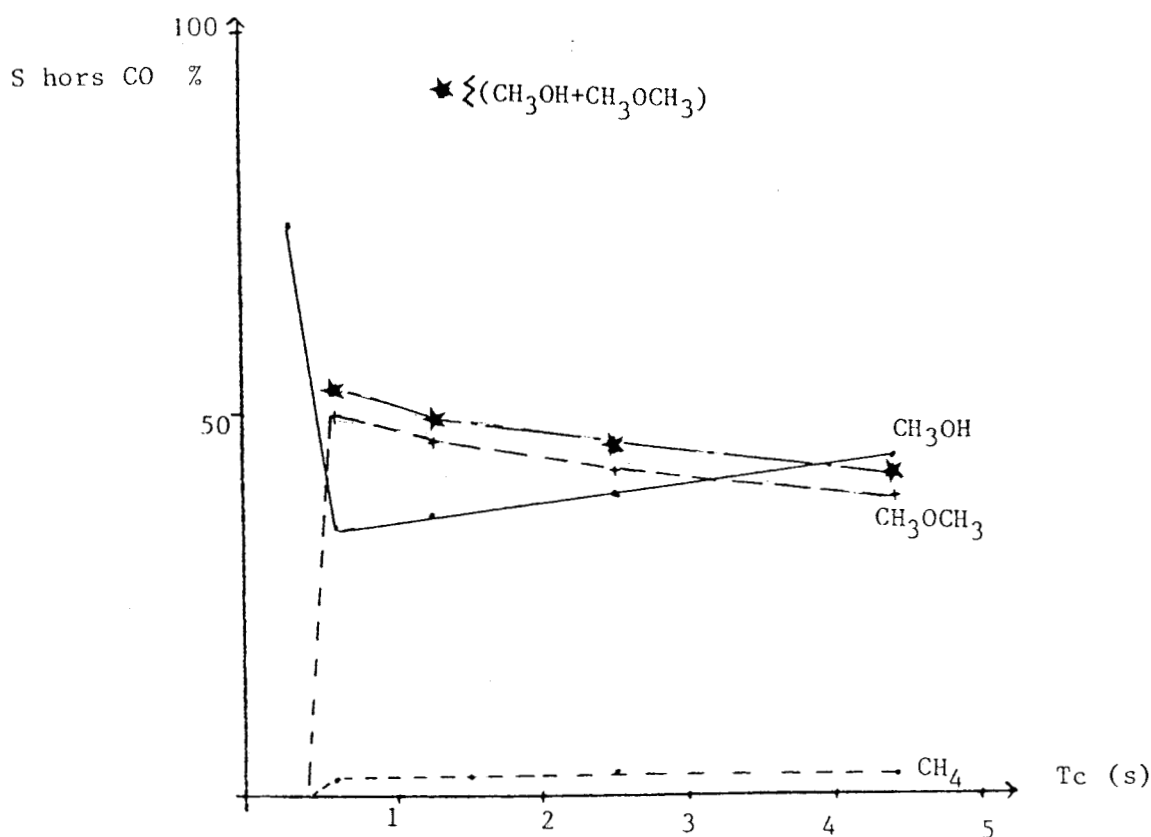


Figure 19

La distribution des hydrocarbures obtenus lors des trois tests, est telle qu'une relation entre les composés du type $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ et le nombre d'atome de carbone (C_n) est vraisemblable. Selon R.A Friedel [37], le logarithme des rendements molaires en hydrocarbures C_n décroît linéairement avec n ce qui conduit à l'expression :

$$\text{Log ASP} = -a \text{ C}_n + b$$

Cette hypothèse est testée pour les trois catalyseurs et pour chaque temps de contact sur la série des alcanes produits.

Le tableau (XXIII) regroupe les paramètres de la régression linéaire.

Tc(s)		4,4	2,5	1,25	0,63	0,33
	a	-1,445	-1,392	-1,341	-1,369	-1,405
CaNaA	b	-12,10	-11,89	-11,79	-11,45	-11,25
	r	-0,9811	-0,9779	-0,9732	-0,9732	-0,9551
	a	-1,324	-1,445	-1,480	-1,650	-1,435
CuCaNaA (1)	b	-11,87	-11,64	-11,67	-11,13	-11,15
	r	-0,9777	-0,9595	-0,9702	-0,9832	-0,9641
	a	-1,320	-1,261	-1,336	-1,215	-1,415
CuCaNaA (2)	b	-12,44	-12,40	-12,11	-11,84	-11,49
	r	-0,9944	-0,9899	-0,9704	-0,9756	-0,9753

Tableau : XXIII

paramètres de régression : a=pente de la droite

b=ordonnée de l'origine

r= coefficient de corrélation

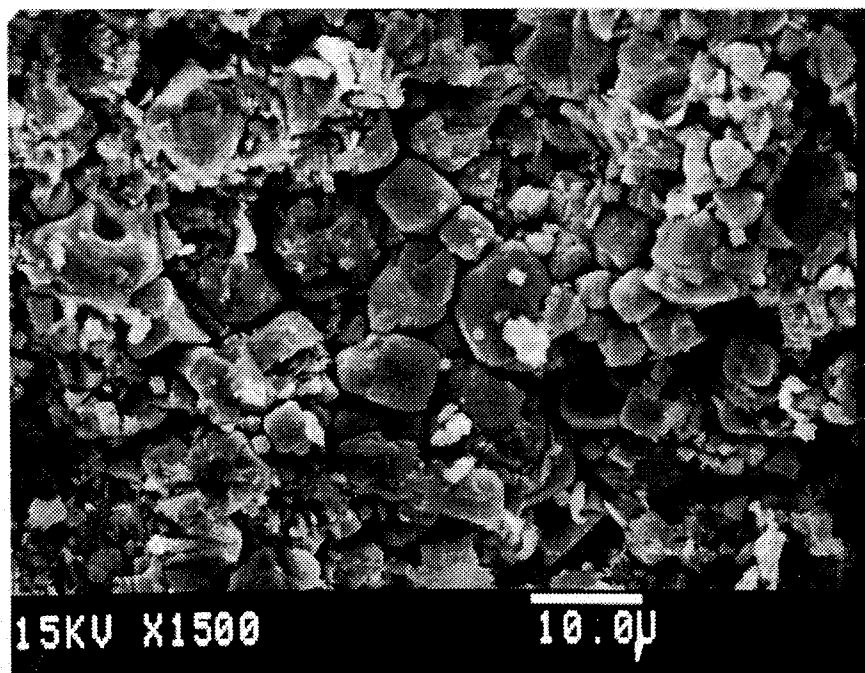


Pour l'ensemble des coefficients de corrélation (r), la probabilité de corrélation nulle représentée par le facteur α est inférieure à 0,01.

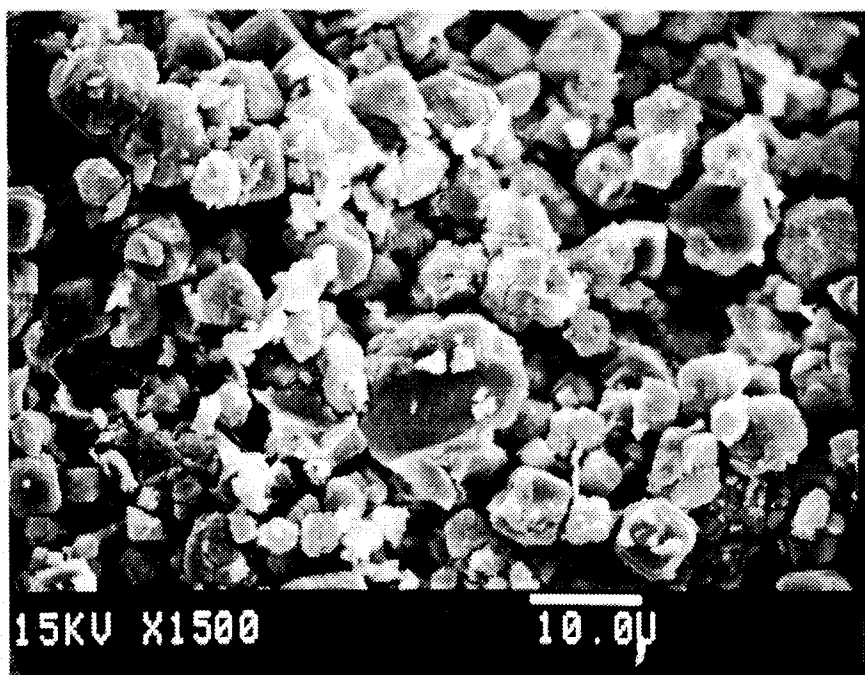
Cette corrélation permet de dire que la formation des hydrocarbures obéit à la loi de Schluz-Flory, résultant d'un mécanisme de croissance de chaîne par addition graduelle d'éléments de base du type (CH_2) . Ceci correspond à une réaction de polymérisation dans laquelle la chaîne carbonée s'allonge par son extrémité adsorbée qui reste structuralement identique à elle-même. Les intermédiaires adsorbés qui correspondent ont la même probabilité de désorption ou de réaction ce qui équivaut formellement à un réseau de réactions parallèles.

- Analyse physico-chimique des catalyseurs

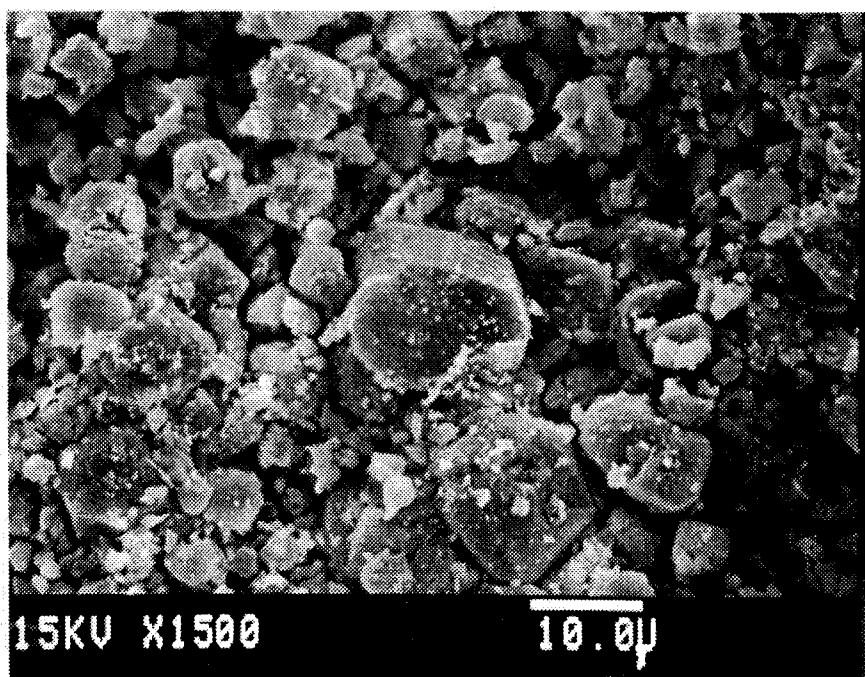
La morphologie des zéolithes est conservée (C.F clichés M.E.B. du coeur des pastilles, planche n°II). Par contre les structures cristallines se révèlent influencées par le test catalytique (cf diffractogrammes X : figures 20, 21, 22).



CaNaA
cœur de la pastille



CuCaNaA (2)
cœur de la pastille



CuCaNaA (1)
cœur de la pastille



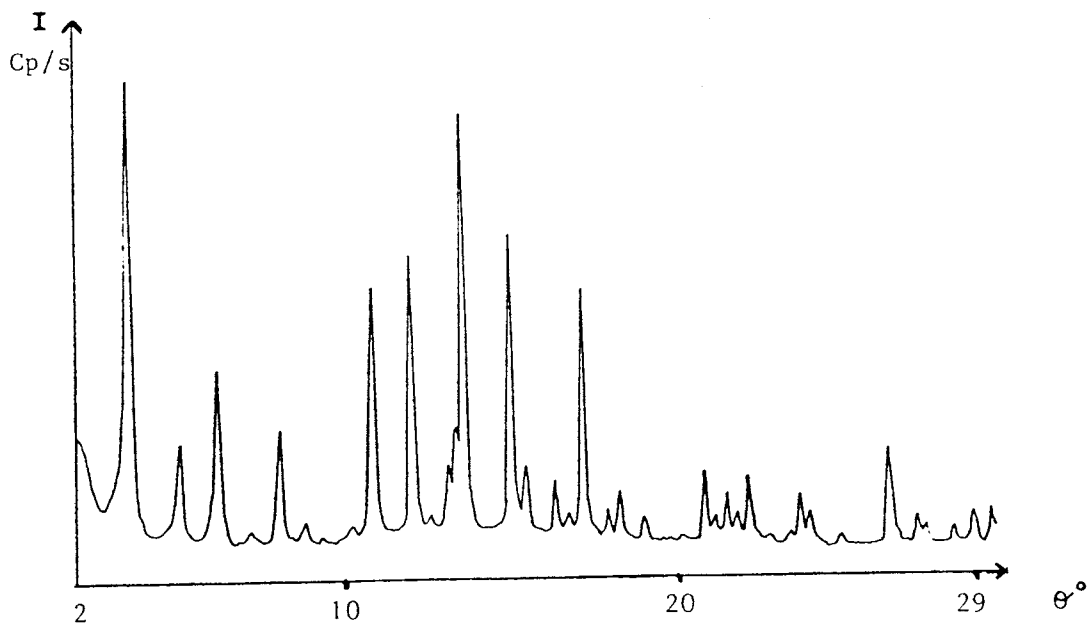


Figure 20
CaNaA après Test

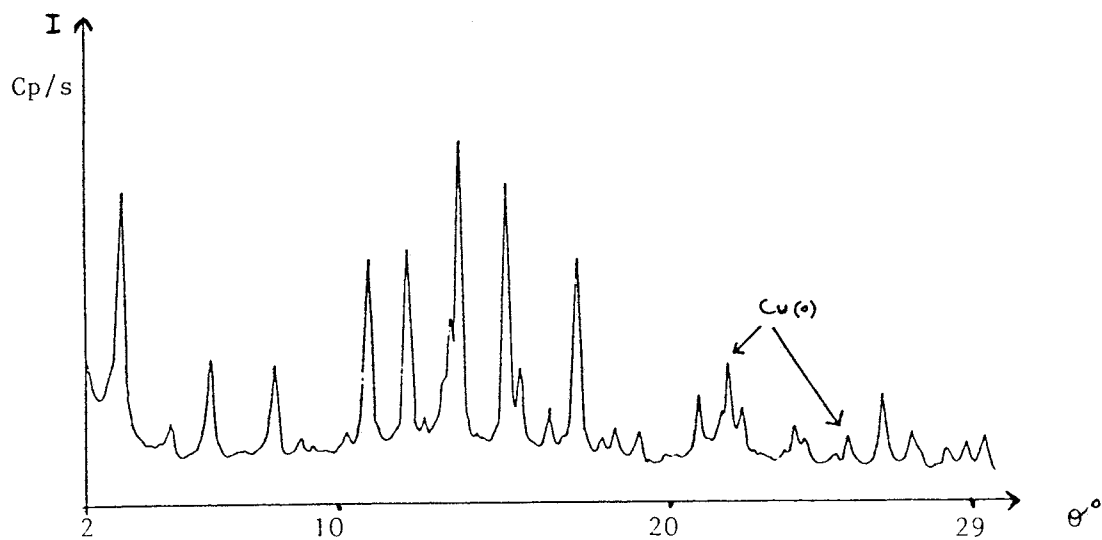


Figure 21
CuCaNaA (2) après test

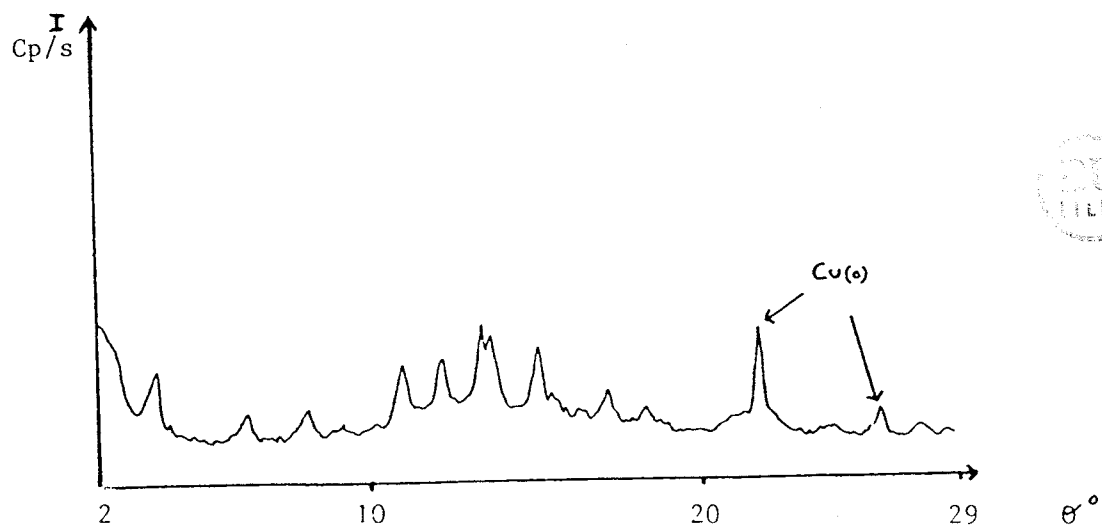


Figure 22
CuCaNaA (I) après test

En effet, il est possible de noter une évolution des paramètres de maille (Tableau : XXIV)

Catalyseurs	AVANT TEST			APRES TEST		
	a=b=c	I/I ₀ %		a=b=c	I/I ₀ %	
CaNaA	12,198(10)Å	0,13	100	12,252 (10)Å	0,12	100
CuCaNaA (1)	12,145(14)Å	0,18	100	12,075 (74)Å	0,90	20
CuCaNaA (2)	12,192(9)Å	0,11	100	12,245 (22)Å	0,26	100

Tableau : XXIV

Ces résultats montrent que la zéolithe CaNaA ne perd pas sa cristallinité alors que la maille s'agrandit de 0,054 Å. La perte de cristallinité de la zéolithe CuCaNa (1) (de l'ordre de 80 %) ne permet pas de conclure sur l'évolution de la maille ; l'erreur sur ce paramètre est trop importante. Pour CuCaNaA(2), la cristallinité de la zéolithe est conservée mais la maille s'élargit de 0,050 Å.

Pour les zéolithes échangées avec Cu²⁺, il apparaît sur les diffractogrammes X deux raies correspondant à la présence de cuivre à l'état Cu(0). Pour ces deux catalyseurs, la dimension des cristallites calculées par la méthode de Scherrer est de l'ordre de 200 Å.

L'évolution des caractéristiques internes des zéolithes est suivie par infra-rouge et par R.P.E. L'existence de bandes de faible intensité situées à 1450 cm⁻¹ et 1470 cm⁻¹, attribuables aux fréquences de déformation de -C-CH₃ et -CH₂- permet de conclure à la présence d'hydrocarbures ramifiés dans le réseau.

Par ailleurs, pour ces trois zéolithes, il n'existe aucune modification dans les bandes infra-rouge relative aux vibrations de la structure interne et externe de la zéolithe.

La valeur du facteur de forme g $\perp$ mesurée après travail pour CuCaNaA (1) (g $\perp$ 2,050) et CuCaNaA (2) (g $\perp$ 2,050), prouve qu'il existe encore du cuivre à l'état Cu²⁺.

-Discussion

La zéolithe CaNaA présente dans le domaine de temps de contact étudié un taux de conversion (TTG) très faible (maximum $3,6.10^{-3}$) pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Les variations importantes de sélectivités semblent liées à la localisation du cuivre. Lorsque le cuivre est situé à l'intérieur (CuCaNaA(2)), les sélectivités globales et hors CO demeurent faibles. Par contre la présence initiale de cristallites (CuCaNaA(1)), conduit au catalyseur le plus sélectif en méthanol et en diméthyléther.

Dans ces conditions d'études, les valeurs des activités spécifiques et des sélectivités mesurées peuvent être attribuées à l'existence de deux phénomènes :

le premier lié à la variation du temps de contact par l'intermédiaire des différents débits fixés, provoquant des changements de régime dans le réacteur,

le second dû à une désactivation du catalyseur au cours de la période de travail. Cette désactivation pouvant provenir du blocage des sites actifs par des molécules se trouvant piégées dans le réseau.

Afin de comprendre le rôle respectif de ces deux paramètres sur la sélectivité du catalyseur, une étude détaillée est effectuée sur le catalyseur présentant le plus d'intérêt.

Notre choix se porte donc sur la zéolithe CuCaNaA (1), ce catalyseur possède l'activité la plus importante et la meilleure sélectivité pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone.

IV-3 ETUDE SPECIFIQUE DU CATALYSEUR : CuCaNaA (1)

-Etude du phénomène catalytique

Les tests catalytiques sont réalisés dans les mêmes conditions de température et de pression que précédemment, mais pour chaque débit étudié, il est utilisé une nouvelle charge catalytique. De cette façon, il est possible de suivre la mise en régime et la désactivation du catalyseur pour les différents temps de contact. La durée du test est définie en fonction du temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire.

-Résultats

Les figures (23,24) ainsi que les figures (25,26) représentent respectivement les courbes d'évolution de l'activité spécifique globale et de l'activité spécifique en méthanol en fonction du temps de travail pour les différents temps de contact étudiés.

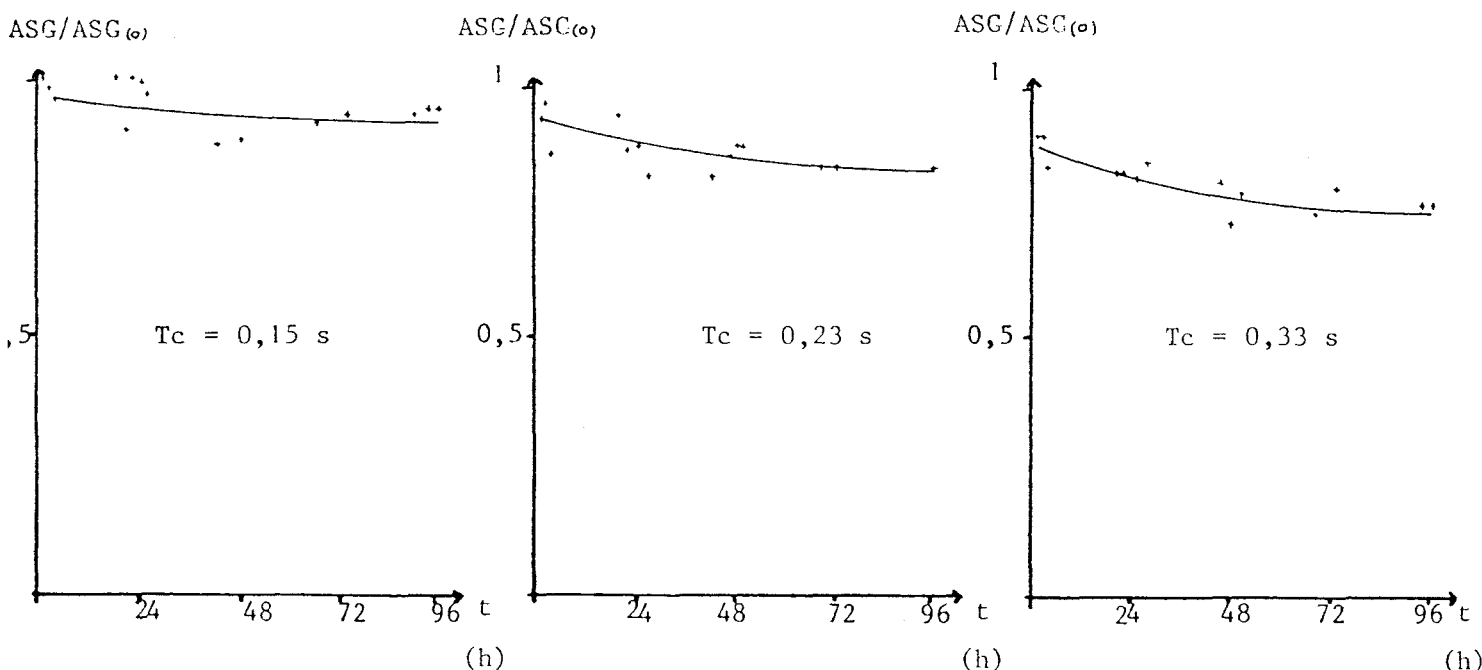


Figure 23



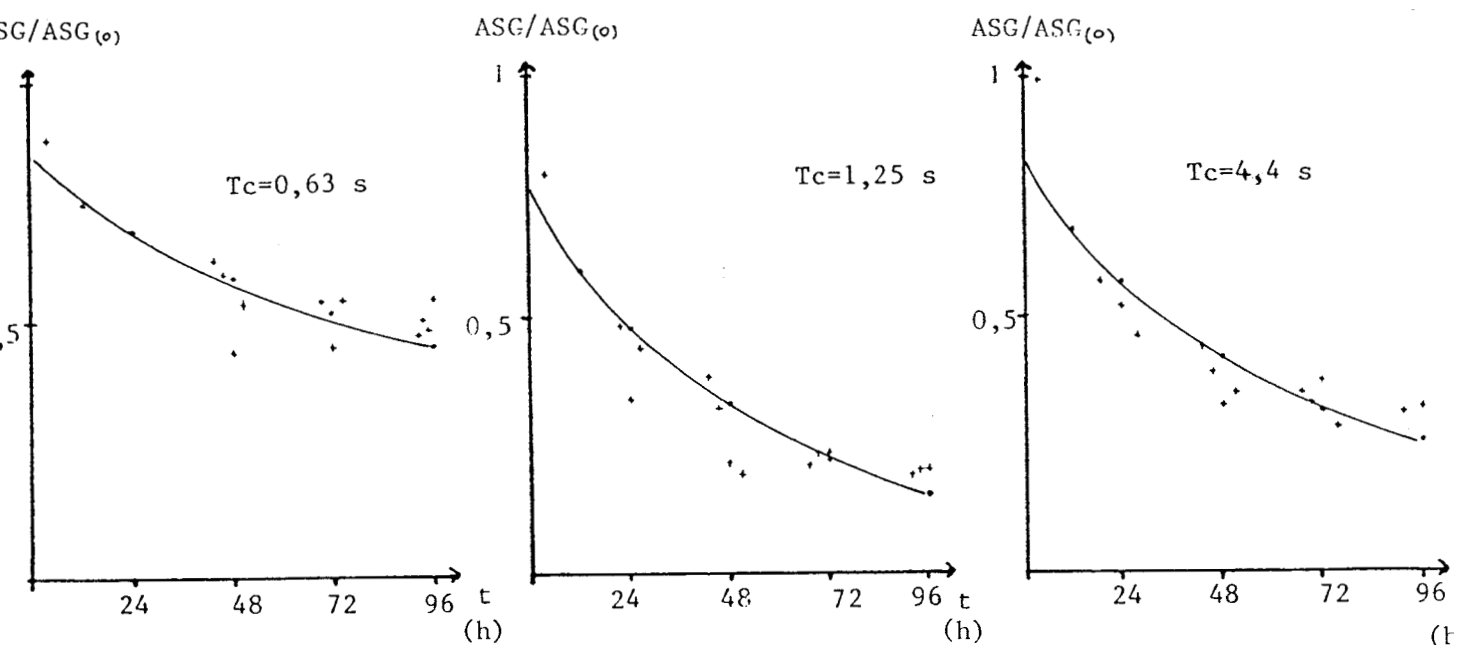


Figure 24

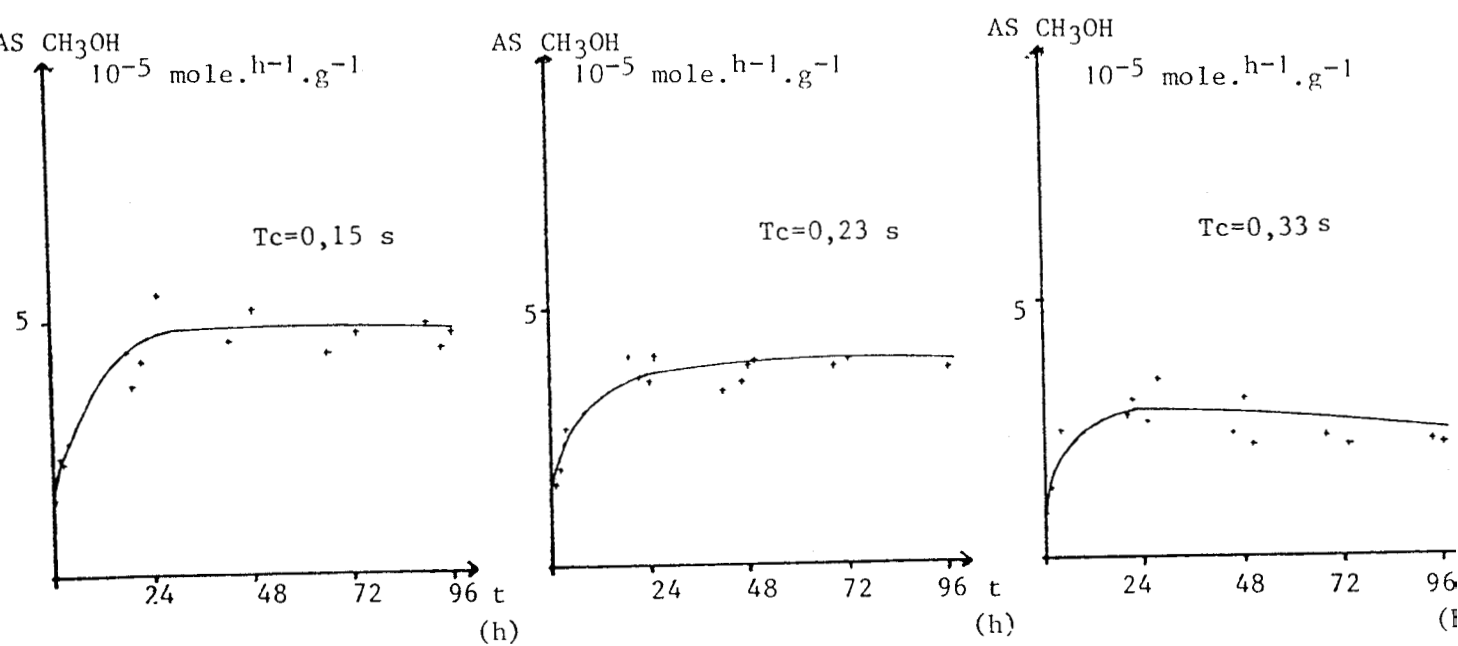


Figure 25



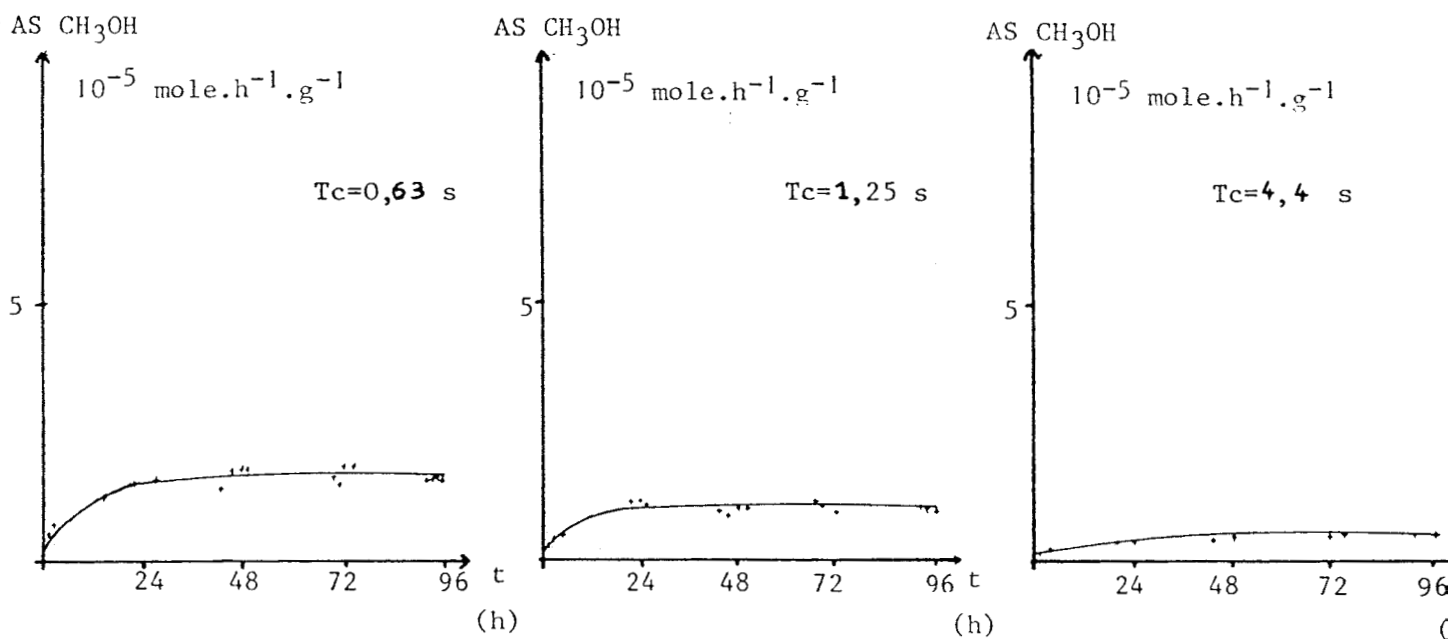


Figure 26

Ces résultats montrent le caractère sélectif de la désactivation. L'activité spécifique globale chute en fonction du temps alors que l'activité spécifique en méthanol augmente (il en est de même pour l'activité spécifique en diméthyléther).

Le caractère sélectif est confirmé par la variation de la sélectivité hors CO en fonction du temps de travail représentée sur la figure (27). L'exemple le plus net est celui qui correspond au temps de contact de 4,4 s.



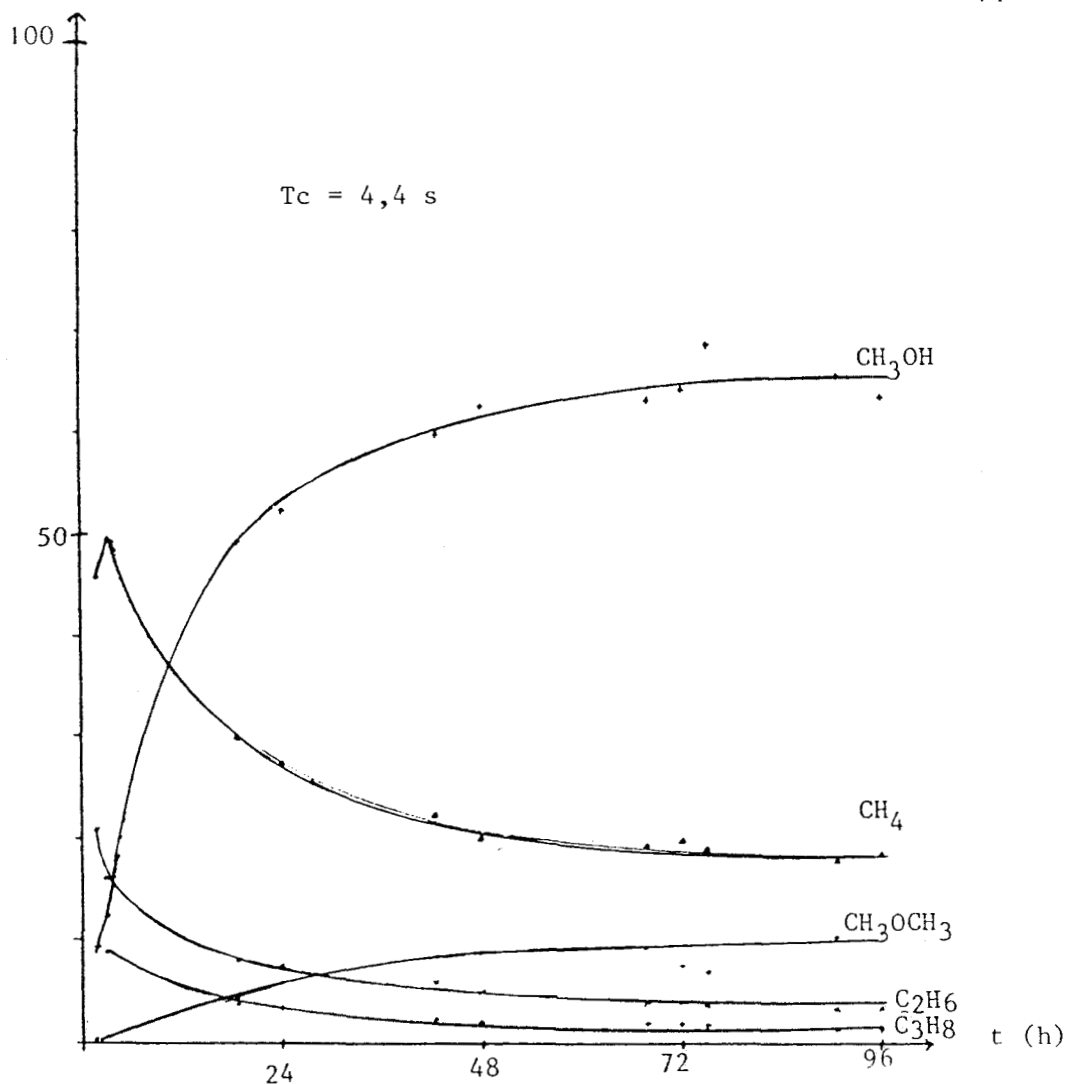


Figure 27

Un ajustement par rapport à une loi de désactivation est tenté pour chaque temps de contact.

La loi testée est de la forme :

$$\text{ASG} = \text{ASG}(0) e^{-Kt}$$

avec

t = temps de travail en heure

ASG = Activité spécifique globale en $\text{mole} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

ASG(0) = Activité spécifique globale pour le temps t_0 en $\text{mole} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$

Le tableau (XXV) regroupe les paramètres de la régression exponentielle dont le modèle mathématique est :

$$\frac{\text{ASG}}{\text{ASG}(0)} = A e^{Bt}$$

Tc (s)	A	B	r	n
0,15	0,9737	- 5,93	- 0,3911	15
0,23	0,9133	- 0,0014	- 0,6796	16
0,33	0,8736	- 0,001877	- 0,7379	14
0,63	0,7781	- 0,00558	- 0,8478	16
1,25	0,7168	- 0,01634	- 0,9132	19
4,4	0,7843	- 0,01282	- 0,9050	15

Tableau : XXV

paramètres de la régression exponentielle

A : facteur pré-exponentiel

B : facteur constant

r : coefficient de corrélation

n : nombre de mesures

Les valeurs des coefficients de corrélation (r) indiquent que le phénomène de désactivation apparaît pour les temps de contact compris entre 0,63 s et 4,4 s.

Cette décroissance exponentielle de l'activité est en accord avec celle proposée par Germain [38]. Selon cet auteur la vitesse de désactivation est à chaque instant proportionnelle à la densité de centres actifs non bloqués, ce qui conduit à la relation suivante :

$$[S] = [S_0] e^{(-K_e t)}$$

avec K_e : constante de vitesse d'encrassement

- Examen critique des valeurs d'activités mesurées à l'état stationnaire

Les valeurs des vitesses d'apparition des produits de la réaction, mesurées à l'état stationnaire peuvent être contrôllées par les phénomènes de transfert de matière. Les différents types de diffusion qui limitent ces vitesses de réaction sont les suivants :

-Diffusion externe

Les limitations diffusionnelles externes sont dues à l'existence d'une couche limite importante à la périphérie du grain, dont l'épaisseur est fonction des conditions d'écoulement hydrodynamique des réactifs au sein du lit catalytique. Ce type de diffusion peut être mis en évidence par la détermination des activités catalytiques dans différentes conditions d'écoulement hydrodynamiques, les autres paramètres, en particulier la masse, étant maintenus constants [39].

Les valeurs de l'activité spécifique globale obtenues avant désactivation du catalyseur montrent que l'ASG reste invariable dans la gamme de temps de contact étudié. Cette constatation confirme que la désactivation observée pour T_c compris entre 0,63 s et 4,4 s est liée à une diminution de la densité des centres actifs ou à une modification de la nature de ceux-ci.

La diffusion intergranulaire correspond à l'existence de chemins entre les grains du catalyseur. Dans le cas des zéolithes, cette diffusion peut être négligée devant la diffusion interne [40].

Ces constatations sur l'absence de diffusion externe sont renforcées du fait que les taux de conversion mesurés sont faibles ($TTG < 2\%$).

- Diffusion interne

La limitation diffusionnelle interne est due au fait que la vitesse de diffusion des réactifs et des produits à l'intérieur des canaux de la zéolithe est limitative par rapport à la vitesse de la réaction chimique.

D'une manière générale, on peut écrire

$$V_m = \eta \cdot V_c$$

avec :

V_m : vitesse mesurée,

V_c : vitesse "chimique",

η : facteur d'efficacité (compris entre 0 et 1).

Les catalyseurs utilisés étant constitués de grains agglomérés, l'absence d'effets diffusionnels est vérifiée de manière indirecte sur la base du calcul du critère de Thiele, à partir de mesures expérimentales simples car d'une part, ni l'ordre cinétique, ni la constante de vitesse ne sont connues et d'autre part le régime de fonctionnement, chimique ou diffusionnel, est ignoré à priori.

Le critère de Thiele modifié est le seul utilisable [41].

$$\phi' = n\phi^2 = \frac{n+1}{2} \times \frac{L^2 \gamma_p V_m}{De \cdot Ca}$$

avec : $L = V_p / A_p$ (V_p : volume de la particule, A_p surface externe dans le cas d'un cube d'arête a : $L = a/6$)

γ_p : masse volumique apparente du matériau poreux constituant la particule,

De : diffusivité apparente du soluté dans ce matériau,

Ca : concentration du soluté,

η : facteur d'efficacité.

V_m : vitesse de réaction apparente mesurée, quel que soit le régime de fonctionnement.

en première approximation, on pose :

$$\frac{n+1}{2} = 1$$

Le régime chimique est défini pour :

$$\phi' < 2 \Rightarrow \eta = 1 - 0,25 \cdot \phi'$$

Le régime diffusionnel est défini pour :

$$\phi' > 2 \Rightarrow \eta = \frac{1}{\phi'}$$

Les examens microscopiques effectués permettent de mesurer la valeur moyenne de l'arête des cubes, celle-ci est de l'ordre de 7 μm . Pour calculer le module de Thiele, il faut connaître la valeur du coefficient de diffusivité (D) de CO_2 dans la zéolithe. Cette valeur ne figure pas dans la littérature pour les conditions de température et de pression utilisées. De plus ce coefficient évolue selon la loi suivante [42]

$$D = D_0 \cdot \frac{\partial \ln P}{\partial \ln C}$$

avec : D_0 = constante caractéristique du système zéolithe adsorbat (de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un Tamis 5A)

L'accès à la valeur de D n'est possible que si l'on connaît la loi de l'évolution en fonction de P et de C. Selon Bonnetain, [5] D croît avec le taux de remplissage et tend vers une valeur physiquement finie, de l'ordre de grandeur du coefficient en phase liquide. Les tests étant réalisés sous une pression élevée, nous utiliserons comme valeur de D cette valeur limite qui est de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour un Tamis 5A. Le calcul du module de Thiele modifié est alors effectué pour les différents temps de contact.

Les valeurs de ϕ' calculées sont pour les temps extrêmes :

$$\begin{aligned} T_c = 0,15 \text{ s} & \Rightarrow \phi' = 3 \cdot 10^{-4} \\ T_c = 4,4 \text{ s} & \Rightarrow \phi' = 7 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Ces valeurs sont nettement inférieures à 2, ce qui implique que $\eta \simeq 1$ et par conséquent $V_m \simeq V_c$.

Il peut donc être admis que les activités sont mesurées dans le régime chimique.

Le tableau (XXVI) regroupe l'ensemble des résultats obtenus lorsque l'état stationnaire est atteint, pour les différents temps de contact étudiés.

débit l.h ⁻¹	30,0	20,0	14,4	7,2	3,6	1,0
Tc (s)	0,15	0,23	0,33	0,63	1,25	4,4
TTG 10 ⁻³	3,0	4,3	5,6	7,8	5,5	18,1
ASG	470	460	420	290	102	95
SG (CO) %	88,6	90,3	93,8	93,5	88,8	92,8
SG (CH ₃ OH) %	9,90	8,30	5,20	5,20	9,2	4,6
SG (CH ₃ OCH ₃) %	1,10	1,00	0,53	0,50	0,40	0,8
As (CH ₄) %	0,40	0,40	0,44	0,80	1,2	1,4
As (CO)	421	408	392	273	90	87
As (CH ₃ OH)	47,1	38,0	22,0	15,1	9,4	4,3
As (CH ₃ OCH ₃)	5,36	4,37	2,15	1,37	0,44	0,72
As (CH ₄)	1,92	1,52	1,83	2,30	1,23	1,30
Sélectiité						
hors CO %						
CH ₃ OH	86,5	86,3	84,0	79,3	81,9	64,0
CH ₃ OCH ₃	10	10	8,3	7,2	3,9	10,6
-	-	-	-	-	-	-
CH ₄	3,5	3,5	7,0	12,0	10,7	19,5
C ₂ H ₆	-	0,2	0,7	1,1	2,7	3,6
C ₃ H ₈	-	-	-	0,4	0,8	1,8
nC ₄ H ₁₀	-	-	-	-	-	0,5

Tableau XXVI

Catalyseur : CuCaNaA (1)

(Les activités sont exprimées en 10⁻⁶ mole.h⁻¹g⁻¹)

P=20.10⁵ Pa

T=477 K (204°C)



Les figures (28) et (29) représentent l'évolution de l'activité spécifique globale (ASG) et celle du taux de transformation globale (TTG) en fonction du temps de contact.

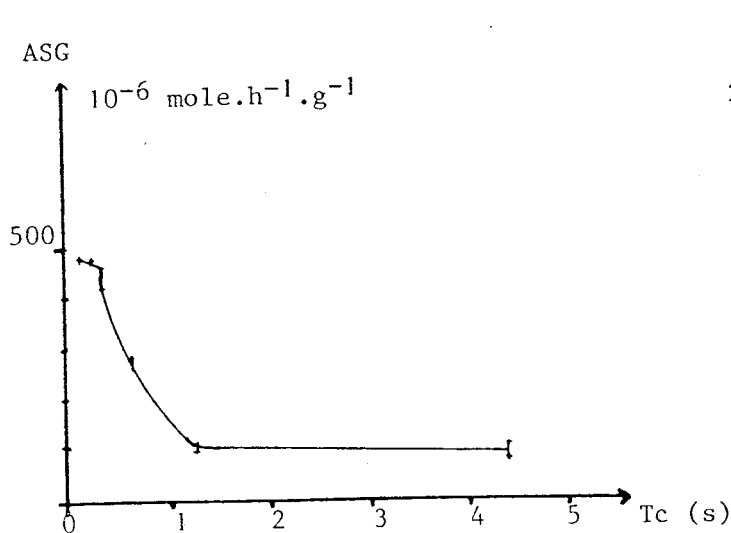


Figure 28

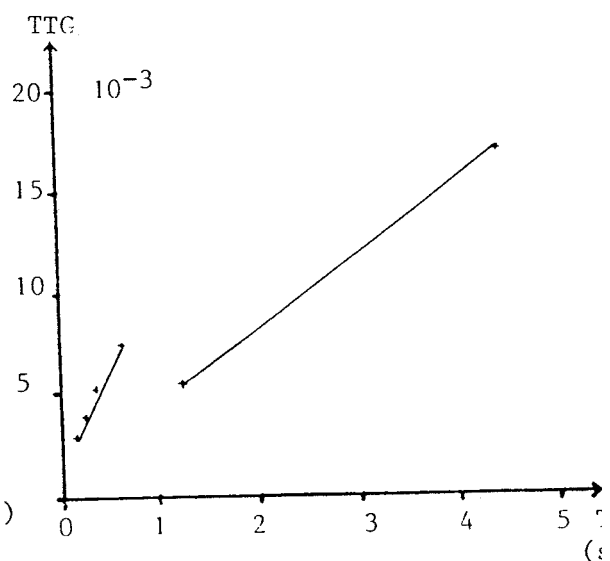


Figure 29

La variation de l'activité spécifique en méthanol est reportée sur la figure (30). L'évolution des sélectivités hors CO est présentée sur la figure (31).

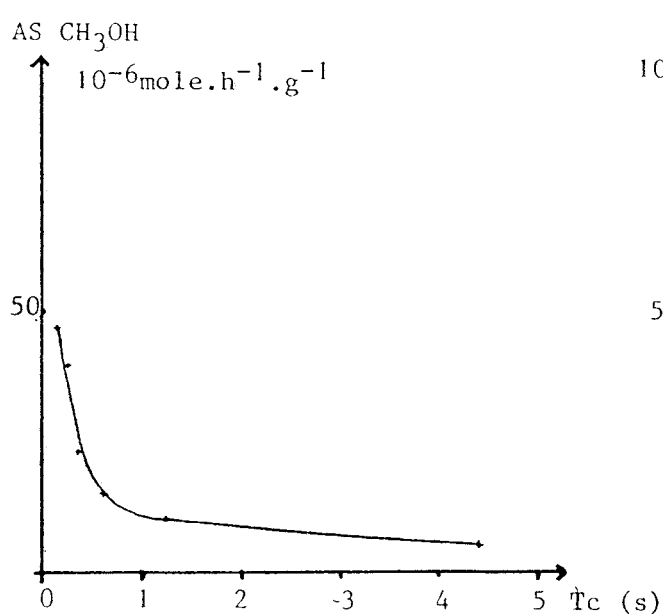


Figure 30

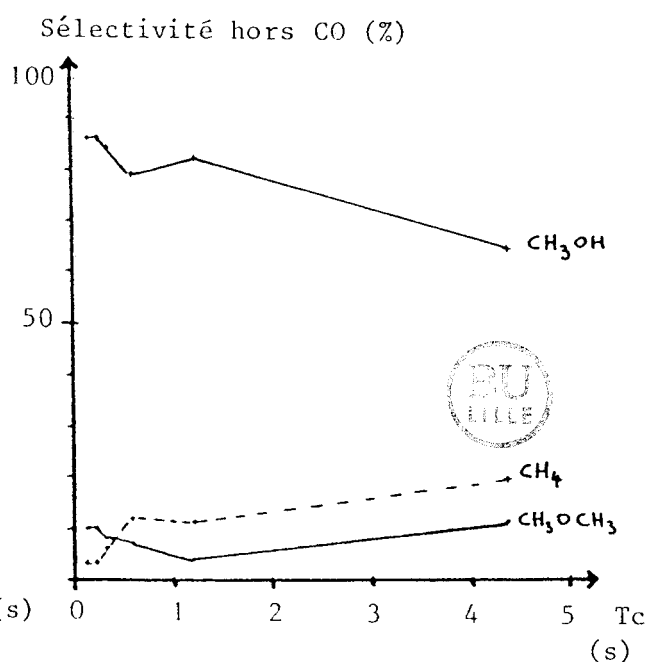


Figure 31

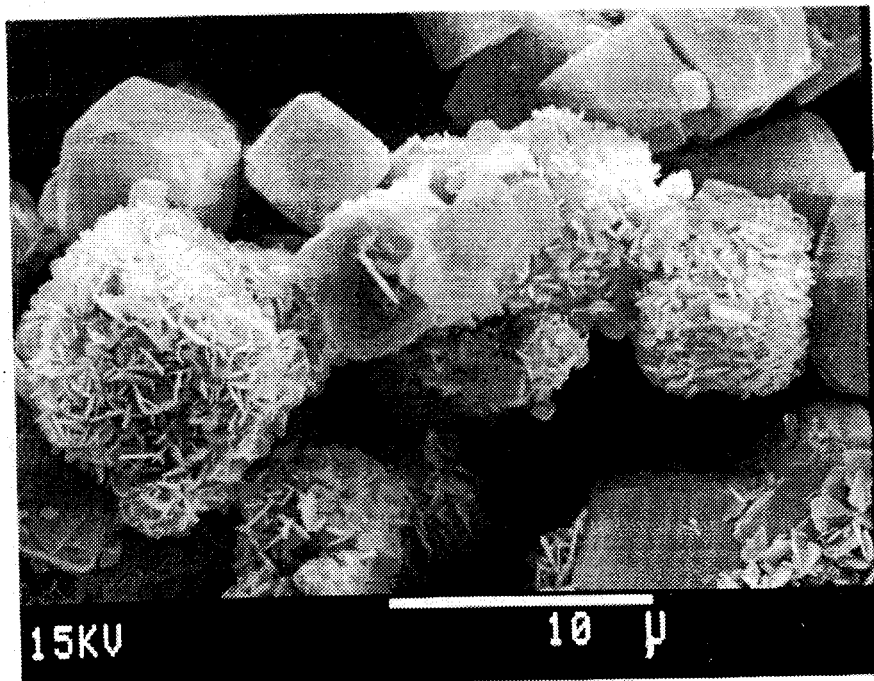
- Etude physico chimique

Les clichés de M.E.B (planche n°III) montrent que l'aspect extérieur des zéolithes est bien conservé. La réduction provoque cependant la disparition des excroissances situées sur les faces des cubes, l'arête de ceux-ci est comprise entre 5 et 7 μm .

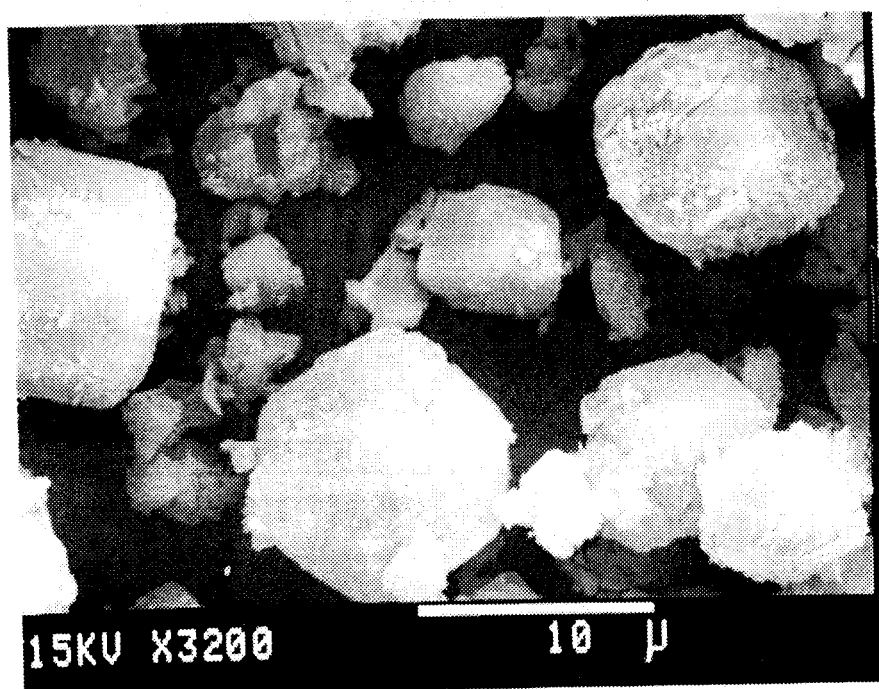
La structure cristalline se révèle cependant sensible à la réduction et aux conditions de test. Les diffractogrammes X de la zéolithe après réduction puis après les deux temps de contact extrêmes (figure 32) mettent en évidence les modifications suivantes :

La réduction provoque une perte importante de cristallinité qui se traduit par la diminution de l'intensité des raies de diffraction et la disparition de la raie d'indice [200]. La maille subit une contraction de l'ordre de 0,125 Å. Au temps de contact de 0,15 s, il faut noter un affaiblissement supplémentaire de la cristallinité, et une augmentation du paramètre de maille de l'ordre de 0,062 Å par rapport à celui obtenu après réduction. Pour le temps de contact le plus important (4,4 s), les raies de diffraction d'indice [200] et [110] disparaissent, l'erreur importante sur le paramètre de maille ($a=12,075$ (74) Å, écart-type=0,90) ne permet pas de conclure sur une évolution de celle-ci.

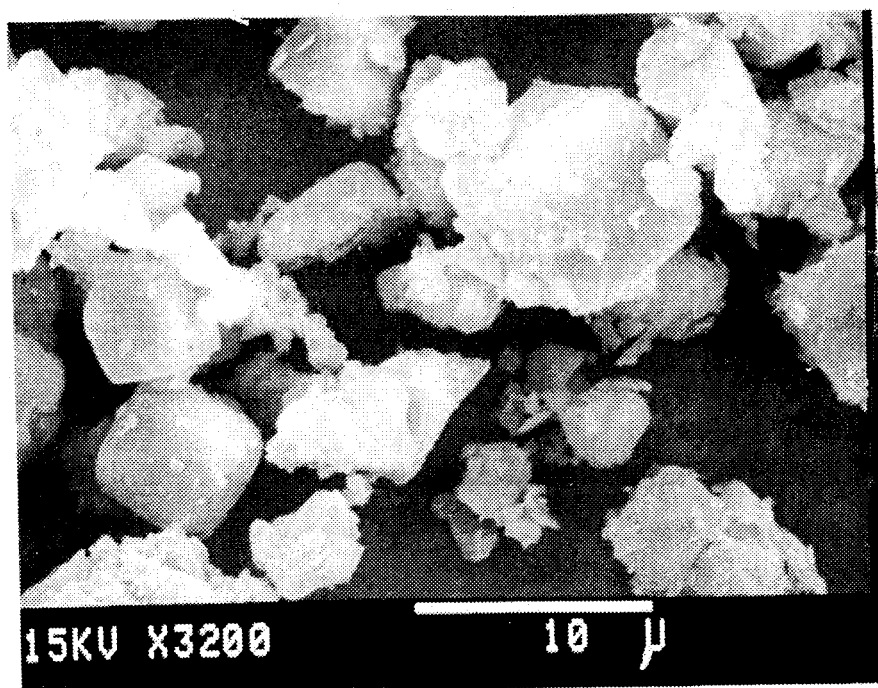
La taille des cristallites de cuivre reste inchangée, elle est toujours de l'ordre de 200 Å quel que soit le temps de contact. Les analyses effectuées dans le domaine de l'infra-rouge permettent de confirmer d'une part l'existence des vibrations correspondant à la structure interne et externe de la zéolithe et d'autre part la présence d'hydrocarbures ramifiés bloqués dans le réseau cristallin. L'état de coordination de l'ion Cu^{2+} est étudié par R.P.E.



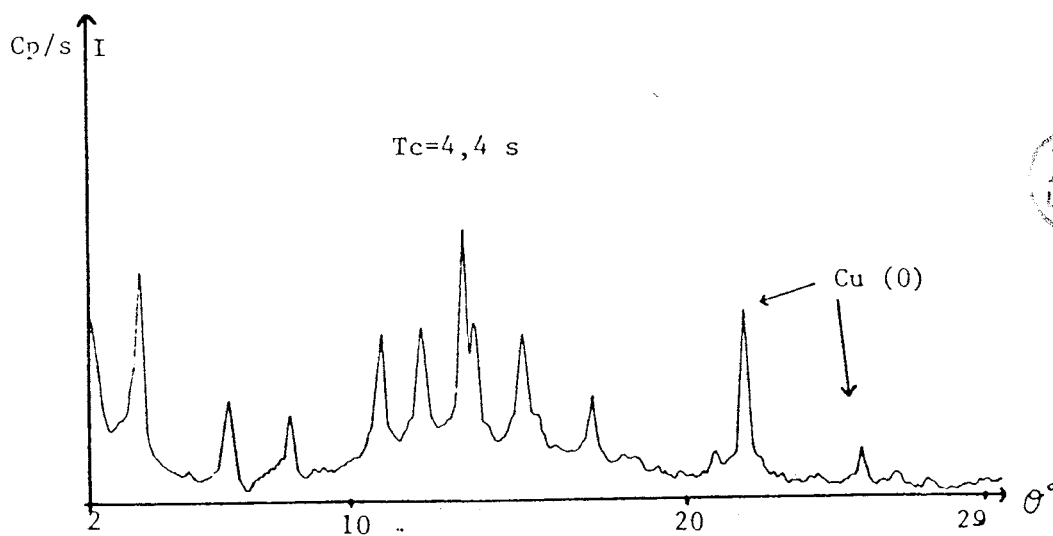
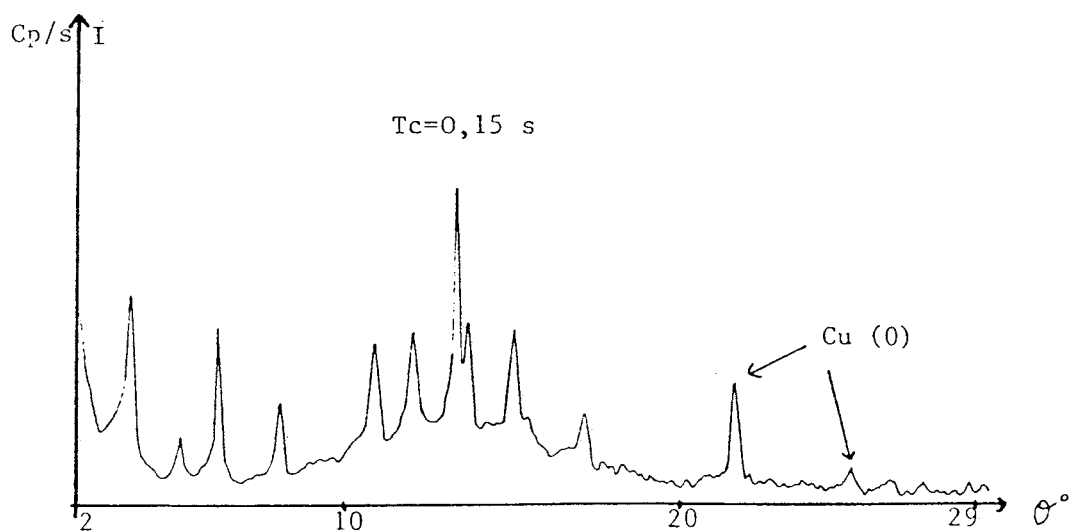
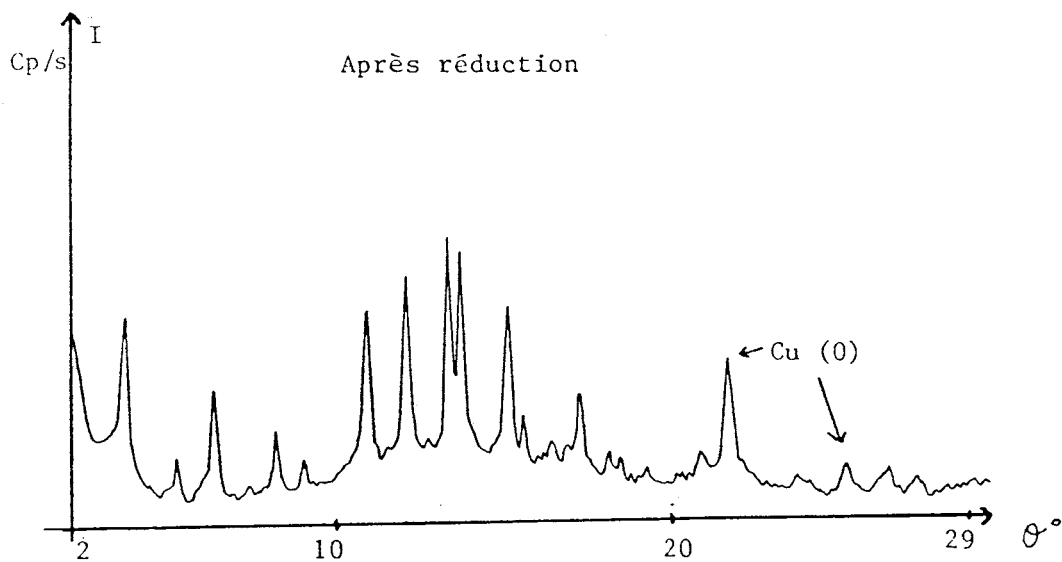
CuCaNaA (1)
avant test



CuCaNaA (1)
après réduction



CuCaNaA (1)
après test



Les figures (33) et (34) représentent respectivement l'allure du signal R.P.E. obtenu pour le catalyseur après réduction et après test (temps de contact=4,4s).

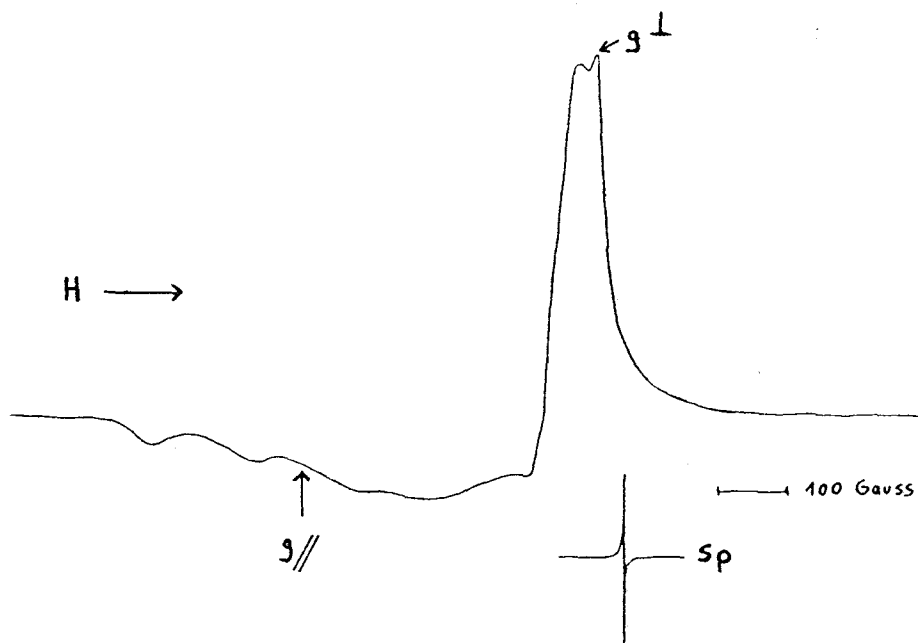


Figure 33

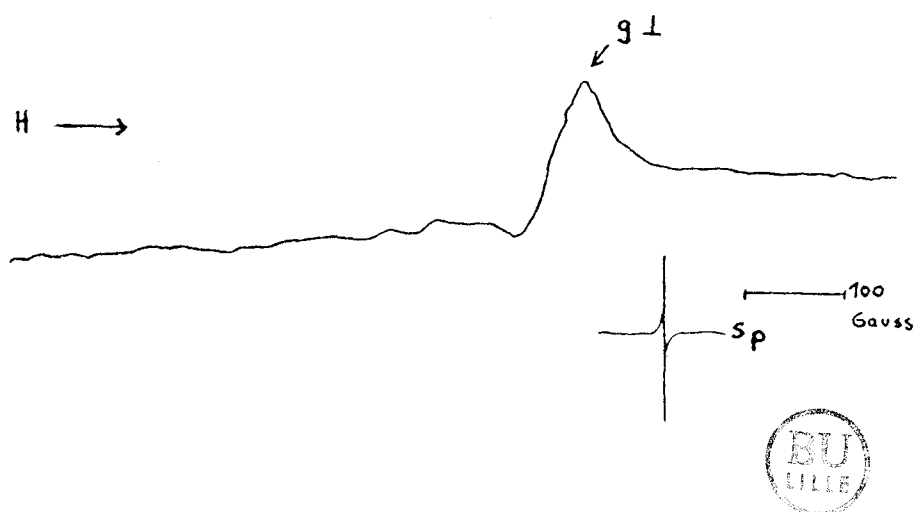


Figure 34

Dans le tableau XXVII sont regroupées les valeurs des paramètres R.P.E mesurés, ainsi que le nombre de spins/g pour chacun des catalyseurs testés.

Echantillon	g $\perp$	g //	A //	nombre de spins/g
CuCaNaA(1)			Gauss	
avant test	2,060	2,39	125	$6,7 \cdot 10^{19}$
après réduction	2,051	2,34	150	$7,7 \cdot 10^{19}$
Tc (0,15s)	2,051	2,35	145	$4,5 \cdot 10^{19}$
Tc (0,23s)	2,051	2,35	145	$2,8 \cdot 10^{19}$
Tc (0,33s)	2,051	2,34	150	$1,1 \cdot 10^{19}$
Tc (0,63s)	2,051	-	-	$0,88 \cdot 10^{19}$
Tc (1,25s)	2,051	-	-	$0,15 \cdot 10^{19}$
Tc (4,4s)	2,051	-	-	$0,18 \cdot 10^{19}$

Tableau : XXVII
- résultats expérimentaux -



Les composantes hyperfines parallèles ne sont visibles qu'aux plus faibles temps de contact (0,15s, 0,22s, 0,33s). Les valeurs du facteur de forme g// et de la constante hyperfine A// varient par rapport à celles obtenues sur le catalyseur avant test. Selon H. Lee et L. Kevan [43] cette variation peut être attribuée à un changement de coordination de l'ion Cu^{2+} ainsi qu'à une migration vers le site I. Ce complexe octaédrique étant lié à trois molécules d'eau et à trois oxygènes appartenant aux anneaux de six tétraèdres.

L'analyse chimique du catalyseur réduit montre que la concentration totale en cuivre est de 44 mg.g^{-1} .

L'analyse R.P.E donne accès à la concentration en Cu^{2+} détectable par cette technique. En posant l'hypothèse simplificatrice que la teneur en cuivre métal est égale à la différence $\text{Cu}_{\text{total}} - \text{Cu}^{2+}$, il est possible de déterminer les différentes teneurs massiques. Le tableau (XXVIII) regroupe l'ensemble de ces valeurs (exprimées en mg.g^{-1}) pour tous les temps de contact.

Echantillons	Cu (0)	Cu^{2+}
réduit	35,9	8,1
$T_c=0,15 \text{ s}$	39,25	4,75
$T_c=0,23 \text{ s}$	41,05	2,95
$T_c=0,33 \text{ s}$	42,84	1,16
$T_c=0,63 \text{ s}$	43,07	0,93
$T_c=1,25 \text{ s}$	43,84	0,16
$T_c=4,4 \text{ s}$	43,81	0,19

Tableau : XXVIII

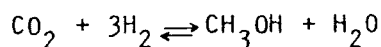
Il est possible de tester l'existence d'une relation mathématique entre ces teneurs massiques et les différentes activités mesurées. Le tableau (XXIX) regroupe les valeurs des coefficients de corrélation (r) des régressions linéaires testées.

activités	ASG	As(CO)	As(CH_3OH)	As(CH_3OCH_3)	As(CH_4)
espèces					
Cu(0)	-0,8175	-0,7904	-0,9759	-0,9819	-0,5305
Cu^{2+}	-0,8175	-0,9704	-0,9759	-0,9819	-0,5305

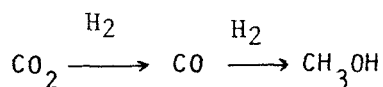
Tableau : XXIX

- Discussion

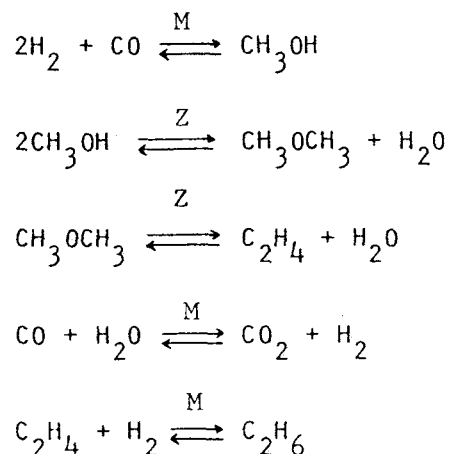
Lors de l'hydrogénation du dioxyde de carbone, le méthanol peut être obtenu soit directement selon :



soit par la formation intermédiaire de CO suivant :



Dans cette hypothèse deux mécanismes principaux sont décrits dans la littérature, C.D. Chang [44] propose alors le schéma suivant pour la conversion d'un mélange CO + H₂ sur un système zéolithe-métal :

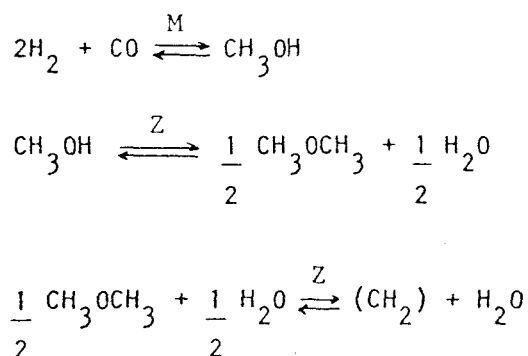


avec M : fonction métal

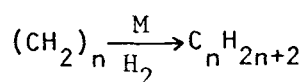
Z : fonction zéolithe

Les sélectivités hors CO pour la série des alcanes obtenus lors de nos tests ne permettent pas de retenir ce schéma, car la sélectivité en C₂H₆ est toujours inférieure à celle en CH₄.

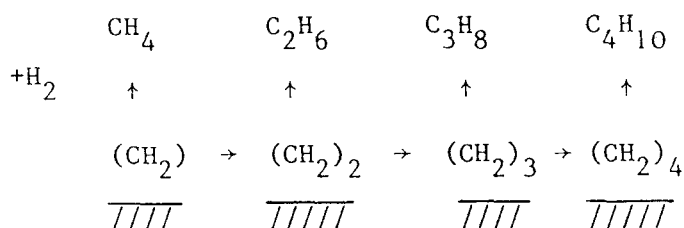
Le second mécanisme [45] implique les réactions suivantes :



puis l'intermédiaire (CH_2) est hydrogéné selon :



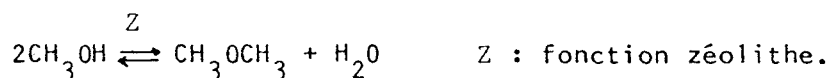
Ce schéma conduit à une distribution d'hydrocarbures du type Schulz-Flory. L'étude de la distribution des hydrocarbures linéaires a montré dans notre cas l'existence d'un mécanisme de polymérisation de chaîne. Il est donc possible d'envisager le schéma suivant :



L'absence de chaîne ramifiée peut s'expliquer par la sélectivité de forme imposée par la structure zéolithique.

Par ailleurs le méthanol produit avec le catalyseur CuCaNaA(1) semble être intimement lié au diméthyléther. En effet, la somme des sélectivités hors CO en CH_3OH et CH_3OCH_3 reste constante alors que la sélectivité respective de ces produits évolue de manière opposée. De plus, pour chaque mise en régime, le diméthyléther n'apparaît que lorsqu'il y a une quantité finie de méthanol.

Ces constatations impliquent la réaction suivante :



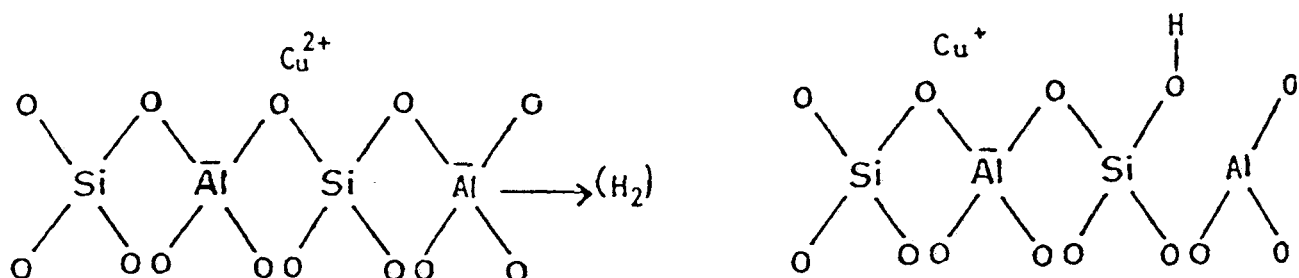
la formation du diméthyléther par déshydratation du méthanol provient selon De Camio [46] de l'existence de sites d'acidité faible dans la zéolithe, tels les sites acides de Brönsted.

Nos résultats permettent de retenir le second mécanisme réactionnel.

Dans la synthèse du méthanol, le cuivre est considéré comme l'espèce "active". Les rôles respectifs du cuivre métallique, du Cu^+ et du Cu^{2+} ne sont pas clairement définis dans la littérature [47-48]. La localisation des espèces mises en évidence lors des analyses physico-chimiques permet de définir les sites catalytiques éventuels.

Les analyses de diffraction des rayons X de CuCaNaA(1) montrent qu'il existe des cristallites du Cu(o), dont la taille est d'environ 200Å. Cette phase provient vraisemblablement de la réduction du nitrate basique de cuivre cristallisé sur les faces des cristaux de zéolithe et éventuellement de la migration des atomes de cuivre vers la surface externe lors du pré-traitement. La présence d'agglomérats d'atomes de cuivre peut d'autre part être envisagée car lors de la réduction, la zéolithe subit une perte de cristallinité importante [49].

Les analyses de R.P.E. indiquent la présence de cations Cu^{2+} localisés en site I. La recherche du cuivre à l'état Cu^+ n'a pas fait l'objet de cette étude, mais l'existence de cette espèce n'est pas à rejeter car lors de la réduction de l'ion Cu^{2+} , elle peut se former selon le processus suivant :



Un tel mécanisme conduit à la formation de sites acides de Brønsted [50], ces sites conduisant à la fonction acide de la zéolithe.

Ces résultats expérimentaux sont à rapprocher de ceux obtenus par Ione [51] avec le système zéolithe Y-nickel. D'après cet auteur, la distribution quantitative de ces espèces dépend des conditions d'échange et de pré-traitement. Il affirme que le métal localisé à l'extérieur de la zéolithe a un comportement identique à celui de ce métal déposé sur tout autre support.

L'existence d'une corrélation entre la concentration apparente en Cu^{2+} et les activités spécifiques en CH_3OH et CH_3OCH_3 tend à montrer que Cu^{2+} peut être considéré comme une espèce "active" dans notre système catalytique.

La teneur massique en Cu^{2+} diminue lorsque le temps de contact augmente. Au regard de la courbe représentant l'activité spécifique en CH_3OH en fonction du temps de contact (figure 30), il apparaît que celle-ci est maximale pour les concentration en Cu^{2+} élevée.

Cependant, la courbe de distribution des produits lors de la mise en régime (figure 27) est en contradiction avec la remarque précédente. En effet, après pré-traitement, la catalyseur possède encore une concentration élevée en Cu^{2+} ce qui devrait conduire à une activité importante en CH_3OH . Or au début de la réaction il ne se forme pas de méthanol mais essentiellement des hydrocarbures et du monoxyde de carbone. Le méthanol se forme progressivement et atteint un optimum après 24 heures de fonctionnement.

Face à ces observations, il est possible d'émettre deux hypothèses :

- Le méthanol formé est entièrement transformé en diméthyléther qui est lui même converti en hydrocarbures linéaires ou ramifiés sur les sites "actifs" localisés à la surface de la zéolithe. Ces sites se bloquent progressivement et provoquent la désactivation du catalyseur.
- Le méthanol ne se forme que lorsque le complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ est activé. Cette activation peut correspondre à un changement de coordination de l'ion Cu^{2+} . En effet, la molécule de CO est très réactive, elle peut se substituer aux molécules d'eau et former ainsi un complexe "actif". Ce complexe entrant dans un cycle catalytique identique à ceux rencontrés en catalyse homogène.

CONCLUSION

Les résultats obtenus lors de la préparation du catalyseur CuNaA confirment le fait que l'échange entre la zéolithe de type A et l'ion Cu^{2+} conduit à une destruction du réseau zéolithique. L'échange avec le cuivre ne peut s'effectuer sans altération de la charpente aluminosilicique que si la zéolithe est préalablement échangée avec l'ion Ca^{2+} .

Dans les conditions standards, l'échange conduit à la formation du catalyseur CuCaNaA(1) pour lequel le cuivre est identifié sous les formes suivantes :

- nitrate basique de cuivre cristallisé sur les faces des cristaux de zéolithe,
- complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ localisé dans la supercage, non lié au réseau,
- "nitrato-complexe" de composition indéterminée.

Seul un taux d'échange très faible peut conduire à la formation de l'espèce unique $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ au sein du catalyseur CuCaNaA(2).

L'étude catalytique comparée de ces deux catalyseurs a montré que le plus performant, tant en sélectivité globale qu'en sélectivité hors CO, est celui possédant du cuivre sous différentes formes.

L'étude spécifique de l'influence du temps de contact réalisée sur le catalyseur CuCaNaA(1) permet de constater que ce paramètre a une influence sur la sélectivité de la réaction. En effet, lorsque le temps de contact augmente, il se produit une désactivation sélective du catalyseur. Cette désactivation se traduit par une diminution de la sélectivité hors CO en CH_3OH au profit de la sélectivité en hydrocarbures linéaires qui se forment par un mécanisme de croissance de chaîne du type Schulz-Flory.

Comme l'a montré l'étude physico-chimique, à chaque temps de contact correspond un solide de nature différente. La détermination des sites "actifs" reste délicate, car les rôles respectifs du cuivre métallique et des formes complexées du cuivre n'ont pas pu être définis avec certitude. Cependant, la formation du diméthyléther semble prouver l'existence de sites d'acides de Brönsted dans le catalyseur CuCaNaA(1).

Ce travail, qui constitue une première approche de l'étude du comportement catalytique du système zéolithe A - cuivre pour la réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone, demande à être complété.

En particulier, il apparaît intéressant d'optimiser les conditions de pré-traitement du catalyseur (déshydratation, réduction) afin de parvenir à maîtriser le problème de la répartition et de l'état chimique des espèces du cuivre.

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

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.M. Barrer ; "Zéolites : Science and Technology", Nato.ASI, 1984,76.
- 2 - D.W. Breck ; "Zéolites Molecular Sieves", Wiley interscience, New York, 1974, p.45.
- 3 - R. Le. Van Mao, Revue de l'IFP, 1979, p.429
- 4 - W.M. Meier, Molecular Sieves, Society of Chemical Industry London, 1968, p.10
- 5 - L. Bonnetain, Recueil des conférences, INSA Lyon, 1974, p 95
- 6 - E. Freund et C. Marcilly, Revue de l'I.F.P, 1972, 247
- 7 - C. Marcilly et J.P. Franck, Revue de l'I.F.P, 1974, 39, 337.
- 8 - D.W. Breck et Al, J. Amer. Chem. Soc, 1956, 78, 5963
- 9 - B.H. Wiers, R.J Grosse, W.A Cilley, Environ. Sci. Technol, 1982,16, 617
- 10 - K. M. Minachev, Y.I. Isakov ; "Zeolite Chemistry and Catalysis", ASC Monograph, J.A. Rabo, 1976, p 579.
- 11 - J. Scherzer, D. Fort, J. Catal, 1981, 71, 111.
- 12 - C. D. Chany, J. N. Miole, R.F. Socha, J catal, 1984, 90, 84.
- 13 - B. Denise et coll, Brevet Européen, n°0 084 469, 1983.
- 14 - B. Denise et coll, Brevet Européen, n°2 538 266, 1984.
- 15 - D. W. Breck ; "Zeolite Molecular Sieves", Wiley interscience, New-York, 1974, p 133.
- 16 - L. Broussard, D.P. Shoemaker, J. Amer. Chem. Soc, 1960, 82, 1041.
- 17 - T. B. Reed, D. W. Breck, J. Amer. Chem. Soc, 1956, 78, 5972.
- 18 - V. Gramliett, W. M. Meier, Z. Kristallog, 1971, 133, 34.
- 19 - J. M. Adams, D. A. Haselden, A. W. Hewat, J. Solid. State Chem, 1982, 44, 245.
- 20 - J. J. Pluch, J. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc, 1980, 102, 4704.
- 21 - F. Delannay ; "Caracterisation of heterogenous Catalyst", 1984, 325.
- 22 - S. A. Raymond ; "Electron Paramagnetic Resonance" ; Wiley interscience, 1968, 200.
- 23 - J. F. Pauwels ; Thèse lille,1981.
- 24 - D. W. Breck ; "Zeolite Molecular Sieves" ; Wiley interscience, New-York, 1974, 536.

- 25 - D. W. Breck ; "Zeolite Molecular Sieves" ; Wiley interscience, New-York, 1974, 353.
- 26 - E. M. Flamigen ; "Zeolite Chemistry and Catalysis" , Asc Monograph, J. A. Rabo, 1976, 80.
- 27 - D. W. Breck ; "Zeolite Molecular Sieves" ; Wiley interscience, New-York, 1974, 416.
- 28 - Fiche ASTM - 15-14, Oswald, Z, crist 116-210, 1961.
- 29 - N. Petranovic, U. Susic, J. Chem. Soc, Faraday Trans, 1981, I, 77, 379.
- 30 - T. E. Cook, W. A. Cilley, A. S. Savisky, B. H. Wins, Environ. Sci. Technol, 1982, 16, 344.
- 31 - M. Nitta, S. Matsumoto, K. Aomura, J. Catal, 1975, 38, 498.
- 32 - K. Oh. , H. Chon, MS. Jhon, J. Catal, 1986, 98, 126.
- 33 - A. Nicula, D. Stamires, J. TurKeviett, J. Chem. Phy, 1965, 42, 3684.
- 34 - C. Naccrache, Y. Ben. Taarit, Chem. Phys Letters, 1971, 11, 11.
- 35 - J. C. Conesa, A. J. Soria, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1979, I, 75, 406.
- 36 - J. F. Le Page, "Catalyse de contact" ; IFP, 1978, 163.
- 37 - R. A. Friedel, R. B. Anderson, J. Amer. Chem. Soc, 1950, 72, 1212.
- 38 - J. E. Germain, "Catalyse de contact", Techniques de l'ingénieur, J 1182.
- 39 - P. B. Weisz, Adv Catal, 1962, 13, 137.
- 40 - C. D. Chany, W. H. Lang, A. Silvesti, J. Catal, 1979, 56, 268.
- 41 - P. Le Goff, A. Zoulatian, "Diffusion de matière et de chaleur dans les solides réactifs poreux", Techniques de l'ingénieur, J 1210.
- 42 - D. M. Ruthven, K. F. Loughlin, Molecular Sieves, Adv. Chem. Ser, 1973, 121, 330.
- 43 - H. Lee, L. Kevan, J. Phys. Chem, 1986, 90, 5776.
- 44 - C.D. Chang, J.N. Miele, R.F. Socha, J. Catal, 1984, 90, 84.
- 45 - C.D. Chang, W.H. Lang, A.J. Silvestri, J. Catal, 1979, 56, 268.
- 46 - S.J. De Camio, J.R. Sohn, J. Catal, 1986, 101, 132.
- 47 - G.G. Chinchin, K.C. Waugh, J. Catal, 1986, 97, 280.
- 48 - T.H. Fleisch, R.L. Mieville, J. Catal, 1986, 97, 284.
- 49 - P. Gallezot, Recueil des conférences, INSA Lyon, 1974, p. 42.
- 50 - I.E. Maxwell, Adv in catalysis, Vol. 31.
- 51 - K.G. Ione, V.N. Romannikov, J. Catal, 1979, 57, 126.

ANNEXES

ANNEXE I

CALCUL DE LA CONCENTRATION EN ESPECES PARAMAGNETIQUES

Pour une substance i de concentration en espèces paramagnétiques N_i inconnue et pour laquelle la référence est quelconque ;

$$\frac{N_i}{N} = \frac{Q_i}{Q_{ref}} \cdot \frac{X''_i \cdot dH}{X''_{ref} \cdot dH} \quad (1)$$

où N_i = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce i,

N_{ref} = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise comme référence,

Q = Facteur de calibrage,

X'' = partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce considérée.

Or, le spectromètre ne mesure pas X'' directement, mais il donne un signal qui est proportionnel à la dérivée de la courbe d'absorption.

$$\text{Par conséquent, } \int_{-\alpha}^{+\alpha} X'' \cdot dH \simeq \int_{-\alpha}^{+\alpha} \left[\int_{-\alpha}^{+\alpha} S dH \right] dH = A$$

Cette aire A est fonction de différents paramètres du spectromètre, en particulier :

- de l'amplitude de modulation H_m : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnel à H_m .
- de la puissance micro-onde utilisée P : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnel à (P) , en l'absence de saturation.
- du niveau de sortie du signal N_s : l'aire sous la courbe étant proportionnelle à N_s .
- du champ magnétique balayé H : l'aire sous la courbe d'absorption étant inversement proportionnelle à (H) .

La formule 1 devient :

$$\frac{N_i}{N_{ref}} = \frac{Q_i}{Q_{ref}} \cdot \frac{A_i}{A_{ref}} \cdot \frac{(H_m)_{ref}}{(H_m)_i} \cdot \left(\frac{P_{ref}}{P_i} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{(N_s)_{ref}}{(N_s)_i} \cdot \left(\frac{H_i}{H_{ref}} \right)^2$$

Dans le cas des solutions solides, il n'intervient pas de facteur de calibrage Q.

De plus lorsque la raie d'absorption provient de transitions multiples, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les composantes de la raie.

- Mesure de l'aire sous la courbe

Pour mesurer l'aire sous la courbe d'absorption, il est nécessaire d'utiliser la méthode de " Double Intégration Numérique de la dérivée première de la courbe d'absorption ". La méthode consiste à découper l'abscisse du spectre en n intervalles de longueur égale, séparé par une distance d et à mesurer hr au milieu de chaque intervalle. Dans ce cas la hauteur du pic d'absorption à la première division est donnée par :

$$I_p = d \cdot \sum_{r=1}^p h_r$$

Le pic d'absorption est ainsi approximativement un polygone à n unités et l'aire sous le pic est donnée par :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \cdot \sum_{r=1}^n (2n-2r+1) \cdot h_r$$

Si l'on tient compte de la dérive de la ligne de base la formule précédente devient :

$$A = \frac{1}{2} d^2 \cdot \sum_{r=1}^n (n-2r+1) h_r$$

Cette dernière formule est utilisée pour la mesure de l'aire sous la courbe des différents spectres obtenus.

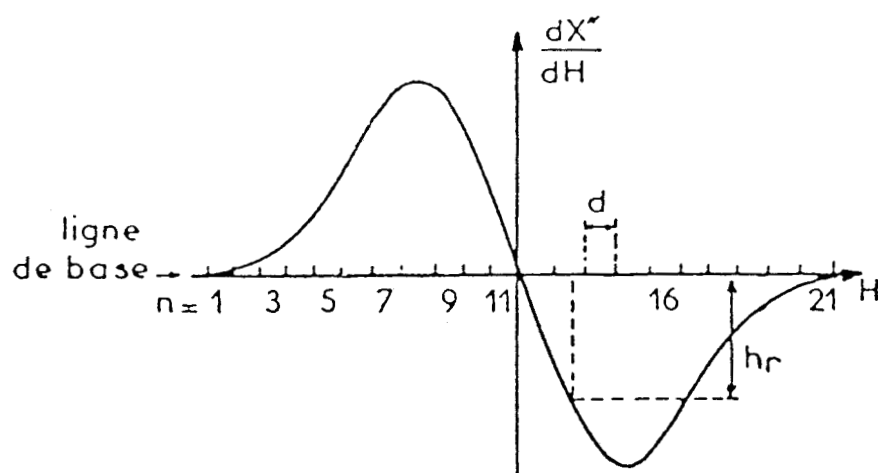


Figure 35

Principe de la mesure de l'aire sous la courbe d'absorption
d'un spectre R.P.E.



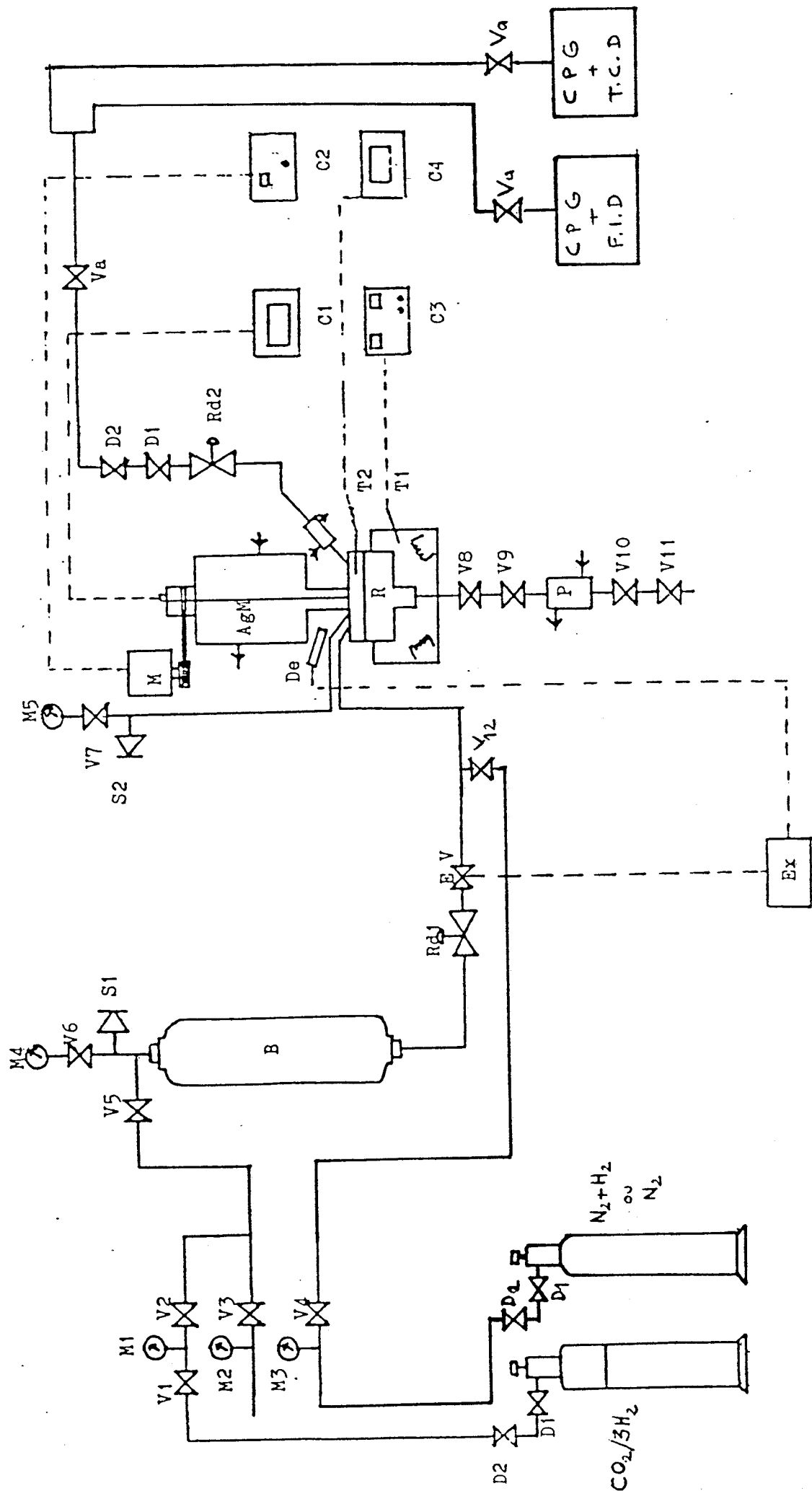
ANNEXE II

UNITE HAUTE PRESSION DE LABORATOIRE

L'unité du type SOTELEM est présentée sur la figure 36. Le mélange des gaz réactifs est constitué d'hydrogène et de dioxyde de carbone de rapport molaire $H_2/CO_2 = 3/1$, fourni par L'Air Liquide (mélange ultra-précis, de pureté supérieure à 99,995 %, la tolérance de réalisation étant de $\pm 1\%$ relatif).

L'unité complète comprend :

- 3 arrivées de gaz avec vanne et manomètre,
- 1 ballast acier 2 1/200 bars, équipés en vanne, manomètre, soupape,
- 1 régulateur-déverseur micro débit ; précision $\pm 0,25$ bar ; débit : $0.500 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (TPN),
- 1 support reprenant l'ensemble des éléments avec levage de la cuve du réacteur
- le réacteur (figure 37)
 - pression de service maximum : 100 bars,
 - matière : ASI 316 L,
 - température maximum : 400°C ,
 - chauffage électronique,
 - étanchéité : métal/métal ; cône/cône,
 - boulonnerie : haute température, type XN 26 TW
 - diamètre intérieur autoclave : 45 mm
 - capacité 0,1 litre

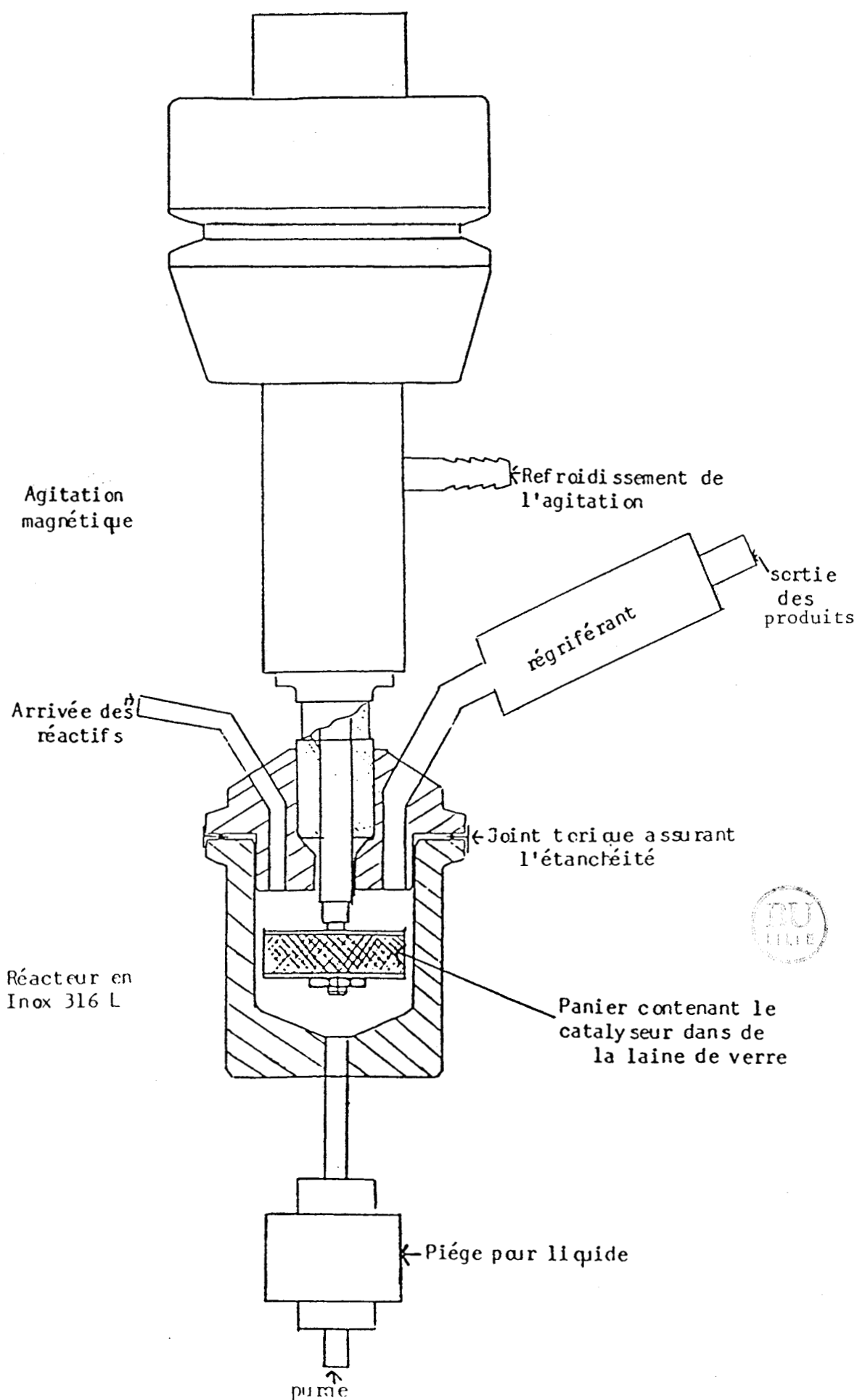


d1,2 : Régulateurs-détendeurs
 d1,2 : Détendeurs primaires
 d2 : Détendeurs secondaires
 S1,2 : Soupapes de sécurité
 S1,2 : Détendeurs primaires
 S2 : Détendeurs secondaires
 S1,2 : Soupapes de sécurité

d1,2 : Régulateurs-détendeurs
 d1,2 : Détendeurs primaires
 d2 : Détendeurs secondaires
 S1,2 : Soupapes de sécurité
 S1,2 : Détendeurs primaires
 S2 : Détendeurs secondaires
 S1,2 : Soupapes de sécurité

B : Ballast Acier
 M : Moteur variateur électronique
 AgM : Agitation magnétique
 R : Réacteur
 P : Piège haute pression
 De : capteur CEX 800

Ex : Explosimètre
 C1 : Capteur de vitesse
 C2 : Variateur de vitesse
 C3 : Régulation T°C
 C4 : Indicateur T°C

SCHEMA DU REACTEUR UTILISE

- 1 piège haute pression pour liquide,
- 1 agitation magnétique : vitesse variant de 0 à 2000 tours/mn avec entraînement par moteur variateur électrique,
- 1 coffret de régulation avec thermocouple et régulateur avec bande proportionnelle et intégrale automatique. Sécurité en cas de dépassement. Sortie puissance à Thyristor.
- 1 indicateur numérique de température, type PEN 96 P (affichage en degrés Celsius),
- 1 capteur de vitesse Electro Tach avec affichage digital de la vitesse en tours/mn,
- 1 explosimètre automatique continu de type EX 30 et d'un capteur de type CEX 800 permettant de couper l'alimentation en mélange réactionnel par intermédiaire d'une électrovanne E.V. 0,8.

- Système d'analyse des produits

A la sortie du réacteur le flux gazeux est analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de deux appareils (IGC 16 Intersmat et Gira GC 180) placés en parallèle sur le circuit. Pour chaque chromatographe le flux gazeux passe dans une boucle d'injection de 1 cm³ placée dans une vanne d'injection à six voies, ce qui permet d'injecter les produits de la réaction dans l'une des colonnes du chromatographe.

Le chromatographe IGC 16 est équipé de deux colonnes type Porapak Q (80/100 mesh) en acier inoxydable de 1/8^e de pouce de diamètre et de deux mètres de long. Le détecteur utilisée est un détecteur à ionisation de flamme (F. I. D).

Le chromatographe Gira 180 est équipé de deux colonnes charbon activé BPL en acier inoxydable de 1/8^e de pouce de diamètre et de deux mètres de long. Le détecteur utilisé est à conductibilité thermique (T. C. D).

CONDITIONS D'UTILISATION:

- débit du gaz vecteur (Hélium) : 30 cm³/mn dans chacune des colonnes.
- intensité dans le filament du T. C. D. : 200 mA
- température du T. C. D. : 120°C
- débit des gazs dans le F.I.D.
 - oxygène : 80 cm³/mn
 - hydrogène : 30 cm³/mn
- température du F.I.D : 150°C

Les analyses sont effectuées en programmation linéaire de température pour chaque chromatographe :

- 1 minute en isotherme à 25°C puis programmation à raison de 15°C/mn jusqu'à 160°C

L'étalonnage des réactifs et des produits sont effectués en utilisant des bouteilles de mélange de gaz étalon dans des proportions variables (H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , nC_4H_{10} , C_2H_4 , C_3H_6 , nC_4H_8 , CH_3OCH_3). Les mélanges sont tous de qualité Ultra-précis Air liquide.

Afin d'obtenir une bonne précision sur les analyses, les étalonnages sont réalisés dans une gamme encadrant les valeurs obtenues, lors des tests catalytiques, et ceci grâce à l'utilisation de deux débitmètres massiques.

L'étalonnage du méthanol est effectué en utilisant l'injecteur classique du chromatographe. L'injection est réalisé à l'aide d'une seringue de 1 μ l.

Les deux chromatographes sont couplés à deux intégrateurs Hewlett Packard Type 3380 A.

ANNEXE III

EXPRESSION DES RESULTATS

L'analyse chromatographique donne la surface intégrée de chaque pic de produit, on en déduit le nombre de moles dans 1 cm^3 de flux gazeux.

Soient pour les catalyseurs utilisés :

$n\text{CO}_2$, $n\text{CO}$, $n\text{CH}_4$, $n\text{C}_2\text{H}_6$, $n\text{C}_3\text{H}_8$, $n\text{C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{C}_2\text{H}_4$, $n\text{C}_3\text{H}_6$, $n\text{C}_4\text{H}_8$, $n\text{CH}_3\text{OCH}_3$, $n\text{CH}_3\text{OH}$,
les nombres de moles des espèces indicées :

- S_p : sélectivité en produit P
- $N\text{CO}_2$: le nombre de moles de CO_2 consommées est donné par la relation :

$$N\text{CO}_2 = n\text{CO} + n\text{CH}_4 + 2n\text{C}_2\text{H}_6 + 3n\text{C}_3\text{H}_8 + 4n\text{C}_4\text{H}_{10} + 2n\text{C}_2\text{H}_4 + 3n\text{C}_3\text{H}_6 + 4n\text{C}_4\text{H}_8 + 2n\text{CH}_3\text{OCH}_3 + n\text{CH}_3\text{OH}.$$

La sélectivité peut se calculer en utilisant la relation suivante déduite des précédentes :

$$S_p = \frac{\text{TTP}}{\text{TTG}}$$

Nous distinguerons deux genres de sélectivité :

- la sélectivité globale
- la sélectivité en produit P par rapport aux hydrocarbures (S_{Hc}) sélectivité dans laquelle n'intervient pas le nombre de moles de CO_2 ayant servi à former CO

$$S_G(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n\text{CH}_3\text{OH}}{N\text{CO}_2}$$

$$S_{Hc}(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{n\text{CH}_3\text{OH}}{N\text{CO}_2 - n\text{CO}}$$

Le tableau suivant donne l'expression littérale des taux de transformation et des sélectivités.

TTG = $\frac{NCO_2}{NCO_2 + nCO_2}$		
TTP = $\frac{nCH_3OH}{(CH_3OH) NCO_2 + nCO_2}$	SG = $\frac{nCH_3OH}{(CH_3OH) NCO_2}$	SHc = $\frac{nCH_3OH}{(CH_3OH) NCO_2 - nCO}$
TTP = $\frac{2n CH_3OCH_3}{(CH_3OCH_3) NCO_2 + nCO_2}$	SG = $\frac{2n CH_3OCH_3}{(CH_3OCH_3) NCO_2}$	SHc = $\frac{2n CH_3OCH_3}{(CH_3OCH_3) NCO_2 - nCO}$
TTP = $\frac{nCH_4}{(CH_4) NCO_2 + nCO_2}$	SG = $\frac{nCH_4}{(CH_4) NCO_2}$	SHc = $\frac{nCH_4}{(CH_4) NCO_2 - nCO}$

L'activité spécifique globale (ASG) est la vitesse de réaction rapportée à l'unité de masse du catalyseur, selon la formule :

$$ASG = \frac{N'CO_2}{m}$$

avec $N'CO_2$: nombre de moles de CO_2 converties par heure,
m : masse du catalyseur.

si N_0CO_2 : est le nombre de moles de CO_2 introduites par
heure,

X : la fraction molaire de CO_2 dans le réactif,

Vm : le volume molaire dans les conditions expérimentales,

D : le débit des réactifs.

donc :

$$N_0 \text{ CO}_2 = \frac{D}{V_m} \cdot X$$

$$N' \text{ CO}_2 = N_0 \text{ CO}_2 \cdot \text{TTG}$$

$$N' \text{ CO}_2 = \frac{D}{V_m} \cdot X \cdot \text{TTG}$$

donc :

$$\text{ASG} = \frac{\text{TTG}}{m/D} \cdot \frac{1}{V_m} \cdot P \text{ CO}_2 \quad \text{en moles.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

L'activité spécifique pour chacun des produits se définit ainsi :

$$\text{ASP} = \frac{\text{TTP}}{m/D} \cdot \frac{1}{V_m} \cdot P \text{ CO}_2 \quad \text{en moles.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

avec $P \text{ CO}_2$: pression partielle de CO_2 dans le mélange.

Patrick THOMAS. Activité du système catalytique zéolithe A - cuivre dans
l'hydrogénation du dioxyde de carbone

Diplôme supérieur de recherche 1987

L'hydrogénation sélective du dioxyde de carbone en méthanol par un procédé basse-pression est étudiée sur le système catalytique Zéolithe A - cuivre, dans un réacteur dynamique agité.

Après un rappel sur les propriétés essentielles des zéolithes et sur la structure de la zéolithe A, les caractéristiques physico-chimiques de la zéolithe utilisée sont étudiées. L'évolution de la structure zéolithique ainsi que la nature et la localisation des espèces présentes dans le solide est suivie après chaque échange.

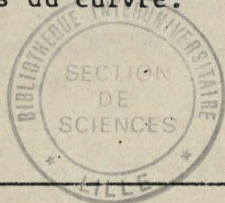
Les tests catalytiques préliminaires permettent de sélectionner le catalyseur le plus performant tant en sélectivité qu'en activité. L'étude approfondie de ce catalyseur montre que le temps de contact agit sur :

- la désactivation du système,
- l'orientation de la sélectivité de la réaction.

En effet, lorsque le temps de contact augmente, il se produit une désactivation sélective du catalyseur. Cette désactivation se traduit par une diminution de la sélectivité hors CO en méthanol au profit de la sélectivité en hydrocarbures linéaires.

Ces hydrocarbures se forment par un mécanisme de croissance de chaîne du type Schulz-Flory. Les analyses physico-chimiques des solides réalisées par diffraction des rayons X et par Résonance Paramagnétique Electronique, mettent en évidence la présence de cristallites de cuivre à l'état $\text{Cu}(0)$ et de cuivre sous forme d'un complexe du type $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ localisé en site I.

En conclusion, il apparaît intéressant d'optimiser le pré-traitement du catalyseur afin de parvenir à maîtriser le problème de la répartition et de l'état chimique des espèces du cuivre.



Mots-clés : Dioxyde de carbone - Hydrogénation - Méthanol - Zéolithe A-cuivre

Keywords : Carbon dioxide - Hydrogenation - Methanol - Zeolite A-copper.