

N° d'ordre : 340

50376
1989
329

50376
1989
329

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES-ARTOIS**

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Louise JALOWIECKI
(Docteur de Troisième cycle)



**RELATION ENTRE LES ORIENTATIONS DE REACTIONS CATALYTIQUES
ET LA STRUCTURE SUPERFICIELLE DE SITES
DANS LES OXYDES ET SULFURES METALLIQUES**

Soutenue le 21 mars 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

J.P. BONNELLE	Président
M. BREYSSE	Rapporteur
F. TRIFIRO	Rapporteur
J. BOUSQUET	Examineur
G. MARTINO	Examineur
J. GRIMBLOT	Examineur

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. N° 402, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

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

J'adresse mes sincères remerciements à Madame M. BREYSSE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et à Monsieur F. TRIFIRO, Professeur à l'Université de Bologne (Italie). Je les remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis très honorée de la présence de Messieurs J. BOUSQUET, Directeur Adjoint à la Recherche, Société ELF-AQUITAINE, et G. MARTINO, Directeur de Recherche Division Catalyse, INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. Je les remercie d'avoir accepté de participer au Jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur J. GRIMBLLOT, Professeur à l'E.N.S.C.L., pour avoir dirigé et orienté mes travaux concernant les catalyseurs sulfures. Je lui adresse mes remerciements pour la disponibilité dont il a fait preuve et ses qualités humaines.

Un merci particulier à Monsieur M. DAAGE, Ingénieur de Recherches, Société EXXON (U.S.A.), pour sa disponibilité, lorsqu'il faisait encore partie du laboratoire, et sa grande compétence qui m'ont aidée non seulement dans l'avancement de mes travaux sur les catalyseurs oxydes, mais également dans ma formation personnelle.

Je suis très reconnaissante à Madame G. WROBEL, Maître de Conférences à l'U.S.T.L.F.A., pour l'aide importante et les conseils qu'elle m'a apportés dans l'étude sur les catalyseurs oxydes. Je la remercie également de la sympathie constante qu'elle m'a témoignée.

Je tiens à remercier tous mes collègues des groupes oxydes et sulfures pour les discussions que nous avons eues et qui m'ont permis d'effectuer ce travail de synthèse.

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

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

Enfin, j'adresse mes remerciements à Mesdames N. BREMARD et L. SAINLEGER pour leur contribution sympathique et efficace dans la préparation matérielle de ce mémoire.

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

**RELATION ENTRE LES ORIENTATIONS DE REACTIONS CATALYTIQUES
ET LA STRUCTURE SUPERFICIELLE DE SITES
DANS LES OXYDES ET SULFURES METALLIQUES**

L'hydrogénation est la réaction "clé" de nombreuses réactions catalytiques intervenant dans les procédés industriels.

Dans le domaine des corps gras alimentaires, l'hydrogénation a pour but essentiel d'augmenter leur stabilité à l'oxydation sans toutefois obtenir une complète saturation qui dénature le produit. Les catalyseurs oxydes à base de cuivre ont été largement utilisés industriellement depuis qu'ils ont été reconnus comme étant les plus appropriés pour hydrogéner sélectivement les substrats polyinsaturés (1-8).

De nombreux auteurs ont tenté de définir le ou les sites actifs dans les réactions d'hydrogénation. Ils sont en accord sur l'importance du cuivre, mais il existe encore des controverses quant à la nature des espèces actives :

- * Adkins, étudiant l'influence du rapport $\text{CuO}/\text{CuCr}_2\text{O}_4$, attribuait l'activité aux espèces Cu^{2+} (7,8).
- * Okkersee et Coll. (9) utilisant Cu-Mg-SiO_2 dans l'hydrogénation en phase gaz du cyclohexène, indiquent que l'activité est plutôt reliée aux cristallites de cuivre métal.
- * Johansson et Lundin (10) montrent qu'il existe plusieurs domaines d'activité dans l'hydrogénation des huiles de soja et de colza reliés à des états de réduction différents du chromite de cuivre et que le catalyseur idéal consiste en petits cristallites de cuivre métal recouvrant partiellement une couche de cuivre oxydé (11).
- * Teichner a étudié l'effet du support sur le cuivre lors de l'hydrogénation sélective du cyclopentadiène et l'activité a été attribuée aux seuls sites métalliques en interaction avec le support (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO) (12).
- * En ce qui concerne les réactions de transformations du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$, la littérature est très abondante. Le chromite de cuivre ($\text{Cu}/\text{Cr} = 0,5$) a été étudié seul ou associé à d'autres cations (Mg , Mn , Co , Fe , Ni) dans une structure spinelle (13-14). Le cuivre métallique est parfois corrélé à l'activité catalytique (15) et dans certains cas rendu responsable de la désactivation du catalyseur (16). Boreskov attribue cependant l'activité de conversion aux ions Cu^{2+} réductibles en ions Cu^+ en milieu réactionnel (13,14).
- * Dans la synthèse du méthanol, la littérature propose trois hypothèses différentes sur la nature des espèces actives : Cu^+ (17-21), Cu^0 (22-24) et $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+$ (25,27).

- * Au laboratoire, l'activité d'hydrogénation a été corrélée à la présence d'ions Cu^+ en site octaédrique ⁽²⁸⁾.

Dans un domaine très différent, l'hydrotraitement, la réaction d'hydrogénation joue également un rôle prépondérant. Afin d'éliminer les hétéroatomes des coupes pétrolières, des réactions d'hydrodézazotation, d'hydrodémétalation, d'hydrodéoxygénation, de désulfuration... sont étudiées ⁽²⁹⁻³⁷⁾. Des bruts de plus en plus lourds étant fournis aux raffineries ; cette étape indispensable a vu son importance s'accroître au cours de ces dernières années.

Il existe différents modèles sur le fonctionnement des catalyseurs d'hydrorafinage. Dans la plupart des cas, l'accent a été mis sur la structure de la phase active promu par du nickel ou du cobalt, la nature et la charge des cations mis en jeu:

- * Lispch et Schuit proposent un modèle de monocouche ^(38,39).
- * Voorhoeve et Coll., ainsi que Cossee préconisent un modèle d'intercalation et de pseudo-intercalation ⁽⁴⁰⁻⁴²⁾.
- * Delmon a développé un modèle de synergie de contact ⁽⁴³⁻⁴⁵⁾.
- * Topsøe et Coll. modélise la phase active par des sulfures mixtes ^(46,47).

Nous nous sommes intéressés à l'identification des sites actifs en hydrogénation en mettant l'accent sur des paramètres dont l'importance a été souvent remarquée: la présence indispensable d'insaturations de coordination et d'espèces hydrogène réactives du solide.

Dans une première partie, nous avons donc étudié la structure et la composition des catalyseurs. La nécessité d'activation du solide par réduction fait l'unanimité dans la littérature pour l'étude des réactions d'hydrogénation. L'effet du traitement réducteur sur la création d'espèces actives a donc fait l'objet d'intérêts particuliers. La comparaison avec une modélisation de la structure du solide ⁽⁴⁸⁾ permet de définir et localiser les systèmes actifs.

La réaction de molécules modèles a pression atmosphérique et basse température a permis, dans la seconde partie, d'identifier les sites actifs en hydrogénation et isomérisation de diènes. Chaque réaction a pu être reliée à un cation ou un ensemble de cations comportant un nombre défini d'insaturations

de coordination en accord avec le modèle de Siegel ^(49,50) et à la présence d'espèces hydrogène réactives du solide. De plus, lorsque la structure de la phase active était connue, des modélisations de sites actifs ont été proposées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T.L. MOUNTS et H.J. DUTTON, *J.am. Oil. Chem. Soc.* **44**, 67 (1967).
- (2) S. KORITALA, E. SELKE et H.J. DUTTON, *J. am. Oil. Chem. Soc.* **50**, 310 (1973).
- (3) S. KORITALA, R.O. BUTTERFLIED et H.J. DUTTON, *J am. Oil. Chem. Soc.* **50**, 317 (1973).
- (4) S. KORITALA et C.R. SCHOLFIED, *J. am. Oil. Chem. Soc.* **47**, 262 (1970).
- (5) S. KORITALA, *J am. Oil. Chem. Soc.* **47**, 463 (1970).
- (6) S. KORITALA et E. SELKE, *J am. Oil. Chem. Soc.* **48**, 222 (1971).
- (7) H. ADKINS et R. CONNOR, *J am. Chem Soc.* **53**, 1091 (1931).
- (8) R. CONNOR, K. FOLKERS et H. ADKINS, *J. am. Chem.* **54**, 1138 (1932).
- (9) C. OKKERSEE, A. DEJONGHE, J.W.E. COENEN et A. ROZENDAAL, *J am. Oil. Chem. Soc.* **44**, 152 (1967).
- (10) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN, *J. am. Oil. Chem. Soc.* **56** (12), 974 (1979).
- (11) L.E. JOHANSSON et S.T. LUNDIN, *J. am. Oil. Chem.* (12), 987 (1979).
- (12) M.B. TAGHAVI, G. PAJONK et S.J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 285 (1978).
- (13) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV, V.V. POPOVSKII, V.A. CHIGRINA et L.S. EGOROVA *Kinet. Catal.* **12**, 140 (1971).
- (14) G.K. BORESKOV, T.M. YUR'EVA, V.A. CHIGRINA et A.A. DEVYDOV, *Kinet. Catal.* **19**, 915 (1978).
- (15) S.P.S. ANDREW et WYRWAS, *Chemik.* **23**, 35 (1970).
- (16) I.B. PERI, *J. Phys. Chem.* **69**, 220 (1965).
- (17) R.G. HERMANN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BUIKO et T.P. KOBYLINSKI, *J. Catal.* **56**, 407 (1979).
- (18) K. KLIER, *Adv. Catal.* **31**, 243 (1982).
- (19) J.R. MONNIER, M.J. HANRAHAN et G. APAI, *J. Catal.* **92**, 119 (1985).
- (20) T.M. YURIEVA et T.P. MINYUKOYA, *React. Kinet. Catal. Lett.* **29**, 55 (1985).
- (21) R.C. BAETZEOLD, *J. Phys. chem.* **89**, 4150 (1985)
- (22) T.H. FLEISH et R.L. MIEVILLE, *J. Catal.* **90**, 165 (1985).
- (23) S.P.S ANDREW, Plenary Lecture. Post. Congress. Symposium International Congress on Catalysis, Osaka, Japan, 1980.
- (24) J.B. FRIEDRICH, M.S. WAINWRIGHT et D.J. YOUNG, *J. Catal.* **80** 1 (1983).

- (25)Y. OKAMOTO, K. FUKINO, T. IMANAKA et S. TERANISHI, J. Phys. Chem. **87**, 3740 (1983) et **87**, 3747 (1983).
- (26)G.C. CHINCHEN et K.C. WAUGH, J. Catal. **97**, 280 (1986).
- (27)J. CUNNINGHAM, G.H. AL SAYED, J.A. CRONIN, J.L.G. FIERRO, C. HEALY, W. HIRSHWALD, M. ILYAS et J.P. TOBIN, J. Catal. **102**, 160 (1986).
- (28)R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J. P. BONNELLE. Appl. Catal. **16**, 15 (1985).
- (29)P.C.H. MITCHELL, "The Chemistry of some Hydrodesulphurization Catalysts containing Molybdenum", Climax Molybdenum Co, London (1967).
- (30)G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES, AICHE Journal **19**, 417 (1973).
- (31)F.E. MASSOTH, Adv. Catal. **27**, 265 (1978).
- (32)J.R. KATZER et R. SIVASUBRAMANIAN, Catal. Rev. **20**, 155 (1979).
- (33)P. GRANGE, Catal. Rev. **21**, 135 (1980).
- (34)J.F. LEPAGE "Catalyse de Contact", Edit. Technip. Paris (1978).
- (35)B.C. GATES, J.R. KATZER et G.C.A. SCHUIT, "Chemistry of Catalytic Processes", Mc. Graw-Hill, New-York (1979).
- (36)Y.T. SHAH et D.C. CRONAUER, Catal. Rev. **20**, 209 (1979).
- (37)P. RATNASAMY et S. SINASANKER, Catal. Rev. **22** (3), 401 (1980).
- (38)J.M.J.C. LIPSCH et D.C.A. SCHUIT, J. Catal. **15**, 179 (1969).
- (39)G.C.A. SCHUIT et B.C. GATES, AICHE J. **19**, 417 (1973).
- (40)R.J.H. VOORHOEVE et J.C.M. STUIVER, J.Catal. **23**, 228 (1971).
- (41)R.J.H. VOORHOEVE, J. Catal. **23**, 236 (1971) et **23**, 243 (1971).
- (42)A.L. FARRAGHER et P. COSSEE, Proc. 5th Int. Cong. Catal. (J.W. Hightower eds.), 1301 (1972).
- (43)G. HAGENBACH, P. COURTY et B. DELMON, J. Catal. **23**, 295 (1971) et **31**, 264 (1973).
- (44)B. DELMON, 3rd Int. Conf. Chem. Uses of Mo (1979).
- (45)R. PRADA SILVY, P. GRANDE, F. DELANNAY et B. DELMON, 5th Int. Conf. Chem. Uses of Mo, Newcastle (1985).
- (46)H. TOPSOE, B.S. CLAUSEN, R. CANDIA, C. WIREL et S. MORUP, J. Catal. **68**, 433 (1981).
- (47)C. WIREL, R. CANDIA, B.S. CLAUSEN, S. MORUP et H. TOPSOE, J. Catal. **68**, 453 (1981).
- (48)S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE, Appl. Catal. **13**, 127 (1984) et Bull. Soc. Chim. Belg. **93**, 807 (1984).

(49)S. SIEGEL, J. Catal. 30, 139 (1973).

(50)S. SIEGEL, J. OUTLAW et N. GARTI, J. Catal. 52, 102 (1978).

PARTIE 1

STRUCTURE ET COMPOSITION DES CATALYSEURS

PARTIE 1

Chapitre 1

STRUCTURE DES SOLIDES

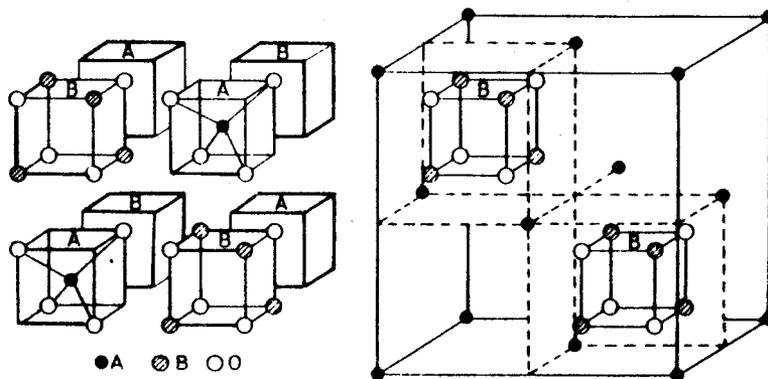


Figure 1-1: Structure spinelle AB_2O_4 ⁽¹⁵⁾.

Tableau 1-1: Distribution ionique des composés CuCr-O à l'état initial

Cu/Cr	Formules brutes	Distributions ioniques
0,5	$Cu_{0,96}Cr_{1,92}O_4$	$Cu^{2+}_{0,81}Cr^{3+}_{0,19}[Cu^{2+}_{0,15}Cr^{3+}_{1,63}Cr^{6+}_{0,10}\square_{0,12}]O_4^{2-}$
1	$Cu_{1,32}Cr_{1,32}O_4$	$Cu^{2+}_{0,74}Cr^{3+}_{0,26}[Cu^{2+}_{0,58}Cr^{3+}_{0,59}Cr^{6+}_{0,47}\square_{0,36}]O_4^{2-}$
0,5*	$CuCr_2O_4$	$Cu^{2+}_{0,90}Cr^{3+}_{0,10}[Cu^{2+}_{0,10}Cr^{3+}_{1,90}]O_4^{2-}$

N.B. les ions entre crochets sont en site octaédrique.

* solide décomposé à 773K au lieu de 650K.

1. PRECURSEURS

1.1. Composés spinelles Cu-Cr-O et Cu-Al-O

En dehors de leur capacité d'hydrogénation sélective, les composés spinelles CuCr-O appelés très souvent "chromite de cuivre" ont fait l'objet d'études en catalyse d'oxydation pour la combustion de CO et d'hydrocarbures tels C₂H₄ ou C₃H₈ (1-5), dans le cadre de la conversion de CO (6-12) et pour la synthèse du méthanol (13,14).

1.1.1. Structure spinelle (15)

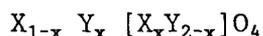
Les spinelles constituent une classe importante de composés ayant la même structure cristalline tels que CuCr₂O₄, CO₃O₄, NiAl₂O₄ ou encore γAl₂O₃. Ils doivent leur nom à l'espèce minérale naturelle MgAl₂O₄ qui cristallise dans le système cubique. La formule générale est AB₂X₄, la maille élémentaire contient 32 ions oxygènes arrangés de manière cubique compacte et correspond à la formule A₈B₁₆O₃₂.

La structure spinelle peut être normale, inverse ou comportant des défauts.

Lorsque la structure spinelle est normale (MgAl₂O₄), les 8 ions A occupent les sites tétraédriques dans une matrice cubique face centrée, alors que les 16 ions B occupent les sites octaédriques (figure 1-1).

La structure spinelle est inverse lorsque la moitié des ions B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié, ainsi que la totalité des ions A occupent les sites octaédriques.

Souvent la structure n'est ni normale, ni inverse et dans le cas des oxydes, la formule suivante résume toutes les dispositions possibles :



où les ions occupant les sites octaédriques sont, mis entre crochets, précédés des ions occupant les sites tétraédriques. Le paramètre x définissant le taux d'inversion :

- si x = 0 le spinelle est direct ou normal
- si x = 1 le spinelle est inverse
- si 0 < x < 1 le spinelle est mixte

La tendance des spinelles à donner des structures inverses dépend de 5 facteurs :

- les rayons ioniques
- l'énergie électrostatique des réseaux (énergie de Madelung)

- la stabilisation des ions par le champ cristallin
- les effets de polarisation des liaisons
- le traitement thermique

Navrotsky et Kleppa ^(16,17) ont représenté les énergies préférentielles de coordination concernant quelques cations métalliques les plus courants (figure 1-2).

Pour les cations qui interviendront dans cette étude, il apparaît que, dans de nombreux solides, les ions Cr^{3+} ont une affinité à se placer en sites octaédriques alors que les ions Cu^{2+} et Al^{3+} ont la même tendance à se placer en site tétraédrique ou octaédrique.

Il est également important de noter que certains composés spinelles, tout en restant stoechiométriques comportent des défauts avec des matrices incomplètes ceci lorsque des sites cationiques sont inoccupés. Par exemple $\text{Zn}_2\text{Ge}_3 \square \text{O}_8$ (\square : lacune) ou $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ possèdent des lacunes cationiques en sites octaédriques. La présence de ces lacunes explique la capacité du composé $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ à former de larges gammes de solutions solides.

Les composés spinelles que nous avons étudiés sont des oxydes mixtes de cuivre et de chrome de rapport variable et un aluminate cuivrique.

1.1.2. Composés CuCr-O ⁽¹⁸⁻²⁰⁾

Les solides de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$ et $1,4$ présentent une structure spinelle cubique particulière ⁽¹⁸⁾. Le composé de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 0,5$ (CuCr-0.5) présente une structure spinelle quadratique proche de celle du chromite de cuivre pur CuCr_2O_4 ⁽¹⁹⁾. La structure observée en diffraction X des composés de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 0,5$ décomposés à plus hautes températures (773K : CuCr-0.5^* et 973K : CuCr-0.5^{**}) est celle du spinelle quadratique stoechiométrique CuCr_2O_4 .

Les distributions ioniques de ces solides, déterminées à partir des résultats de gravimétrie, spectroscopie S.P.X., R.M.N. large bande, infra-rouge, diffraction X et réflectance diffuse sont présentées dans le tableau 1-1 ⁽²⁰⁾.

On remarque :

- la présence d'ions Cr^{3+} en sites tétraédriques
- la présence d'ions Cu^{2+} en environnement octaédrique dont la concentration décroît lorsque le rapport Cu/Cr décroît et/ou la température de calcination augmente
- la localisation des ions Cr^{6+} en site octaédrique
- l'existence de lacunes cationiques en position octaédrique.

1.1.3. Composé CuAl-O (21,22)

L'aluminate cuivrique CuAl_2O_4 possède une structure spinelle cubique vérifiée par diffraction X (tableau 1-2).

La distribution des espèces cuivriques dans les sites tétraédriques (67% Cu_A^{2+}) et octaédriques (33% Cu_B^{2+}) a été obtenue par S.P.X. (21). Ces valeurs correspondent aux répartitions généralement admises dans l'aluminate cuivrique (60% Cu_A^{2+} et 40% Cu_B^{2+}) (22).

La stoechiométrie du solide ($\text{Cu}/\text{Al} = 0,5$) et l'homogénéité entre "la surface et le volume" ont également été vérifiées par la même méthode (S.P.X.).

1.2. Composés à base de cuivre de structure différente

Les catalyseurs industriels utilisés pour la transformation de $\text{CO} + \text{H}_2$ dans la synthèse du méthanol sont souvent des oxydes mixtes "Cu-Zn-Al" ou "Cu-Zn-Cr".

1.2.1. Composés CuZn-O (23)

Pour un même rapport Cu/Zn, suivant que les précurseurs ont été calcinés sous air ou sous azote à la même température, des aires spécifiques différentes sont obtenues alors que le spectre de diffraction X reste le même (tableau 1-3).

Lorsque la température de calcination est modifiée, la structure ainsi que l'aire spécifique varient.

On remarque l'absence de CuO dans le composé 30-70 obtenu à 623K sous N_2 ou sous Air. Ceci peut être dû à différents phénomènes :

- CuO existe sous forme amorphe ou en très petits cristallites non détectables par X.R.D..

- Les ions cuivre sont incorporés dans la matrice ZnO sous forme de solution solide. Ceci est possible étant donné qu'un hydroxycarbonate mixte est formé durant la coprécipitation.

1.2.2. Chromite cuivreux CuCrO_2

Le chromite cuivreux cristallise dans le système rhomboédrique et est isomorphe de CuFeO_2 (24) appelé aussi structure "Delafossite" (tableau 1-4).

L'ion Cu^+ se trouve dans un environnement cubique très déformé et deux distances Cu-O sont observées : 2,05 et 3,98 Å. Un arrangement linéaire des anions autour de l'ion Cu^+ peut être considéré comparable à l'environnement de l'ion cuivreux dans l'oxyde Cu_2O (schéma 1-1).

Tableau 1-2: Aluminate cuivrique

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

Tableau 1-4: CuCrO_2

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

m: moyen; f: faible; F: fort; TF: très fort.

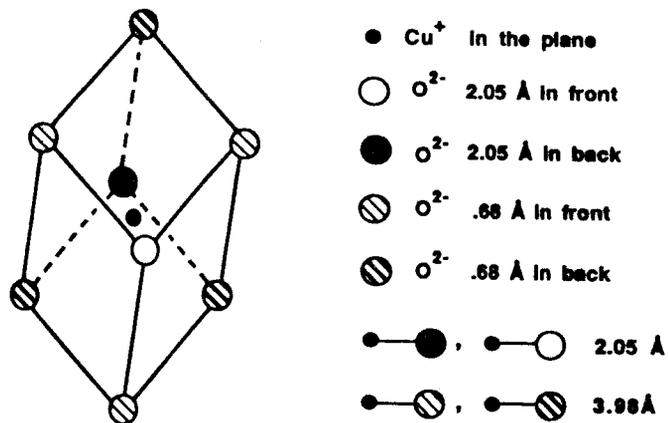


Schéma 1-1: Environnement du cation Cu dans le chromite cuivreux.

Tableau 1-3: Oxydes CuZn-O formés par calcination.

Composé	Traitement	Structure	A. S. m ² .g ⁻¹
30-70	N ₂ 623K	ZnO	39,0
30-70	AIR 623K	ZnO	27,6
70-30	N ₂ 623K	CuO(F) + ZnO(m) + Cu ₂ O(tf)	

F:fort; m: moyen; tf: très faible

1.3. Composés lamellaires MoS₂

Les dichalcogénures de métaux de transition (MoS₂, WS₂) sont des composés lamellaires, semi-conducteurs.

La phase MoS₂ possède une structure en feuillets dans laquelle les atomes de soufre constituent le plan de base ⁽²⁵⁾. L'ion molybdène se trouve lié à six ions soufre formant une bipyramide trigonale.

La coupe suivant l'axe c d'un feuillet MoS₂, c'est-à-dire perpendiculairement au plan de base, expose les atomes de molybdène du plan de bord présentant des insaturations de coordination ⁽²⁶⁾. Ces atomes de métal sont notés ¹M, ²M, ³M où le chiffre en exposant représente le degré d'insaturation, c'est-à-dire le nombre de lacunes anioniques associées à chaque ion molybdène.

1.3.1. Modélisation structurale du feuillet MoS₂ ⁽²⁷⁾

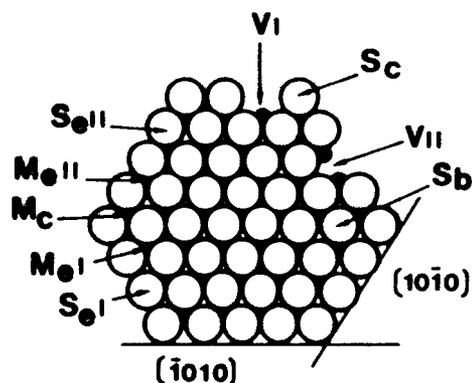
La structure de la phase active des catalyseurs d'hydrotraitement MoS₂/γAl₂O₃ a été modélisée sous la forme de feuillets de sulfure de molybdène de forme et de taille identique, dispersés à la surface de l'alumine.

Pour un feuillet MoS₂ donné, on peut identifier différentes localisations possibles des ions Mo : M_x suivant leur appartenance au plan de base (x = b), aux bords ("edge" x = e) ou aux coins ("corner" x = c) des feuillets. Le schéma 1-2 représente un feuillet hexagonal régulier de 37 ions Mo.

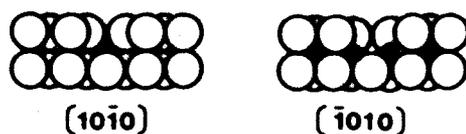
On peut distinguer les différents types d'ions soufre (S_x) : ceux appartenant au plan de base (0001) S_b sont liés à 3 ions molybdène, les S de bord (Se) sont soit des ions soufre terminaux Se(I) dans le plan (10 $\bar{1}$ 0), soit pontés Se(II) dans le plan ($\bar{1}$ 010). Les ions soufre de coins sont toujours terminaux Sc(I).

1.3.2. Variation de la taille des cristallites MoS₂

Supportés sur alumine, les feuillets de MoS₂ sont dispersés et croissent en taille avec l'augmentation de la teneur en métal. Une modélisation de ce phénomène ⁽²⁷⁾ (ainsi qu'un calcul de stabilité des feuillets ⁽²⁸⁾) a été proposée. La modélisation permet de dénombrer pour une forme de cristallite donnée, les différents paramètres M, S, Se, Se(I), Se(II)... en fonction de la taille des cristallites.



Vue de dessus: plan de base



Vue de côté: plan de bord

Schéma 1-2: Modélisation d'un feuillet de MoS₂ formé de 37 atomes de molybdène.

Tableau 1-5: Distribution ionique des composés CuCr-O à l'état réduit.

Cu/Cr	Distributions ioniques
0,5	$0,52\text{Cu}^{\circ} + (\text{Cu}_A^{2+})_{0,29}(\text{Cu}_B^{+})_{0,15}\text{Cr}^{3+}_{1,92}\text{O}^{2-}_{2,79}(\text{OH}^{-})_{0,9}$
1	$0,59\text{Cu}^{\circ} + (\text{Cu}_A^{2+})_{0,15}(\text{Cu}_B^{2+})_{0,31}(\text{Cu}_B^{+})_{0,27}\text{Cr}^{3+}_{1,32}\text{O}^{2-}_{1,97}(\text{OH}^{-})_{1,20}$
0,5*	$0,35\text{Cu}^{\circ} + (\text{Cu}_A^{2+})_{0,55}(\text{Cu}_B^{+})_{0,10}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}^{2-}_{3,28}(\text{OH}^{-})_{0,72}$

A: en site tétraédrique

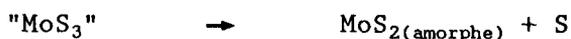
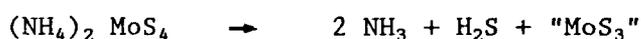
B: en site octaédrique

Il faut cependant remarquer qu'un phénomène d'empilement des feuillets existe, mais qu'il perturbe peu les résultats sur les teneurs généralement employées. Un empilement moyen de 1,5 feuillets est en effet observé ^(29,30) par microscopie électronique pour des catalyseurs comportant des teneurs en poids de MoO₃ de l'ordre de 14%.

1.3.3. MoS₂ massique

MoS₂ massique est également constitué de feuillets de MoS₂, mais de taille plus grande et avec un empilement important étant donné qu'il n'y a pas de support ⁽³¹⁻³³⁾.

MoS₂ massique obtenu par décomposition thermique du tétrathiomolybdate d'ammonium passe par la formation d'un composé amorphe MoS₃ suivant la réaction ^(34,35) :



Le solide MoS₂ possède une structure "chiffon" ⁽³²⁾ appelée ainsi car les feuillets de MoS₂ de grande dimension sont très flexibles.

Les feuillets sont plus ou moins empilés suivant les conditions de préparation (température, vitesse de montée en température, temps de traitement....).

Quels que soient les précurseurs oxydes ou sulfures, pour être actif en hydrogénation, les solides doivent subir une activation par réduction. Le traitement sous hydrogène est effectué à température variable dépendante du solide et de la réaction à effectuer.

2. CARACTERISATION DES COMPOSES REDUITS SOUS HYDROGENE

La température de réduction choisie est adaptée à une activité catalytique d'hydrogénation de diènes maximale, sauf pour les catalyseurs CuZn-O dont la formulation correspond à une activité optimale dans la synthèse du méthanol ^(36,37).

2.1. Composés spinelles

2.1.1. Composés CuCr-O ^(38,39)

Le degré de réduction des solides est le même pour des températures de réduction sous hydrogène comprises entre 393K et 483K. Pour des températures de traitement supérieures, la structure est détruite.

Les groupements formulaires obtenus d'après les résultats S.P.X., I.R. et de réflectance sont résumés dans le tableau 1-5.

Le cuivre existe sous quatre formes : Cu° , Cu^+ , Cu^{2+}_A (en site tétraédrique), Cu^{2+}_B (en site octaédrique) ⁽³⁸⁾.

On remarque par rapport aux précurseurs oxydes :

- une partie des ions Cu^{2+}_A est réduite en Cu°
- une partie des ions Cu^{2+}_B est réduite en ions Cu^+
- les ions Cr^{6+} sont transformés en ions Cr^{3+}
- la majeure partie des ions Cr^{3+}_A a migré en sites octaédriques
- la création de groupements hydroxyles fortement liés aux ions chrome qui stabilisent la structure ⁽³⁹⁾ avec, en parallèle, la formation d'espèces hydrogène du solide particulière (notée H^* , différente des groupements OH) mise en évidence par R.M.N. ⁽⁴⁰⁾.

La migration d'une partie des ions Cu^{2+}_A qui passent à l'état Cu° et de la plupart des ions Cr^{3+}_A qui migrent en Cr^{3+}_B modifie sensiblement la répartition des lacunes.

On forme par conséquent des lacunes cationiques et du fait de la perte d'ions O^{2-} , sous forme d'eau, des lacunes anioniques. L'aire spécifique s'en trouve fortement augmentée.

La particularité de ces solides est l'équilibre facile qui existe dans la phase spinelle entre ions Cu^{2+}_B et Cu^+ dont la teneur est maximale pour le solide de rapport $\text{Cu}/\text{Cr} = 1$.

L'augmentation de la température de calcination conduit à une diminution de l'effet d'inversion du spinelle, ce qui est obtenu sur les échantillons CuCr-0.5 et CuCr-0.5* (tableau 1-5) qui sont mieux cristallisés donc moins lacunaires.

Finallement, les catalyseurs réduits sont biphasiques, constitués de cuivre métallique supporté sur un composé cristallisé de structure spinelle lacunaire de symétrie cubique stabilisée par des ions OH^- .

Il en résulte que la densité des ions Cu^+ en environnement octaédrique (Cu_B^+) apparaît comme directement liée à l'inversion partielle du précurseur spinelle oxyde. Ce qui est particulièrement vrai pour le catalyseur de rapport $\text{Cu/Cr} = 1$.

2.1.2. Composé CuAl-O

L'étude de la réduction de ce solide sous hydrogène montre que celle-ci commence vers 483K avec apparition de cuivre métallique (figure 1-3). Jusque 573K, la structure globale de la phase oxyde est conservée et l'existence d'ions Cu^+ en sites octaédriques, Cu_B^+ a été montré par S.P.X. ⁽²¹⁾. A 623K, la réduction de la phase spinelle conduit à la formation de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et de cuivre métallique (tableau 1-6).

Il est important de noter que la température de calcination très élevée (1073K) et la présence d'ions aluminium en sites tétraédriques diminuent fortement la création de lacunes. On constate d'ailleurs, en thermogravimétrie, que la perte de masse sous hydrogène reste faible à 573K et par conséquent la création de lacunes anioniques est peu importante.

2.1.3. Modélisation structurale ⁽⁴¹⁾

J.P. Beaufils et Y. Barbaux ont montré par diffraction de neutron différentielle de surface ^(42,43) que les plans (111) et (110) de Co_3O_4 et les plans (110) et (100) de MgAl_2O_4 et $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ sont les plus probables en surface pour des spinelles de grande aire spécifique (40 à 70 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

L'analyse de l'arrangement des cations dans ces différents plans semble donc primordiale, en particulier pour ceux qui se trouvent en coordination octaédrique.

* Plan (110)

Dans le plan (110), des chaînes linéaires sont reliées à des cations en site octaédrique localisés dans ce plan et à des cations en site octaédrique localisés dans la sous-couche inférieure (schéma 1-3).

L'arrangement minimum décrivant l'environnement d'un cation en site octaédrique est délimité par la ligne en pointillés dans le schéma 1-3.

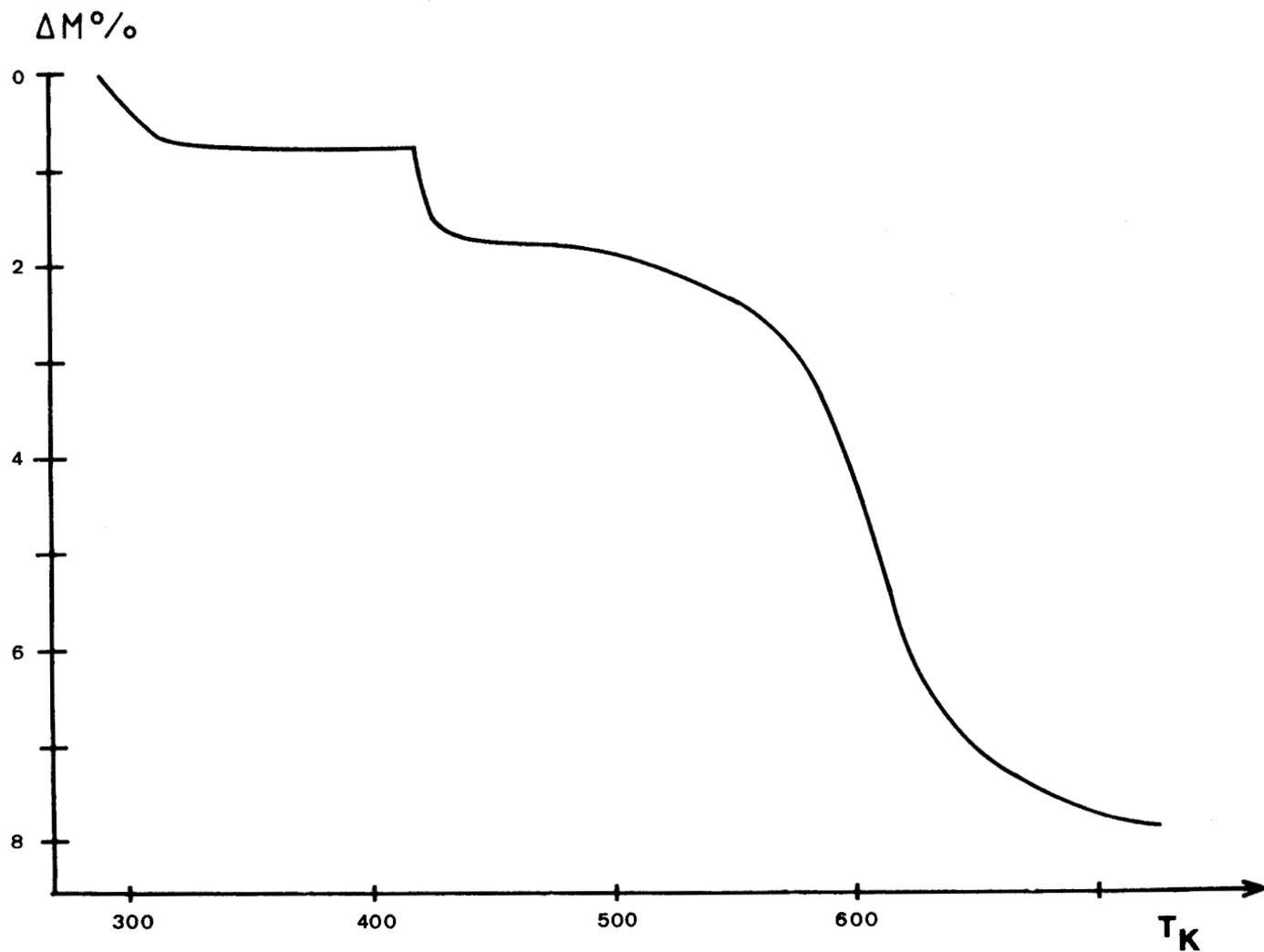


Figure 1-3: Thermogramme sous hydrogène de CuAl-0.5

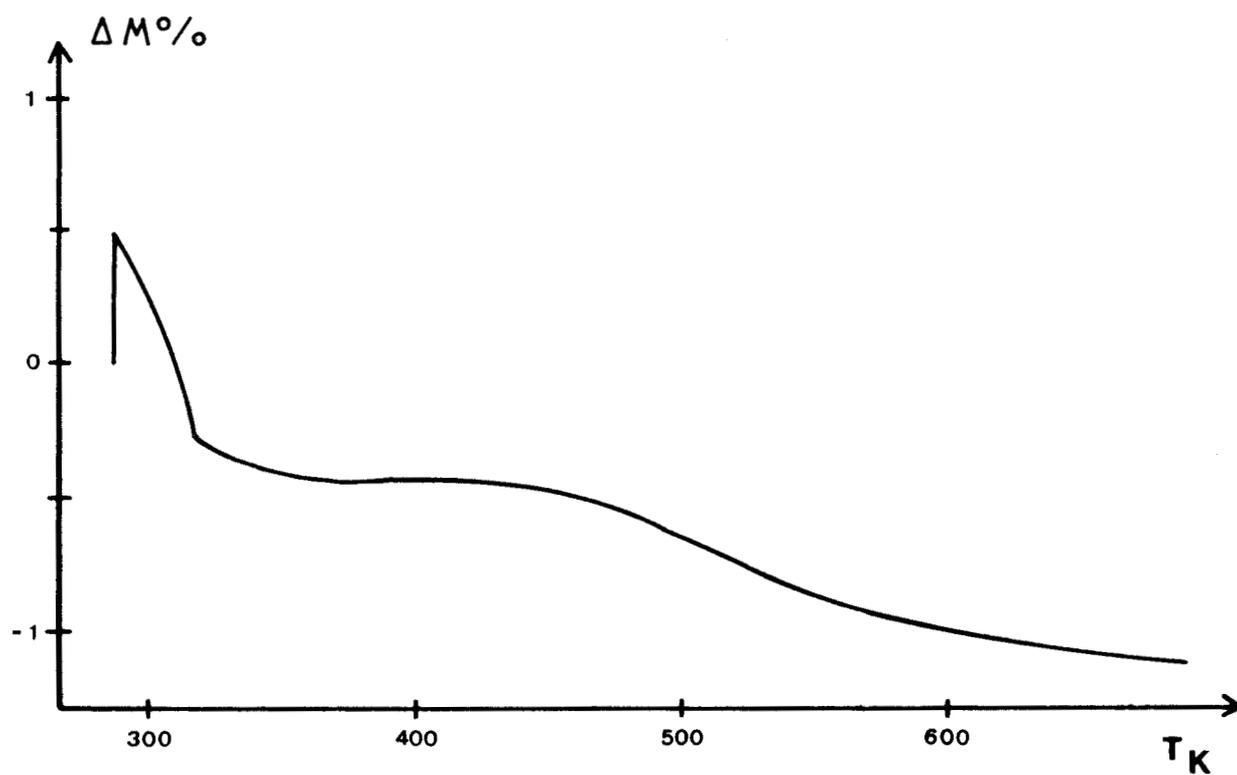


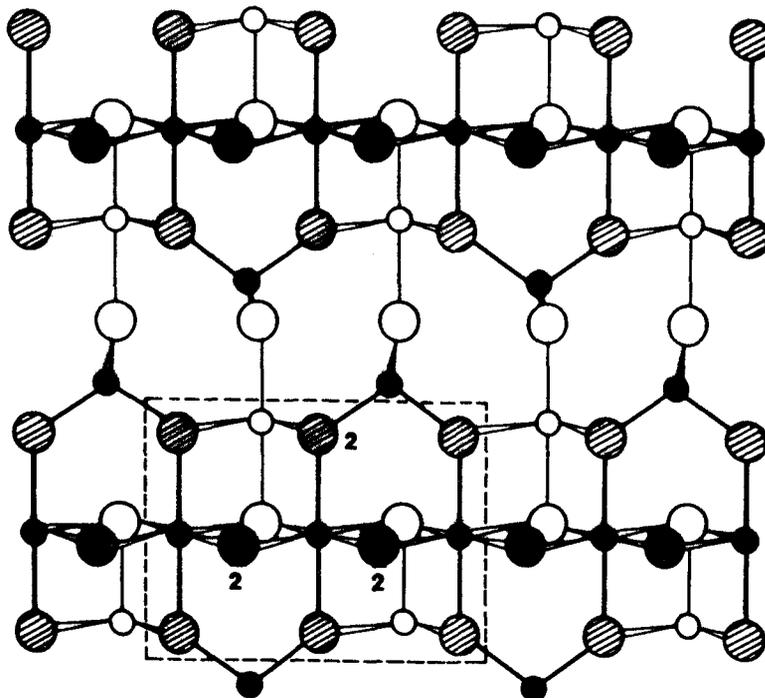
Figure 1-4: Thermogramme sous hydrogène de CuCrO₂

Tableau 1-6: Aluminate cuivrique réduit sous hydrogène

Température de réduction			Spinnelle cubique*	Al ₂ O ₃ ASTM	Cu ASTM
523K	573K	623K			
2,86 TF	2,86 TF	2,79 f	-	2,80 (20)	
2,41 TF	2,41 TF		-		
		2,38 m		2,39 (80)	
2,08 f	2,08 f	2,08 TF			2,088 (100)
2,01 F	2,01 F		-		
		1,97 m		1,977 (100)	
		1,81 F			1,808 (46)
1,65 F	1,65 F		-		
		1,61 tf			
		1,52 f		1,52 (30)	
1,55 TF	1,55 TF		-		
1,43 TF	1,43 TF		-		
		1,396 F		1,395 (100)	
1,28 m	1,28 m		-		
		1,276 m			1,278 (20)
1,23 F	1,23 F		-		
1,22 tf	1,22 tf		-		
1,17 f	1,17 f		-		
		1,14 m		1,14 (20)	
1,08 m	1,08 m		-		
1,05 TF	1,05 TF		-		
		1,04 tf			1,04 (5)
1,01 m	1,01 m		-		
0,95 f	0,95 f		-		
0,93 F	0,93 F		-		
0,90 m	0,90 m				
0,88 f	0,88 f	0,88 tf		0,884	
0,86 tf	0,86 tf				
0,85 F	0,85 F	0,85 tf	-		
		0,83 m			0,829 (9)
0,82 TF	0,82 TF		-		
		0,81 m		0,806	0,808 (8)

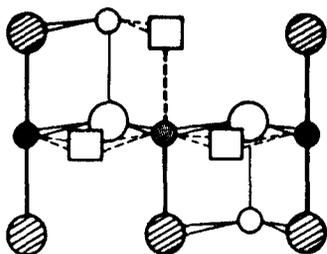
* Structure proche de celle de CuAl₂O₄ (Tab. 1-2)

Schéma 1-3: Plan (110) - Environnement des cations en site octaédrique



Cation: ○ noir: dans le plan
 blanc: dans la sous couche inférieure
 Anion: ○ hachuré: dans le plan
 blanc: dans la sous couche inférieure
 gris: dans la sous couche supérieure

Schéma 1-4: Structure des sites α



Cation : ○ en site octaédrique
 noir: M^{3+} ou Cu dans le plan
 gris: Cu^+ dans le plan
 blanc: M^{3+} ou Cu dans la sous couche inférieure
 Anion: ○ hachuré: dans le plan
 blanc: dans la sous couche inférieure
 Lacune □

De plus, il apparaît que les 4 atomes d'oxygène qui peuvent être éliminés pour former des lacunes anioniques sont portés entre l'atome central et un autre cation en site octaédrique situé dans le plan ou dans la sous-couche inférieure. Les lacunes anioniques qui peuvent être créées sont présentées sur le schéma 1-4.

* Plan (100)

Dans ce plan (100) des chaînes similaires de cations en site octaédrique sont observées mais auxquelles sont liés des cations en site tétraédrique et octaédrique localisés dans la sous-couche inférieure. Comme pour le plan (110), un arrangement linéaire de 3 cations peut être considéré et cet ensemble a été délimité par la ligne en pointillés dans le schéma 1-5.

Ainsi, on constate que 5 ions oxygène peuvent être éliminés pour former des lacunes anioniques en surface. L'un de ces ions oxygène, localisé dans la couche supérieure, n'est lié qu'à un seul cation et sera sans doute facilement éliminé du fait de sa stabilité plus faible. Parmi les 4 ions oxygène restants, deux d'entre eux sont pontés entre l'atome central et un autre cation en site octaédrique, tandis que les deux autres sont liés à 3 cations : l'atome central et 2 cations en site octaédrique. Les lacunes anioniques pouvant exister sont présentées sur le schéma 1-6.

* Plan (111)

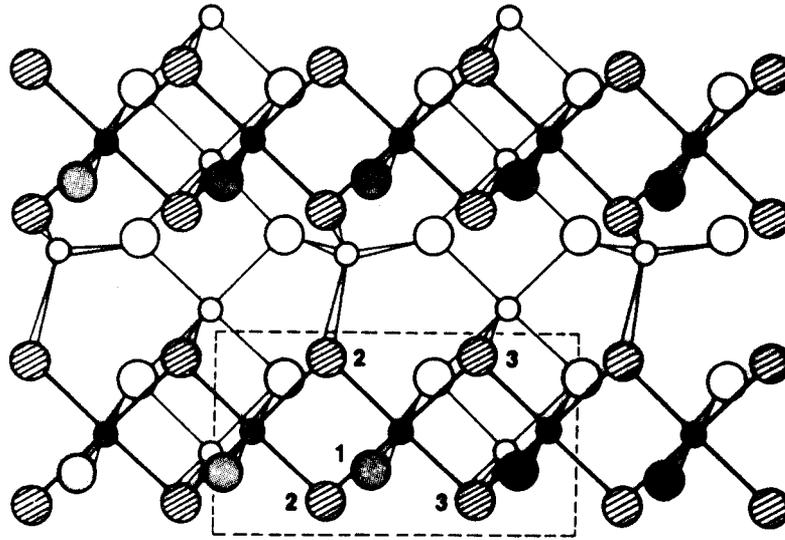
Dans le plan (111), un arrangement tridimensionnel de cations en site octaédrique est observé (schéma 1-7). Tous les oxygènes qui forment un assemblage compact, localisés dans la sous-couche supérieure, sont pontés avec 2 ou 3 cations. La création de lacunes anioniques peut donner la configuration présentée sur le schéma 1-8 avec plus ou moins de lacunes en présence.

2.2. Autres composés à base de cuivre

2.2.1. Chromite cuivreux CuCrO_2

La thermogravimétrie sous hydrogène du chromite cuivreux montre que la réduction avec formation de cuivre métal commence vers 493K (figure 1-4).

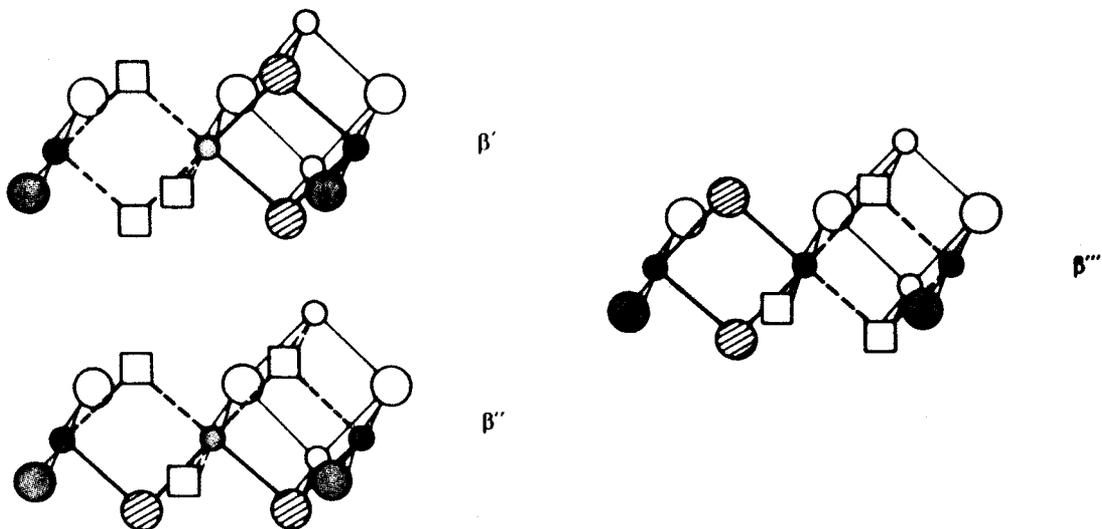
Schéma 1-5: Plan (100) - Environnement des cations en site octaédrique



Cation: ○ noir: dans le plan
 blanc: dans la sous couche inférieure

Anion: ○ hachuré: dans le plan
 blanc: dans la sous couche inférieure
 gris: dans la sous couche supérieure

Schéma 1-6: Structure des sites β

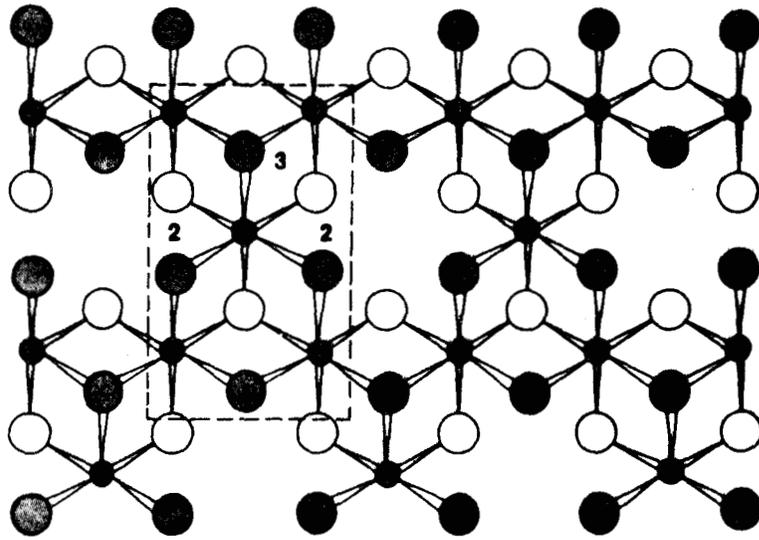


Cation: ○ noir: M^{3+} ou Cu dans le plan
 gris: Cu^+ dans le plan
 blanc: M^{3+} ou Cu dans la sous couche inférieure

Anion: ○ gris: dans la sous couche supérieure
 hachuré: dans le plan
 blanc: dans la sous couche inférieure

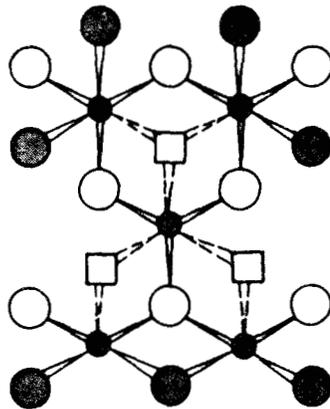
Lacune □

Schéma 1-7: Plan (111) - Environnement des cations en site octaédrique



Cation: ○ noir: dans le plan
 Anion: ○ gris: dans la sous couche supérieure
 blanc: dans la sous couche inférieure

Schéma 1-8: Structure des sites γ



Cation: ○ En site octaédrique
 noir: M^{3+} ou Cu dans le plan
 gris: Cu^+ dans le plan
 Anion: ○ gris: dans la sous couche supérieure
 blanc: dans la sous couche inférieure
 Lacune □

2.2.2. Composés CuZn-O ⁽²³⁾

Les échantillons sont traités sous hydrogène à 433K et 523K. Le cuivre métallique est présent en larges quantités dans l'échantillon 70-30 et, faiblement discernable par diffraction X dans les échantillons 30-70 (tableau 1-7).

D'après l'ensemble des résultats de diffraction X obtenus par G. Wrobel à différentes étapes de la préparation des catalyseurs, il semble que la présence de CuO libre dans les oxydes conduisant à la formation de Cu métal durant la réduction dépend fortement de la quantité d'hydroxynitrate de cuivre dans les précurseurs.

Les aires spécifiques varient légèrement après réduction à 433K et de manière plus importante après réduction à plus haute température (tableau 1-7). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Klier ^(36,37).

2.3. Composés lamellaires MoS₂

2.3.1. Evolution du rapport S/Mo.

La simplicité de la structure du feuillet MoS₂ et le fait qu'elle soit parfaitement définie et modélisée ⁽²⁷⁾ permettent une étude approfondie de l'importance des lacunes anioniques dans la définition du site actif. Les lacunes sont générées lors de la réduction sous hydrogène à différentes températures et dosées par la quantité d'H₂S désorbé.

De plus, la structure du feuillet MoS₂ reste stable sur une large plage de températures, surtout en ce qui concerne le catalyseur supporté sur alumine. Ceci permet l'étude de l'évolution du nombre de lacunes anioniques avec la température de réduction sous hydrogène.

La variation du rapport S/Mo avec la réduction a été étudiée sur deux exemples particuliers : MoS₂/γAl₂O₃ dont la teneur (14% poids MoO₃) est proche de celle des catalyseurs industriels et MoS₂ massique.

2.3.1.1. MoS₂/γAl₂O₃ ^(44,45)

L'évolution du rapport S/Mo de MoS₂/γAl₂O₃ en fonction de la température de réduction sous hydrogène est présentée sur la figure 1-5. Trois domaines de températures peuvent être distingués.

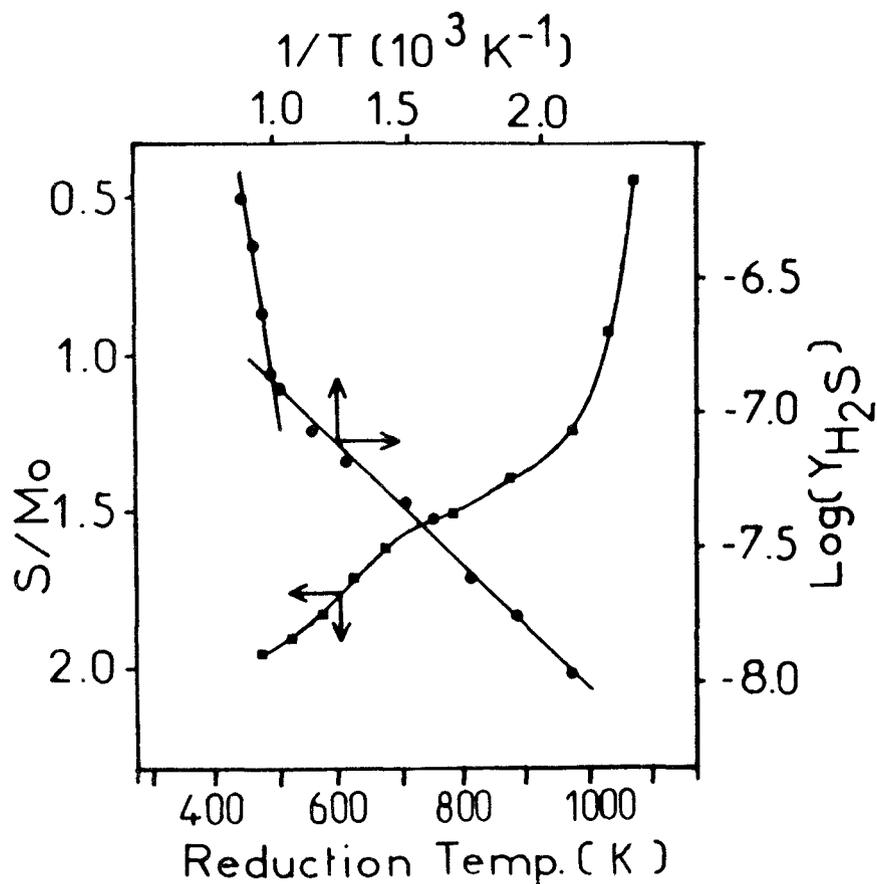


Figure 1-5: Evolution du rapport S/Mo du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température de réduction.

Tableau 1-7: Catalyseurs CuZn-O⁽¹⁰⁾

Catalyseur	$T_R = 433\text{K}$		$T_R = 523\text{K}$	
	Structure	A.S. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Structure	A.S. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
30-70 N_2	ZnO	41,2	ZnO(F)+Cu(tf)	49,8
30-70 Air	ZnO	27,7	ZnO(F)+Cu(tf)	40,8
70-30 N_2	ZnO(m)+Cu ₂ O(F) +Cu(F)	7,1	ZnO(m)+Cu ₂ O(F) +Cu(F)	7,4

f: faible; tf: très faible; m: moyen; F: fort

Pour des températures inférieures à 473K, on observe le dégagement d'une quantité importante d'H₂S ($3,5 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹). La moitié de cette quantité ($1,8 \cdot 10^{-4}$ mol.g⁻¹) peut être désorbée par simple purge sous argon. Pour des températures comprises entre 473K et 973K, les quantités d'H₂S dégagées varient de 0,5 à $1,5 \cdot 10^{-4}$.mol.g⁻¹. Une augmentation importante de dégagement de soufre est observée pour des températures supérieures à 1073K.

L'échantillon totalement sulfuré possède une stoechiométrie S/Mo = 2,36 et, lorsqu'il est traité sous argon à 473K, le rapport S/Mo = 2,16.

Il est important de remarquer que le support alumine présente également une évolution lors du traitement réducteur sous H₂. La thermogravimétrie de l'alumine non sulfurée est présentée sur la figure 1-6. Pour des traitements à des températures supérieures à 593K, une rupture de pente est observée. Par conséquent, le traitement sous H₂ de l'alumine provoque aussi la création de lacunes anioniques par la perte d'eau.

2.3.1.2. MoS₂ massique ⁽⁴⁶⁾

MoS₂* massique obtenu par décomposition du tétrathiomolybdate d'ammonium n'est pas stable lors des traitements réducteurs sous hydrogène. En effet, une chute importante de l'aire spécifique est observée pour une température de réduction de 673K (figure 1-7, ligne en pointillés). Ceci étant, pour éliminer ce paramètre, nous avons étudié un solide (noté MoS₂) avec une aire spécifique stabilisée (figure 1-7 ligne continue). Il s'agit du sulfure de molybdène précédent, réduit à 773K sous hydrogène 14 heures et sulfuré à 673K pendant 4 heures, son aire spécifique est alors de 7 m².g⁻¹

L'évolution du rapport S/Mo avec la température de réduction (figure 1-7, échelle gauche) présente, comme dans le cas du catalyseur supporté, différents domaines de températures.

Le solide sulfuré possède une stoechiométrie S/Mo = 2,05. Lorsque l'échantillon est traité sous hydrogène, le rapport S/Mo reste stable à 2,01 jusqu'à une température de réduction de 573K, puis évolue de manière presque linéaire entre 573K et 873K. La variation en stoechiométrie S/Mo est fortement accentuée pour des températures de réduction supérieures.

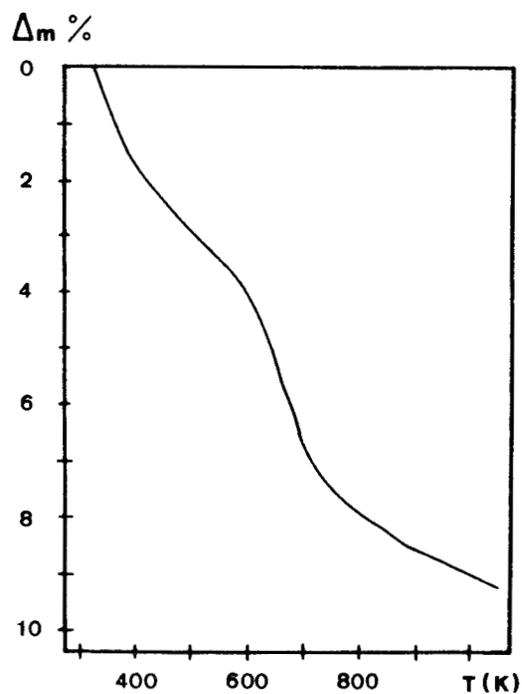


Figure 1-6: Thermogramme sous hydrogène de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

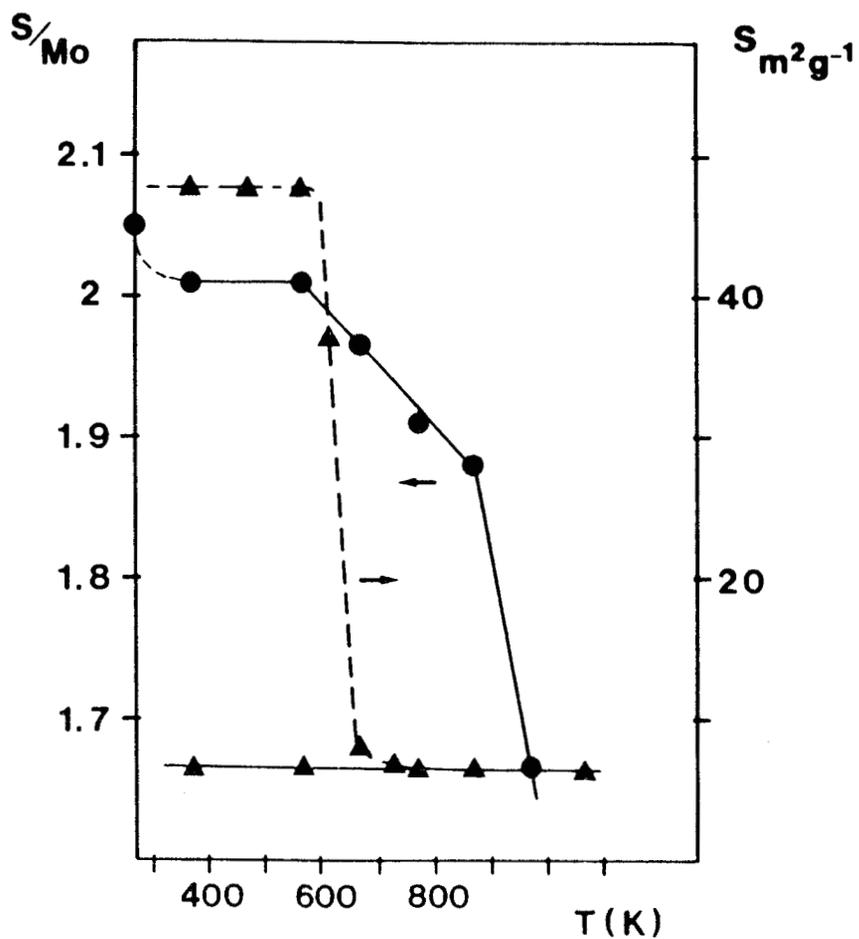


Figure 1-7: Evolutions du rapport S/Mo et de l'aire spécifique en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS_2 massif (--- MoS_2^* d'aire spécifique initiale $47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, — MoS_2 d'aire spécifique $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

2.3.2. Localisation des lacunes anioniques

Les différents domaines de variation du rapport S/Mo correspondent au départ de différents types de Soufre. La modélisation structurale du feuillet MoS₂ précédemment rappelée a permis l'identification de 3 types de soufre différents S_I, S_{II} et S_{III}.

2.3.2.1. MoS₂/γAl₂O₃ ^(44,45)

Le rapport atomique S/Mo d'un feuillet de MoS₂ peut être aisément déterminé par le calcul. Pour MoS₂/γAl₂O₃ (14% poids MoO₃), les résultats expérimentaux peuvent être comparés aux résultats théoriques obtenus avec un feuillet modèle constitué de 61 ions Mo formant un hexagone régulier (tableau 1-8). Lorsqu'il est saturé, ce feuillet contient 150 ions soufre, ce qui correspond à un rapport S/Mo = 2,46. La perte des 30 soufres de type Se (I) conduit à un rapport S/Mo = 1,97 et le départ des 54 soufres périphériques Se(I) + Se(II) donne une stoechiométrie S/Mo = 1,57. Les valeurs expérimentales obtenues après sulfuration et réduction à 493K et 973K sont comparées à ces valeurs théoriques.

2.3.2.2. MoS₂ massique ⁽⁴⁶⁾

Dans le cas du sulfure massique, des tailles de cristallites nettement plus grandes sont attendues avec de plus une distribution de tailles importante ⁽³²⁾

Etant donné que plus les tailles sont grandes et plus la variation en S/Mo est faible, de grandes incertitudes sont envisageables. Néanmoins, il est tout de même intéressant de comparer les valeurs expérimentales à des valeurs théoriques limites présentées dans le tableau 1-9.

Deux tailles de cristallites constitués de feuillets hexagonaux réguliers sont considérés : n = 4681 ions Mo (n = 40) et M = 919 ions Mo (n = 18).

Le choix de ces valeurs est justifié par le fait qu'elles encadrent les valeurs expérimentales.

Lorsque le solide est sulfuré sous H₂/H₂S, le rapport S/Mo prend la valeur 2,05. Cette valeur est comparée aux valeurs théoriques obtenues lorsque l'on considère des feuillets saturés dans les deux cas de taille de cristallites S/Mo = 2,05 (n = 4681) et S/Mo = 2,11 (n = 919) et ensuite, lorsque la perte de la totalité des soufres périphériques Se(I) + Se(II) est comptabilisée : S/Mo = 1,95 (n = 4681) et S/Mo = 1,89 (n = 919).

TABLEAU 1-8: $\text{MoS}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% pds Mo)

RAPPORT S/Mo DU FEUILLET MoS_2	FEUILLET SATURE	PLAN DE BORD (10 $\bar{1}$ 0) INSATURE	PLANS DE BORD (10 $\bar{1}$ 0)+(1 $\bar{1}$ 010) INSATURES
MESURE	2,39 ^a	1,96 ^b	1,30 ^c
CALCULE ^d	2,46	1,97	1,57

- a) après sulfuration; b) après réduction à 473K; c) après réduction à 973K.
d) pour un feuillet de MoS_2 hexagonal constitué de $M = 61$ ions Mo ($n = 5$ ions Mo par bord).

TABLEAU 1-9

RAPPORT S/Mo DU FEUILLET MoS_2	FEUILLET SATURE	PLAN DE BORD (10 $\bar{1}$ 0) INSATURE	PLANS DE BORD (10 $\bar{1}$ 0)+(1 $\bar{1}$ 010) INSATURES
MESURE	2,05 ^a	2,01 ^b	1,88 ^c
CALCULE ^d	2,05	2,00	1,95
CALCULE ^e	2,01	2,00	1,89

- a) après sulfuration sous $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$
b) après réduction sous H_2 à 373K
c) après réduction sous H_2 à 873K
d) feuillet hexagonal modèle constitué de $M = 4681$ ions Mo ($n = 40$ ions Mo de bord)
e) feuillet hexagonal modèle constitué de $M = 919$ ions Mo ($n = 18$ ions Mo de bord)

2.3.2.3. Modélisation

De toute évidence, des variations importantes du rapport S/Mo peuvent être obtenues sans destruction du coeur du feuillet MoS₂.

Même si dans le cas du sulfure massique la taille des cristallites pose problème, les résultats expérimentaux et théoriques sont, suffisamment proches pour proposer que les soufres enlevés à basse température (inférieure à 473K pour le supporté et 573K pour le massique) correspondent en majorité aux soufres de type Se(I). Alors que le départ des soufres Se(II) (pontés) s'échelonne sur des températures supérieures (entre 473K et 973K pour le supporté et entre 573K et 873K pour le massique).

Les soufres de type S(III), du plan de base, ne sont affectés qu'à des températures élevées (supérieure à 973K pour le supporté et 873K pour le massique) avec destruction du feuillet de MoS₂.

Ainsi, en partant d'un feuillet saturé en soufre, le traitement réducteur permet de créer des lacunes anioniques de manière progressive en jouant sur la température de réduction. Les lacunes créées ne sont pas toutes de même nature. Tout d'abord, ce sont les Mo de bord de type I dans le plan (10 $\bar{1}$ 0) qui deviennent insaturés et les lacunes existantes sont terminales V(I). Puis, les Mo de type II du plan ($\bar{1}$ 010) sont touchés et les lacunes formées sont pontées V(II). Lorsque les Mo de base (0001) sont affectés, les lacunes créées sont de type V(III) (schéma 1-2), le feuillet se détruit avec formation à la limite d'agrégats métalliques.

En supposant que les ions Se(II) sont tous éliminés de la même manière, il est possible de modéliser la création statistique de lacunes anioniques autour des ions molybdène.

Etant donné que les ions Mo sont pontés sur les bords de type II, le système de base pris en compte est constitué de 2 ions Mo et 6 ions S. Les différentes possibilités d'avoir des sites avec 1, 2, 3, puis 4 lacunes sont alors envisagées (cf. partie Annexe). Les courbes modèles sont présentées (figure 1-8) en fonction de la création de "trous", c'est-à-dire de la perte statistique de S (appelée q). Ces courbes sont indépendantes de la taille du feuillet MoS₂.

En fonction de la taille des cristallites, le nombre d'ions Molybdène, ainsi que des différents ions Soufre est connu ⁽²⁷⁾.

Par conséquent, la valeur q peut être aisément rapportée à la stoechiométrie du feuillet pour chaque taille de cristallite. En fait, les courbes modèles sont toujours identiques et c'est le rapport S/Mo du feuillet MoS₂ qui varie.

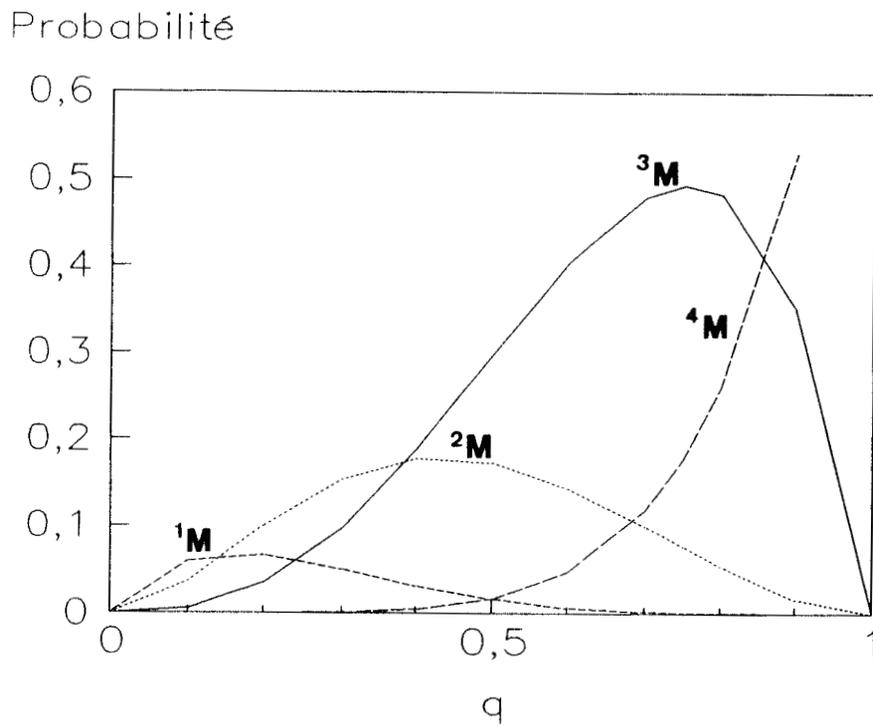


Figure 1-8: Evolution des sites 1M , 2M , 3M et 4M en fonction de la création statistique de lacunes anioniques par la perte de soufre sur le bord du feuillet de MoS_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. HERTL et R.J. FARRAUTO, *J. Catal.* **29**, 352 (1973).
- (2) W.L. MORGAN et R.J. FARRAUTO, *J. Catal.* **31**, 140 (1973).
- (3) A.D. TERESHCHENKO, G.E. YUZEFOVICH et V.M. VLASENKO, *Kin. Catal.* **18** (6), 1481 (1977).
- (4) G.E. YUZEFOVICH et R.P. GURA, *React. Kinet. Catal. Lett.* **6**, 175 (1977).
- (5) Y.F. YU YAO et J.T. KUMMER, *J. Catal.* **46**, 388 (1977).
- (6) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER, *Kin. Catal.* **10** (2), 294 (1969).
- (7) T.M. YUR'EVA, G.K. BORESKOV et V. Sh. GRUVER, *Kin. Catal.* **10** (4), 862 (1969).
- (8) B. MIYA, F. HOSNINO et I. IWASA, *J. Catal.* **5**, 401 (1966).
- (9) J. ESCARD, I. MANTIN et R. SIBUT-PINOTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3403 (1970).
- (10) V.I. SHARKINA, G.I. SALOMATIN et G.A. BOEVSKAYA, *Kin. Catal.* **19** (6), 1598 (1978).
- (11) V.V. GRIGOR'EV, G.A. DANTSING, V.S. SOBOLEVSKII et N.F. VORONTSOVA, *Kin. Catal.* **19** (5), 1352 (1978).
- (12) V.E. OSTROVSKII et A.A. DYATLOV, *Kin. Catal.* **20** (4), 958 (1979).
- (13) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN et J.P. BULKS, *J. Catal.* **56**, 407 (1979).
- (14) O. YU PRUDNIKOVA, O.V. NAKAROVA et T.M. YUR'EVA, *React. Kin. Catal. Lett.* **14** (4), 413 (1980).
- (15) N.N. GREENWOOD, *Ionic Crystals, Lattice defects and non-stoichiometry*, Butterworths, London (1968).
- (16) A. NAVROSTSKY et O.J. KLEPPA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2701 (1967).
- (17) A. NAVROSTSKY et O.J. KLEPPA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 479 (1968).

- (18) G. WROBEL, P. WALTER et J.P. BEAUFILS, C.R. Acad. Sci. C.283, 335 (1976).
- (19) H. ADKINS et R. CONNOR, J. Amer. Chem. 53, 1091 (1931).
- (20) A. D'HUYSSER, G. WROBEL et J.P. BONNELLE, Nouv. J. Chim. 6, 437 (1982).
- (21) R. BECHARA, Thèse d'Etat, Lille 1986.
- (22) a) E.F. BERTRANT et C. DELORME, C.R. Acad. Sci. 239, 504 (1954).
b) R.F. CODEY et S. REED, J. Amer. Ceram. Soc. 55, 395 (1972).
- (23) G. WROBEL, L. JALOWIECKI, J.P. BONNELLE, F. BALI, A. BETTAHAR, New J. of Chem., 11 n° 10, 1987.
- (24) WELLS A.J., "Structural Inorganic Chemistry" 4th ed., p. 220, Oxford Univ. Press (Clarendon) Oxford (1975).
- (25) T. OKUHARA, H. ITCH, K. MIYAHARA and K. TANAKA. J. Phys. Chem. 82, 678, (1978)
- (26) T. OKUHARA, K. TANAKA, and K. MIYAHARA. J. Catal. 48, 29, (1977)
- (27) S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE, Appl. Catal. 13, 127 (1984).
- (28) H. TOULHOAT et S. KASZTELAN. 9th ICC, Calgary, 1, 152 (1988).
- (29) H. TOPSOE, "Surface Properties and Catalysis by non-metals", J.P. BONNELLE et al. Eds. Dordrecht, Amsterdam, 329 (1983).
- (30) F.E. MASSOTH et G. MURALIDHAR, Proc. of the Climax 4th Int. Conf. on "Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. Barry et P.C.H. Mitchell Eds., Climax Molybdenum Company, Ann. Arbor, Michigan 343 (1982).
- (31) R.R. CHIANELLI, Int. Rev. in Phys. Chem. 2, 127 (1982).
- (32) R.R. CHIANELLI, E.D. PRESTIDGE, T.A. PECORARO, J.P. DENEUFVILLE, Science Vol. 203, 16 march 1979.
- (33) J.V. SANDERS et K.C. PRATT, J. Catal. 67, 331 (1981).
- (34) A.W. NAUMANN, A.S. BEHAN and E.M. THORSTEINSON

- (35) A.W. NAUMANN et A.S. BEHAN, U.S. Patents, 4, 243, 553 and 4, 243, 554
January 6 (1981).
- (36) K. KLIER, Adv. Catal. 31, 243 (1982).
- (37) G.E. PARRIS, K. KLIER, J. Catal. 374, 97 (1986).
- (38) G. WROBEL, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE, Nouv. J. Chim. 8, 291 (1984).
- (39) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE, Appl. Catal. 16, 15
(1985).
- (40) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P. BONNELLE, Appl.
Catal. 3, 187 (1982).
- (41) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE, J. Catal. 107, 375
(1987).
- (42) J.P. BEAUFILS et Y. BARBAUX, J. Appl. Crystallogr. 15, 301 (1982).
- (43) J.P. BEAUFILS et Y. BARBAUX, J. Chim. Phys. 78, 347 (1981).
- (44) A. WAMBEKE, Thèse d'Université, Lille (1987).
- (45) A. WAMBEKE, L. JALOWIECKI, S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE,
J. Catal. 109, 320 (1988).
- (46) L. JALOWIECKI, A. ABOULAZ, S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE,
J. Catal. acceptée.

PARTIE 1

Chapitre 2

ESPECES HYDROGENE DU SOLIDE

Durant les 20 dernières années, le rôle dominant de l'hydrogène dans la catalyse hétérogène, la technologie de stockage d'énergie et la métallurgie est devenu largement évident. Aussi, les scientifiques se sont intéressés aux processus élémentaires qui ont lieu sur les surfaces ou dans les solides qui impliquent les atomes d'hydrogène en tant que réactif ou produit.

L'échange d'espèces adsorbées d'une position à une autre sur la surface ou à travers la masse est établi depuis longtemps ⁽¹⁾. Par contre, la mobilité d'espèces adsorbées d'une phase à une autre phase où elles ne s'adsorbent pas directement n'a été mise en évidence qu'en 1964. Khoobiar démontra, en effet, que la formation de bronzes de tungstène (H_xWO_3) était possible à température ambiante pour un mélange mécanique Pt/Al₂O₃ et WO₃ ⁽²⁾.

Le transport d'hydrogène à travers la surface d'une phase à l'autre est un phénomène qui peut avoir une influence déterminante sur la catalyse hétérogène ⁽³⁾. Ainsi, le concept épandage d'hydrogène ("spillover") fournit une nouvelle perspective sur les interactions qui peuvent exister entre les phases de systèmes catalytiques ⁽⁴⁾.

Les phénomènes résultants sont en effet :

- Une augmentation de l'adsorption d'hydrogène
- L'hydrogène peut réagir avec la phase sur laquelle il a migré : réduction douce de la surface ou incorporation de l'hydrogène dans la masse de la phase "acceptante" : l'exemple des interactions fortes métal-support SMSI a provoqué une attention considérable ^(5,6).
- La présence d'H "spillover" provoque une baisse de la température de réduction de nombreux oxydes auxquels un métal de transition a été additionné ^(7,8). La réduction de la phase oxyde peut conduire à la formation d'un nouveau composé (bronzes de W, Mo ou V ^(7, 9-11)) et parfois à l'obtention de composés réduits que l'on ne peut pas obtenir autrement ⁽¹²⁾.
- Associé à la réduction possible de surfaces oxydes même réfractaires (SiO₂, Al₂O₃), il a été montré que ces surfaces deviennent catalytiquement actives. Cette activité peut être importante et différente de la catalyse obtenue sur les métaux seuls. Elle dépendra de la spécificité du système ^(13,14,15).

- Préservation de l'activité catalytique par élimination du coke (ou du précurseur) de la surface ⁽¹⁶⁾. Certains auteurs précisent même que le carbone constitue un "pont" pour la migration de l'hydrogène vers les différentes surfaces ^(17,18). L'hydrogène "spillover" peut également être impliqué dans l'élimination d'autres poisons formés ou adsorbés à la surface, comme le soufre qui est éliminé sous forme d'H₂S ^(19,20).

La nature de l'hydrogène "spillover" est sujet à controverses. Un accord est obtenu sur l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur un métal ou d'autres surfaces capables d'adsorber H₂ (ZnO, Cr₂O₃, Co₃O₄). Le problème se pose sur la nature de la rupture : homolytique ou hétérolytique. Il en résulte que quatre espèces différentes peuvent être créées ou transportées : les ions H⁻ ou H⁺, le radical H· ou l'espèce liée H- ⁽³⁾ et que l'hydrogène "spillover" puisse exister sous différents états dépendants du solide plutôt que sous une forme unique.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des espèces hydrogène réactives du solide, participant aux réactions d'hydrogénation et d'isomérisation de molécules modèles (isoprène, cis ou trans-1,3-pentadiène) afin d'obtenir une meilleure caractérisation de la phase active.

L'activation du solide sous H_2 est indispensable non seulement pour l'observation d'une activité catalytique mais également pour le stockage de l'hydrogène réactif dans le solide. La température de réduction du solide appliquée correspond à celle qui permet d'obtenir un catalyseur optimisé dans l'hydrogénation de diènes.

1. RESERVOIR D'HYDROGENE DES CATALYSEURS REDUITS

Une espèce hydrogène réactive du solide (notée H^* , la charge exacte de cette espèce n'étant pas définie) a été mise en évidence dans le réseau du "chromite de cuivre", préalablement réduit sous hydrogène, de deux manières différentes (21) :

- Par R.M.N. large bande du proton, un signal large similaire à celui de $Cr(OH)_3$ est observé sur le catalyseur réduit et correspond à des groupements hydroxyles fortement liés aux ions Cr^{3+} . Si, après avoir été réduit, le catalyseur est oxydé à 293K, un signal étroit se superpose au signal large. Ce signal étroit disparaît sous courant d'azote à 393K et est attribué à de l'eau physisorbée qui peut être mise en évidence par spectrométrie de masse.

- Dans des conditions statiques, la consommation de l'hydrogène H^* en absence d'hydrogène en phase gaz dès 373K, a été réalisée par C.F. AISSI (22).

1.1. Dosage du réservoir par un hydrocarbure

Sur un catalyseur préalablement réduit, l'hydrogénation de l'isoprène, en absence d'hydrogène gazeux, permet de consommer les espèces hydrogènes réactives du solide (H^*). Cette méthode dynamique de dosage a été explicitée dans la partie annexe.

1.1.1. Oxydes spinelles réduits

La quantité d'espèces H^* est déterminée en intégrant la courbe de consommation par l'isoprène, représentant la vitesse de disparition de l'espèce H^* de surface en fonction du temps. La Figure 1.9 présente les activités d'hydrogénation relatives à 423K sous flux d'hélium + isoprène en fonction du temps du chromite de cuivre de rapport Cu/Cr = 1 réduit à 423K et de l'aluminate cuivrique réduit à 573K. Un comportement similaire est observé pour les catalyseurs de rapport Cu/Cr différents. Les quantités d'espèces hydrogènes réactives (H^*) obtenues par intégration sont répertoriées dans le tableau 1.10.

On constate que le stockage de l'hydrogène dépend fortement de l'état de

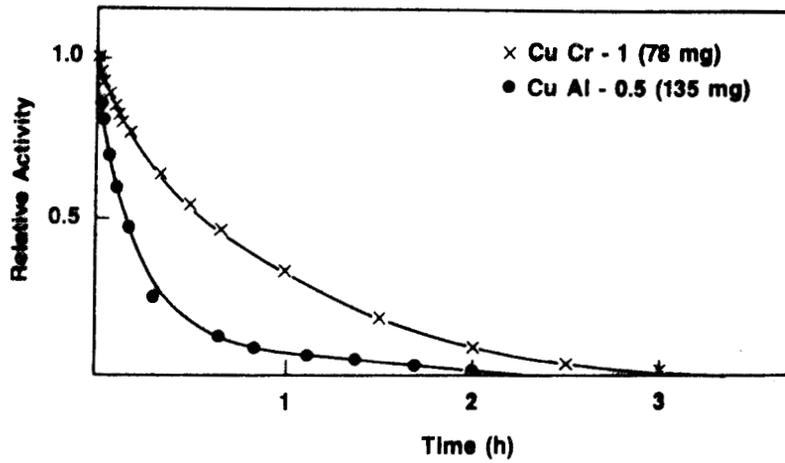


Figure 1-9: Consommation de l'espèce hydrogène H^* en fonction du temps sous flux d'hélium-diène à 423K sur les catalyseurs oxydes spinelles CuCr-1 et CuAl-0.5.

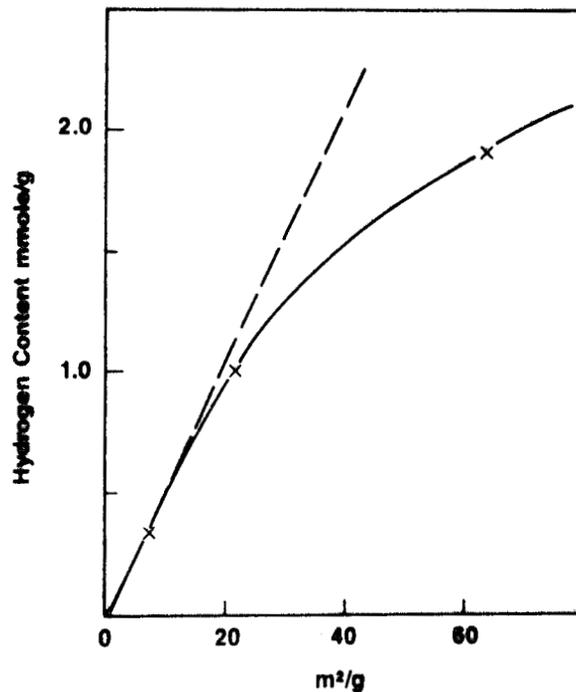


Figure 1-10: Variation de la concentration en espèces hydrogène H^* en fonction de l'aire spécifique des catalyseurs oxydes CuCr-0.5

désordre du matériau :

- la concentration en H^* diminue fortement lorsque la température de calcination est augmentée

- la quantité maximale en H^* est obtenue avec le solide présentant le plus de défauts : CuCr-1 du fait de la faible température de calcination (643K) et de la création de nombreuses lacunes lors de la réduction.

- le stockage de l'hydrogène augmente avec l'aire spécifique mais ne lui est pas directement proportionnel (figure 1.10). De plus, les quantités observées sont trop importantes pour correspondre uniquement à un phénomène superficiel.

La valeur de la concentration en espèces H^* , qui avait été déterminée par C.F. AISSI ^(21,22) en système statique dans le cas du chromite de cuivre Cu/Cr = 1 est nettement inférieure : $0,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$. Alors que OSTROVSKI et DYATOV ⁽²³⁾ ont trouvé, par des mesures calorimétriques, $2,3 \text{ mmol.H}_2.\text{g}^{-1}$, espèces hydrogène non liées à l'oxygène sur des catalyseurs Cu-Al réduits ; cette valeur est plus grande que celle que nous avons déterminée mais elle est du même ordre de grandeur.

1.1.2. Oxydes CuZn-O réduits

L'adsorption importante d'hydrogène par ZnO pur ou Cu métallique est bien connue mais les oxydes mixtes se comportent également en réservoir d'hydrogène. DUPREZ et al. ont étudié par thermodésorption ⁽²⁴⁾ des catalyseurs "Cu-Zn-Al" et ont montré l'existence de deux pics relatifs à l'hydrogène : 480 et 600K. L'intensité du pic à 480K est directement corrélable à l'activité catalytique dans la synthèse du méthanol à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$. Par la même technique, ROBERTS et GRIFFIN ⁽²⁵⁾ ont également trouvé deux pics (320 et 450K) pour des catalyseurs Cu-Zn et ils ont attribué le pic correspondant à la plus haute température à de l'hydrogène lié à des cations Cu isolés.

Plus récemment, OSTROVSKI et DIATLOV ⁽²³⁾ ont reporté des espèces hydrogènes non liées à l'oxygène dans des catalyseurs mixtes réduits "Cu-Zn-Al".

L'activité d'hydrogénation relative obtenue à 423K sous flux d'hélium + isoprène en fonction du temps sur le catalyseur Cu-Zn(30-70)Air réduit sous hydrogène à 523K, est présentée à titre d'exemple figure 1.11. L'activité initiale est de $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Les résultats obtenus avec les différents catalyseurs sont résumés dans le tableau 1.11 ⁽²⁶⁾.

TABLEAU 1-10: RESERVOIRS D'HYDROGENE DE CATALYSEURS REDUITS A 423K

CATALYSEUR	TEMPERATURE DE CALCINATION K	H* 10 ³ mol.g ⁻¹	AIRE SPECIFIQUE m ² g ⁻¹
CuCr-1	370	4,7	77
CuCr-0.5	370	3,0	64
CuCr-0.5*	500	1,5	21
CuCr-0.5**	650	0,5	8
CuAl-0.5	800	0,7	7

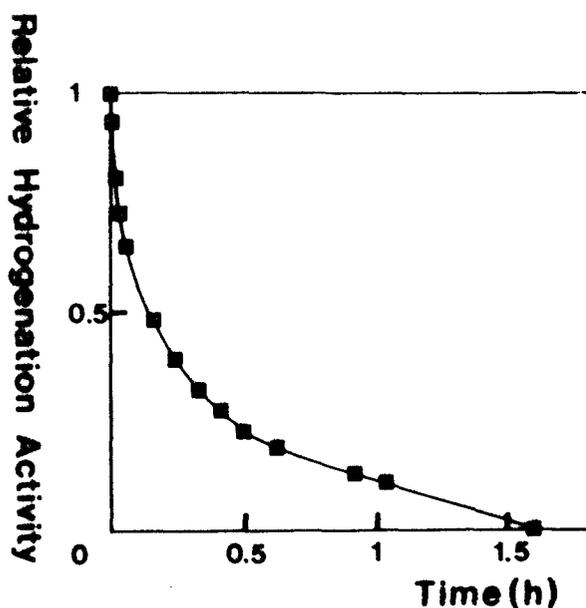


Figure 1-11: Activité d'hydrogénation, sous flux d'isoprène-hélium à 423K, du catalyseur CuZn(30-70) réduit à 523K.

TABLEAU 1-11

CATALYSEUR	T _R =433K H* 10 ³ mol.g ⁻¹	T _R =523K H* 10 ³ mol.g ⁻¹
CuZn(30-70)-N ₂	1,17	1,50
CuZn(30-70)-AIR	1,08	1,94
CuZn(70-30)	0,61	0,84

Différentes remarques peuvent être formulées :

- les catalyseurs CuZn(30-70) sont de meilleurs réservoirs d'hydrogène que le solide CuZn(70-30).

- la concentration en H* dépend de la nature de la phase gaz utilisée lors de la décomposition, ainsi que de la température de réduction sous hydrogène.

- le stockage de l'hydrogène n'est pas lié à l'aire spécifique du solide (figure 1.12).

DUPREZ et Coll. ⁽²⁴⁾ ont répertorié des valeurs 10 fois plus faibles sur des catalyseurs Cu-Zn préparés de la même manière. Ces différences sont probablement dues à des interactions complexes entre l'hydrogène et l'oxygène dans le solide durant la thermodésorption.

1.1.3. Sulfures réduits

La réaction de l'hydrogène avec les sulfures est un phénomène complexe ⁽²⁷⁾ mais très important car les réactions d'hydrotraitement impliquent en partie des transferts d'hydrogène.

Il existe plusieurs travaux sur l'adsorption ou la réaction de l'hydrogène avec le sulfure de molybdène ou de tungstène.

En particulier, BADGER et Coll. ont été les premiers à explorer l'évolution de la sorption en fonction de la température dans la gamme 273-673K ⁽²⁸⁾. D'autres chercheurs ont mesuré les effets du temps de sorption sur le pré-traitement sous hydrogène ⁽²⁹⁾. Pour le système hydrogène-MoS₂ ^(28,30), des mesures à températures et pressions similaires ont montré d'une part que l'adsorption de l'hydrogène était dissociative avec formation d'espèces SH et, d'autre part, que les quantités adsorbées étaient nettement plus importantes que celles qui pourraient correspondre à la surface accessible du matériau estimée par physisorption de N₂ ⁽³¹⁾.

Il existe une grande analogie entre les sulfures et les oxydes étudiés précédemment. Il n'existe aucune espèce hydrogène réactive H* tant que le solide n'a pas été réduit sous hydrogène. Après réduction sous hydrogène, sous flux hélium + diène, une activité d'hydrogénation est observée à 423K. Celle-ci décroît en fonction du temps ainsi que le montre la figure 1.13 obtenue respectivement sur les solides MoS₂/γAl₂O₃ et MoS₂ massique réduits à 773K. Les sulfures MoS₂/γAl₂O₃ et MoS₂ massique que nous étudions restent stables sur une

H*T 1000 mol/g

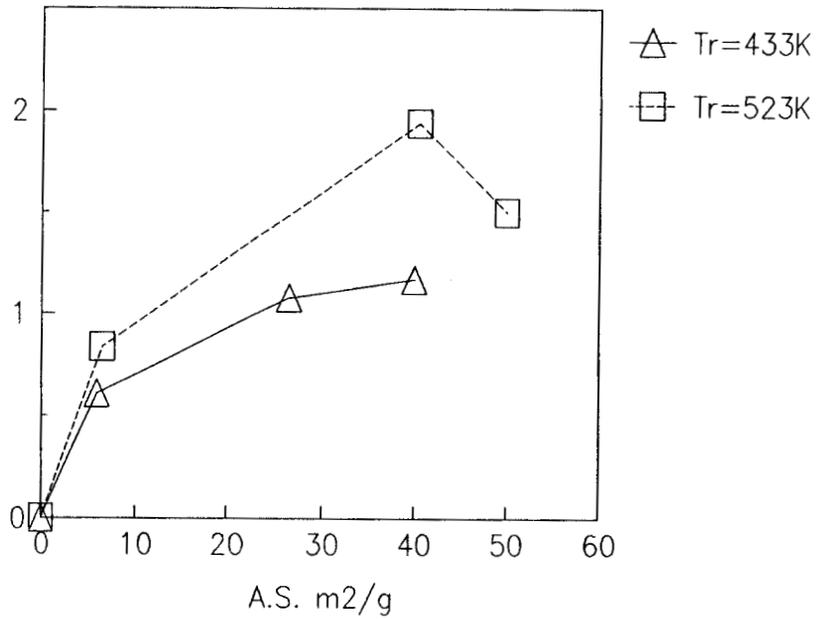


Figure 1-12: Evolution de la concentration en espèces H^{*}_r en fonction de l'aire spécifique des catalyseurs CuZn-O réduits à 433K et 523K.

HYD rel.

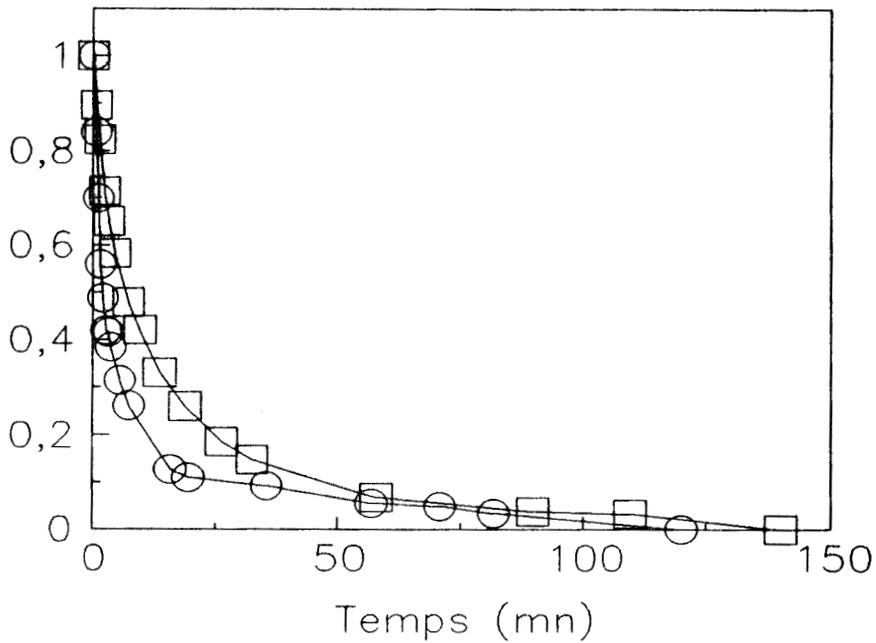


Figure 1-13: Activité d'hydrogénation relative à 423K sous flux d'hélium-isoprène sur les catalyseurs O MoS_2 massique ($m = 1,11 \text{ g}$) et $\square \text{ MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($m = 0,24 \text{ g}$) réduits à 773K.

large plage de températures de réduction sous hydrogène, ce qui permet d'étudier la variation de la concentration en espèces H^* avec la température de réduction. Ceci n'avait pas pu être le cas pour les oxydes, car ils n'étaient stables que sur une faible gamme de températures.

Pour chaque température de réduction une courbe similaire est obtenue et la quantité d'espèces hydrogène réactives peut être déterminée. Les sulfures réduits sont par conséquent également des réservoirs d'hydrogène et la taille du réservoir dépend de la température de réduction sous hydrogène.

1.1.3.1. $MoS_2/\gamma Al_2O_3$

La figure 1.14 présente la variation de H^* en fonction de la température de réduction de MoS_2/Al_2O_3 . On peut remarquer que la quantité d'espèces H^* reste faible jusqu'à 623K. Elle augmente très fortement à partir de 623K jusqu'à 973K où elle atteint la valeur de $1,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$. Au-delà de 973K, la concentration en espèces H^* diminue rapidement.

Si la totalité des espèces hydrogène réactives est rapportée à la phase active MoS_2 , les stoechiométries en hydrogène H^* peuvent être déterminées. Pour chaque température de réduction, un composé $H_x MoS_2$ est défini, x étant maximum pour une température de réduction de 973K: $H_{1,65} MoS_2$. Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau 1.12 ; elles sont très élevées en accord avec des résultats déjà publiés ⁽³²⁾.

WELLER observe en effet que la quantité d'hydrogène consommé pour réduire $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ à 723K est 2,5 fois plus grande que celle nécessaire théoriquement. Toutefois, le support γAl_2O_3 n'est pas inerte en présence d'hydrogène et nous serons donc tenus de prendre en compte ce paramètre dans la suite de l'étude.

1.1.3.2. MoS_2 massique ⁽³³⁾

La variation de la concentration en espèces H^* en fonction de la température de réduction de MoS_2 massique est présentée sur la figure 1.15. Un maximum est obtenu pour une température de réduction de 723K avec $H^* = 0,075 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$.

En ce qui concerne MoS_2 massique d'aire spécifique initiale plus importante ($47 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), la concentration en espèces H^* déterminée est plus grande que celle trouvée sur MoS_2 d'aire spécifique $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pour des températures de traitements inférieures à 673K : $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$ comparé à $0,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$.

H* 1000 mol/g

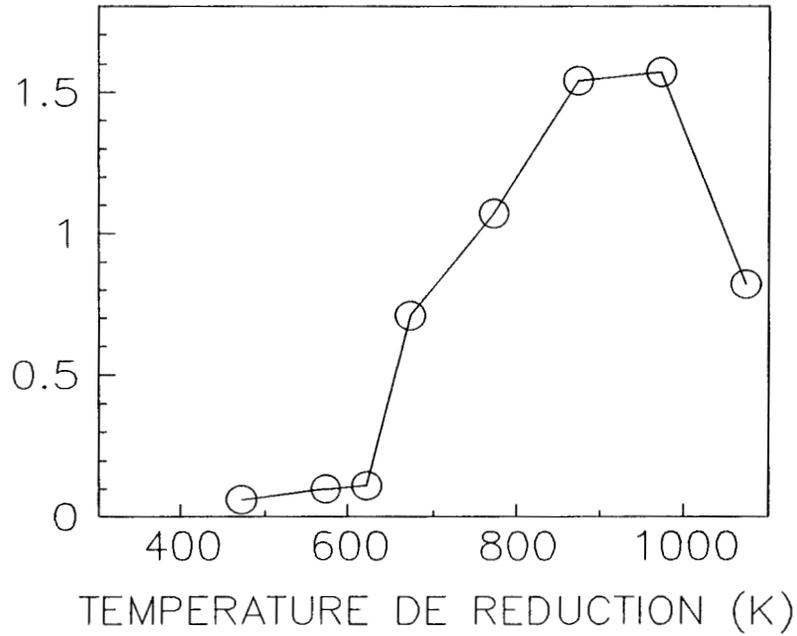


Figure 1-14: Evolution de la concentration en espèces H* en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS₂/Al₂O₃.

TABLEAU 1-12: MoS₂/Al₂O₃

TEMPERATURE DE REDUCTION K	H* _T 10 ³ mol.g ⁻¹	H _x MoS ₂ ^a
473	0,06	0,06
573	0,10	0,12
623	0,11	0,12
673	0,71	0,75
773	1,07	1,13
873	1,54	1,62
973	1,57	1,65
1073	0,82	0,86

a) la concentration en H* est rapportée à MoS₂ (15,2% pds MoS₂)

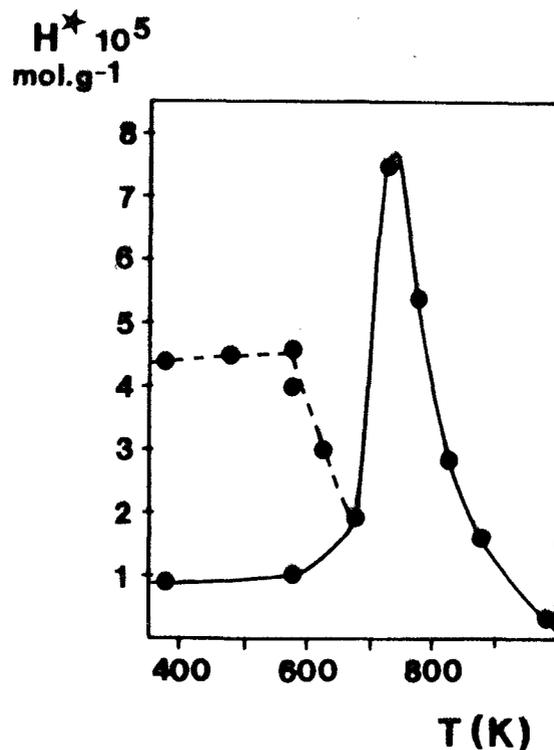


Figure 1-15: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H^* en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS_2 massique. --- MoS_2^* : $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ d'aire spécifique initiale et — MoS_2 : $7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ d'aire spécifique.

TABLEAU 1-13: MoS_2 massique

TEMPERATURE DE REDUCTION K	AIRE SPECIFIQUE $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	H^*_T 10^3 mol.g^{-1}	$H_x\text{MoS}_2$
373*	47	0,046	0,007
373	7	0,010	0,002
473*	47	0,046	0,007
573*	47	0,040	0,007
573	7	0,010	0,002
623*	37	0,030	0,005
673	8	0,019	0,003
723	7	0,075	0,012 ^a
773	6	0,054	0,009
823	6	0,028	0,005
873	6	0,016	0,003
973	6	0,002	0,0003

*) composé dont l'aire spécifique n'est pas stabilisée

a) cette valeur est similaire à celle obtenue par Moyes⁽²⁶⁾ et attribuée à de l'hydrogène du plan de bord de MoS_2

Cependant, on constate que la quantité mesurée par unité d'aire est sensiblement la même sur les deux solides (soit $0,6 \text{ at.nm}^{-2}$ pour des températures de traitement inférieures à 623K).

Pour chaque température de réduction, les stoechiométries en H^* de MoS_2 sont déterminées et répertoriées dans le tableau 1.13.

Le composé comportant le maximum d'espèces hydrogène H^* correspond au composé $H_{0,012} MoS_2$ (723K), valeur nettement inférieure à celle mesurée pour MoS_2 supporté. Les quantités trouvées dans cette étude sont, en tout état de cause, nettement plus faibles que celles reportées par d'autres auteurs (3,31,34,35). Par exemple, un composé $H_{0,37} MoS_2$ a été trouvé par BADGER et al. (28). Il est connu, sur ces composés, que la concentration en hydrogène dépend fortement de la méthode de préparation (3,28), mais en général ces espèces hydrogènes sont corrélées avec des espèces SH (3,28,30,36). La nature des espèces H^* dosées dans la présente étude est différente. En effet, elles ne sont pas détectables sur un échantillon totalement sulfuré par H_2/H_2S et non réduit sous H_2 .

Dans le but d'évaluer la fiabilité de cette méthode dynamique de dosage, nous avons tenté d'utiliser d'autres méthodes.

1.2. Dosage du réservoir par deutération de l'isoprène

Le solide est préalablement réduit sous hydrogène à 423K pour le "chromite de cuivre" $Cu/Cr = 1$ et à 573K pour l'aluminate cuivrique. La réaction catalytique est effectuée dans les conditions de tests catalytiques décrites dans la partie expérimentale (annexe), la seule variante est l'utilisation du deutérium comme phase hydrogénante à la place de l'hydrogène.

La séquence expérimentale est présentée sur le schéma 1.9. Les différentes espèces en présence dans le cas de catalyseurs oxydes réduits sous hydrogène sont :

- les espèces hydrogène du solide (H^*)
- les groupements hydroxyles (OH)
- le deutérium de la phase gaz (D_{2g})
- et les hydrogènes de l'hydrocarbure (H_{HC})

Des injections successives d'isoprène (30 μ l) font évoluer la valeur du nombre moyen de deutérium introduits par molécule hydrogénée: n_D (cf partie annexe) vers la valeur théorique attendue : $n_D = 2$ (figure 1.16). Cette valeur

est obtenue lorsque le système est devenu : D^* , $D_{2(g)}$ comme le montre l'évolution des distributions isotopiques des produits d'hydrogénation (tableaux 1.14 et 1.15) (celles-ci seront discutées dans le chapitre 1 de la partie 2).

L'intégration de la partie supérieure de la courbe permet une estimation du nombre d'espèces hydrogène fournies par le catalyseur. En tenant compte du volume des charges d'hydrocarbure et des n_D , le nombre total d'espèces hydrogène ayant participé à la réaction (n_H) est :

$$n_H = 1/m \sum_i (2 - n_{D_i}) \cdot \alpha_i \cdot V_i \cdot d/M$$

α_i = conversion en produits hydrogénés pour la charge i

n_{D_i} = nombre moyen de deutérium introduit par molécule hydrogénée pour la charge i

V_i = volume en cm^3 de la charge i

d et M = la masse volumique en $g.cm^{-3}$ et la masse molaire en $g.mol^{-1}$ de l'isoprène

d = 0,6806 $g.cm^{-3}$ M = 68,11 $g.mole^{-1}$

n_H = le nombre total d'espèces hydrogène ayant participé à la réaction exprimé en $mol.g^{-1}$ de catalyseur

Si, sous hélium, toutes les espèces hydrogène proviennent nécessairement du solide, en présence d'une phase gaz hydrogénante, la situation apparaît tout à fait différente.

En effet, l'étude du mécanisme réactionnel ⁽³⁷⁾, résumé par le schéma 1.10, a montré que le premier hydrogène introduit dans le diène est une espèce H^- associée à un ion Cu^+_O , celui-ci est par conséquent fourni par le solide. Par contre, le deuxième hydrogène, c'est-à-dire un proton, peut être fourni par les groupements hydroxyles ou par la phase gaz au cours du processus d'activation de l'hydrogène moléculaire. Bien que cette dernière hypothèse apparaisse comme la plus probable, la participation des protons des groupements hydroxyles n'a pu être exclue. Si tel était le cas, la valeur de n_H , déterminée sous deutérium, devrait correspondre à la moitié de la quantité des espèces H^* mesurée sous hélium ($H^*/2$). La valeur intermédiaire que nous obtenons dans le cas du chromite de cuivre $Cu/Cr = 1 : 2,8.10^{-3} mol.g^{-1}$ par rapport à $H^*(4,7.10^{-3} mol.g^{-1})$ et $H^*/2 (2,3 \pm 0,3.10^{-3} mol.g^{-1})$ montre qu'une contribution des groupements OH est plausible (tableau 1.16). Ceci est compatible avec la réaction d'échange observée entre l'espèce H^* et D_2O ⁽³⁸⁾.

Dans le cas de l'aluminate cuivrique les valeurs obtenues sont identiques justement parce que ce solide possède très peu de groupements hydroxyles et le dosage correspond à celui de l'espèce H^- .

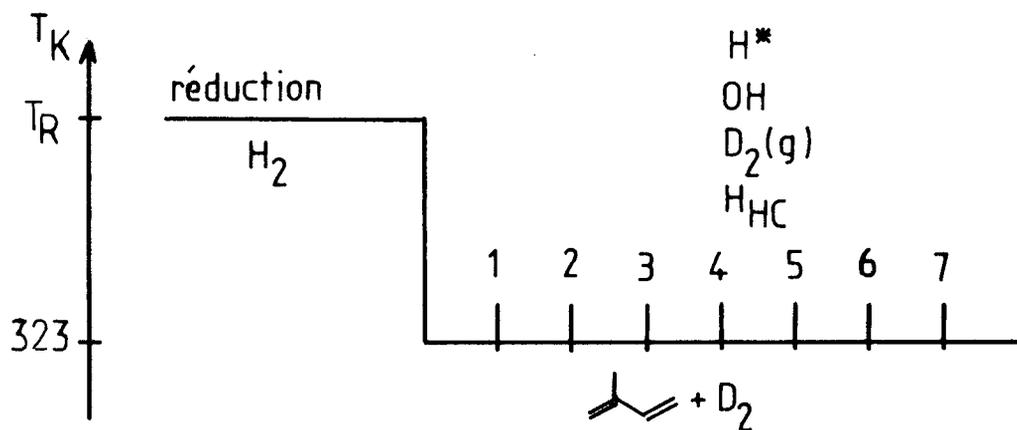


Schéma 1-9

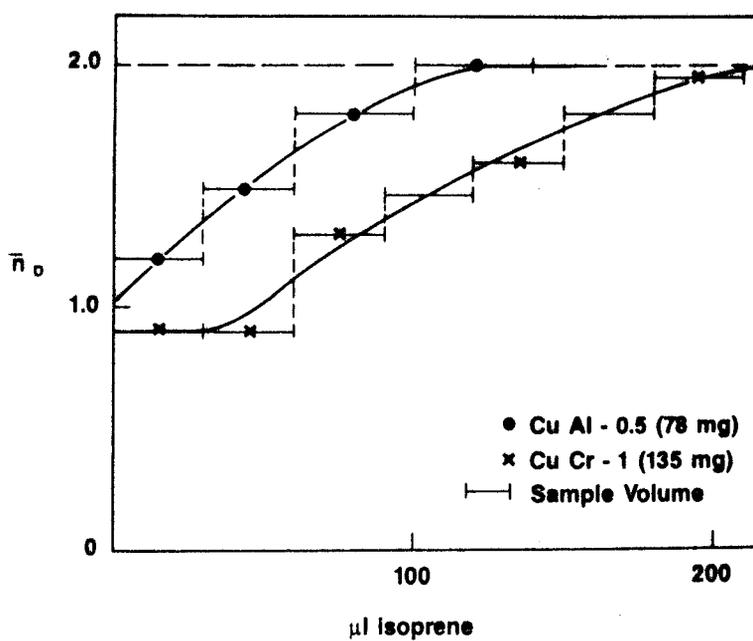


Figure 1-16: Variation de \bar{n}_D en fonction du volume d'isoprène injecté.

Tableau 1-14: Distributions isotopiques obtenues sur le catalyseur CuCr-1.

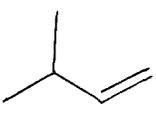
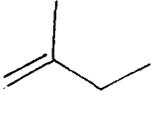
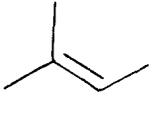
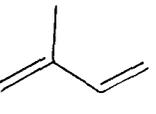
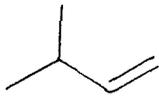
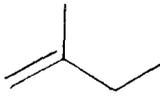
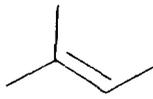
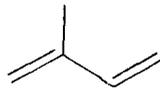
Molécules		1	2	3	5	7
	α_i	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2
	d_0	57,8	47,0	45,9	46,7	52,2
	d_1	26,8	38,7	37,9	35,4	31,7
	d_2	13,9	11,7	12,9	14,3	11,8
	d_3	0,3	2,3	2,9	3,0	3,5
	d_4	1,2	0,4	0,4	0,7	0,7
	α_i	18,1	16,7	15,3	12,4	9,5
	d_0	46,1	45,7	41,1	33,9	20,7
	d_1	39,2	38,3	38,0	41,0	46,8
	d_2	11,7	12,2	15,3	18,3	22,9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

Tableau 1-15: Distributions isotopiques obtenues sur le catalyseur CuAl-0.5.

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

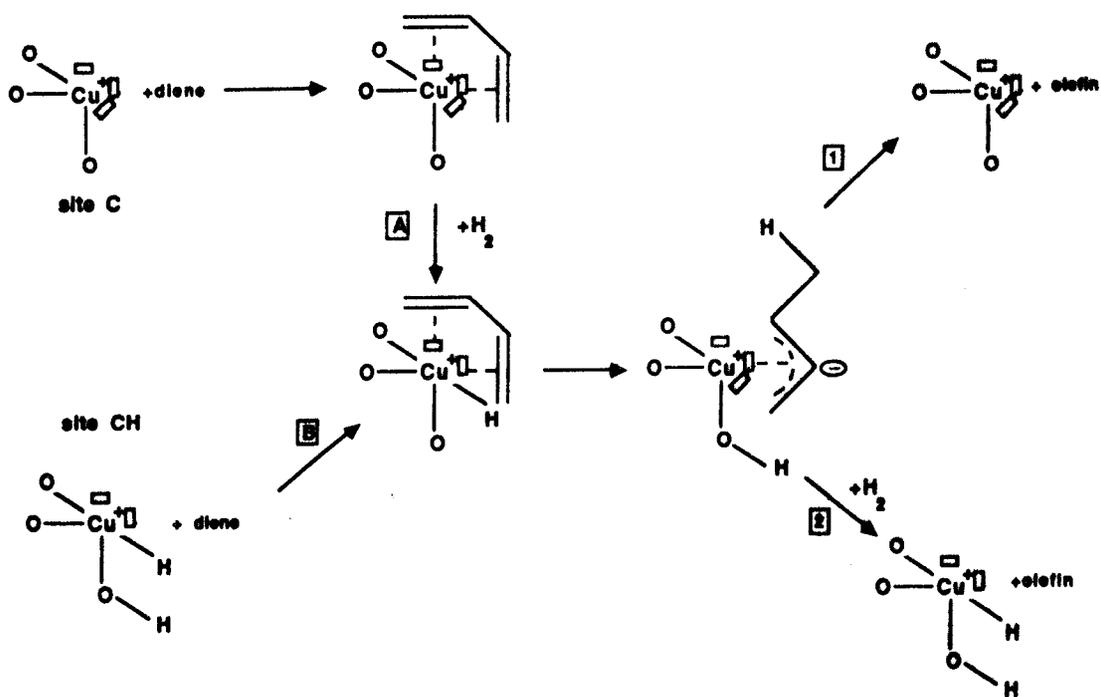


Schéma 1-10: Hydrogénation des diènes (37).

TABLEAU 1-16

CATALYSEUR	METHODE DE CONSOMMATION	METHODE ISOTOPIQUE	$1/2 H^*$
	$H^* 10^3 \text{ mol.g}^{-1}$	$H_D 10^3 \text{ mol.g}^{-1}$	$H^- 10^3 \text{ mol.g}^{-1}$
CuCr-1	$4,7 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,5$
CuAl-0.5	$0,66 \pm 0,07$	$0,34 \pm 0,03$	$0,33 \pm 0,07$

Par conséquent, le dosage par marquage isotopique ne convient pas aux solides comportant beaucoup de groupements hydroxyles du fait de la réaction d'échange et la valeur qui nous semble la plus précise, bien qu'évaluée par défaut, reste celle obtenue par consommation sous hélium.

1.3. Régénération du réservoir

La réversibilité du réservoir a été étudiée en réalisant l'expérience représentée par le schéma 1.11 sur le chromite de cuivre de rapport Cu/Cr = 1.

L'espèce hydrogène H* est tout d'abord totalement consommée par l'isoprène à 423K sous hélium, puis à 323K le catalyseur est laissé une demi-heure sous flux d'hydrogène, ensuite à 423K sous hélium une nouvelle consommation par l'isoprène montre que le réservoir a été totalement régénéré en présence d'hydrogène gazeux (figure 1.17).

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

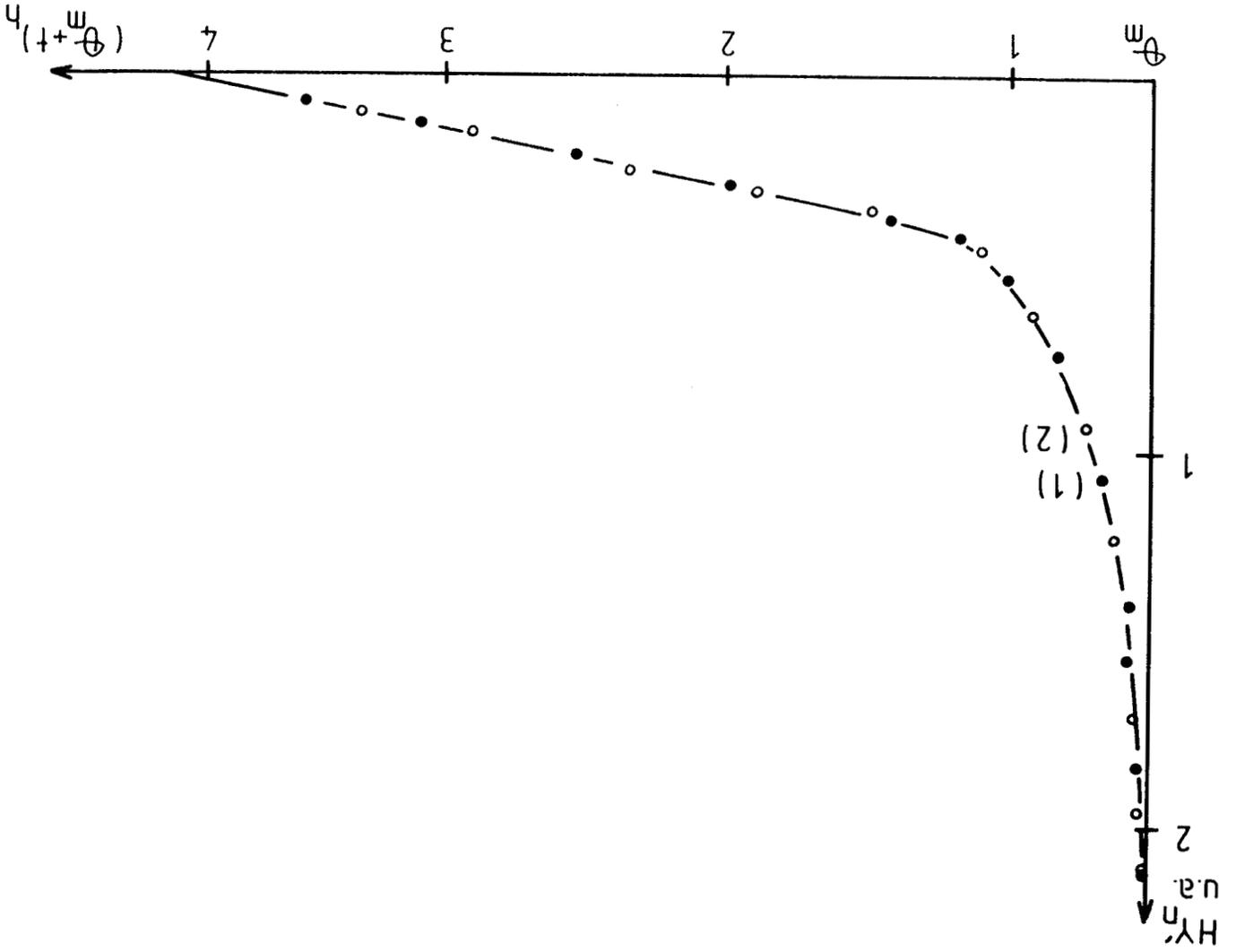
Remarque : Cette propriété est caractéristique des catalyseurs oxydes étudiés mais elle n'a pas encore été vérifiée sur les sulfures.

1.4. Evolution de la quantité d'espèces hydrogène extractibles

Lors des premières expériences de consommation des espèces H*, effectuées sur le catalyseur CuCr-1, nous avons constaté que l'activité d'hydrogénation notée HY'₁ sur le schéma A.1, c'est-à-dire le résultat du premier prélèvement effectué lors de la consommation sous He n'était pas reproductible et dépendait du temps d'attente sous hélium pur (schéma 1.12). Dans la mesure où cet effet ne pouvait pas être attribué à la présence éventuelle d'hydrogène moléculaire résiduel (après un quart d'heure, sa pression partielle est inférieure à 4 torrs). Nous avons étudié, à 423K, des courbes de consommation de l'espèce H* par l'isoprène avec des temps d'attente sous hélium variables.

Les différentes courbes obtenues : a, b, c, d, (figures 1.18 et 1.19) avec les catalyseurs CuCr-1 et CuAl-0.5 se rejoignent dans la partie linéaire. La concentration en espèces hydrogène réactives H* du réservoir, obtenue par intégration, diminue par conséquent en fonction du temps d'attente sous hélium (figure 1.20).

Figure 1-17: Régénération du réservoir d'hydrogène sous hydrogène moléculaire obtenue avec le catalyseur CuCr-1.



Schema 1-11

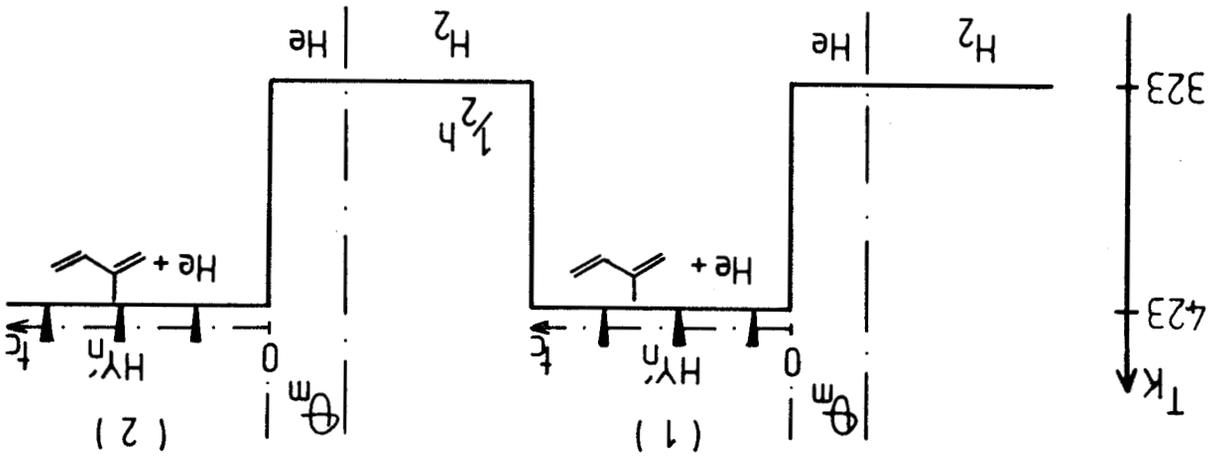
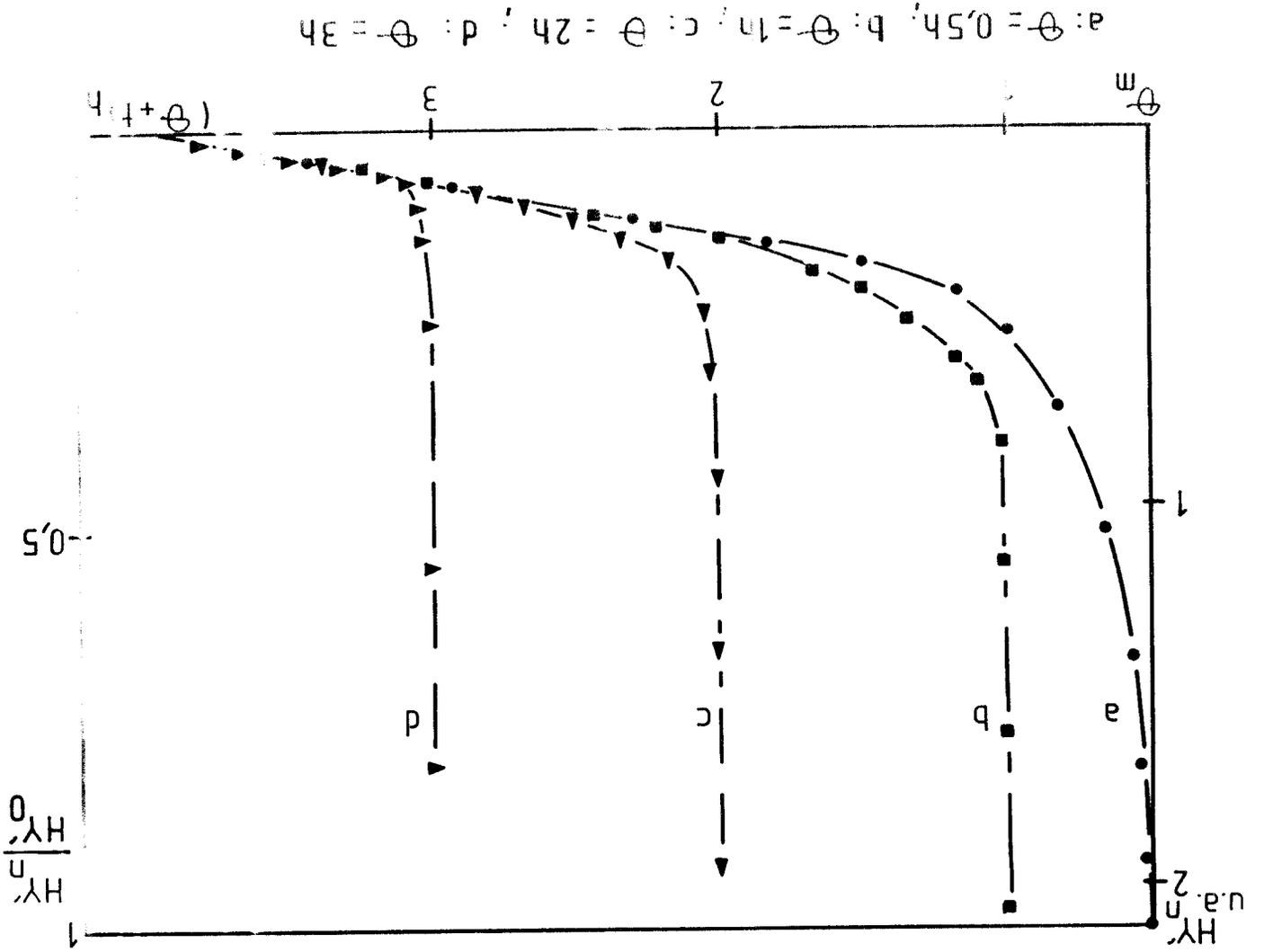
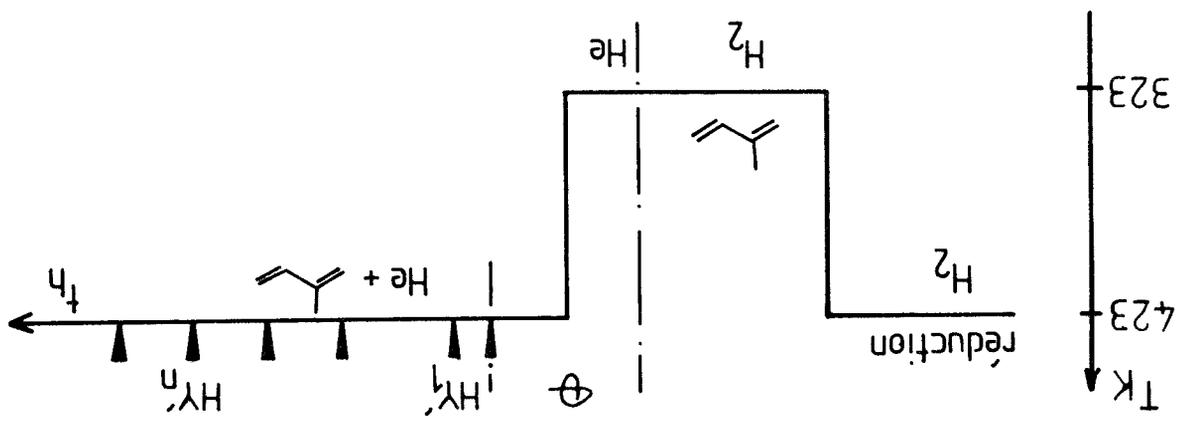


Figure 1-18: consommation de l'espace hydrogène H₂ pour différents temps d'attente sous hélium sur catalyseur CuCr-L réduit à 423K.



Schema 1-12



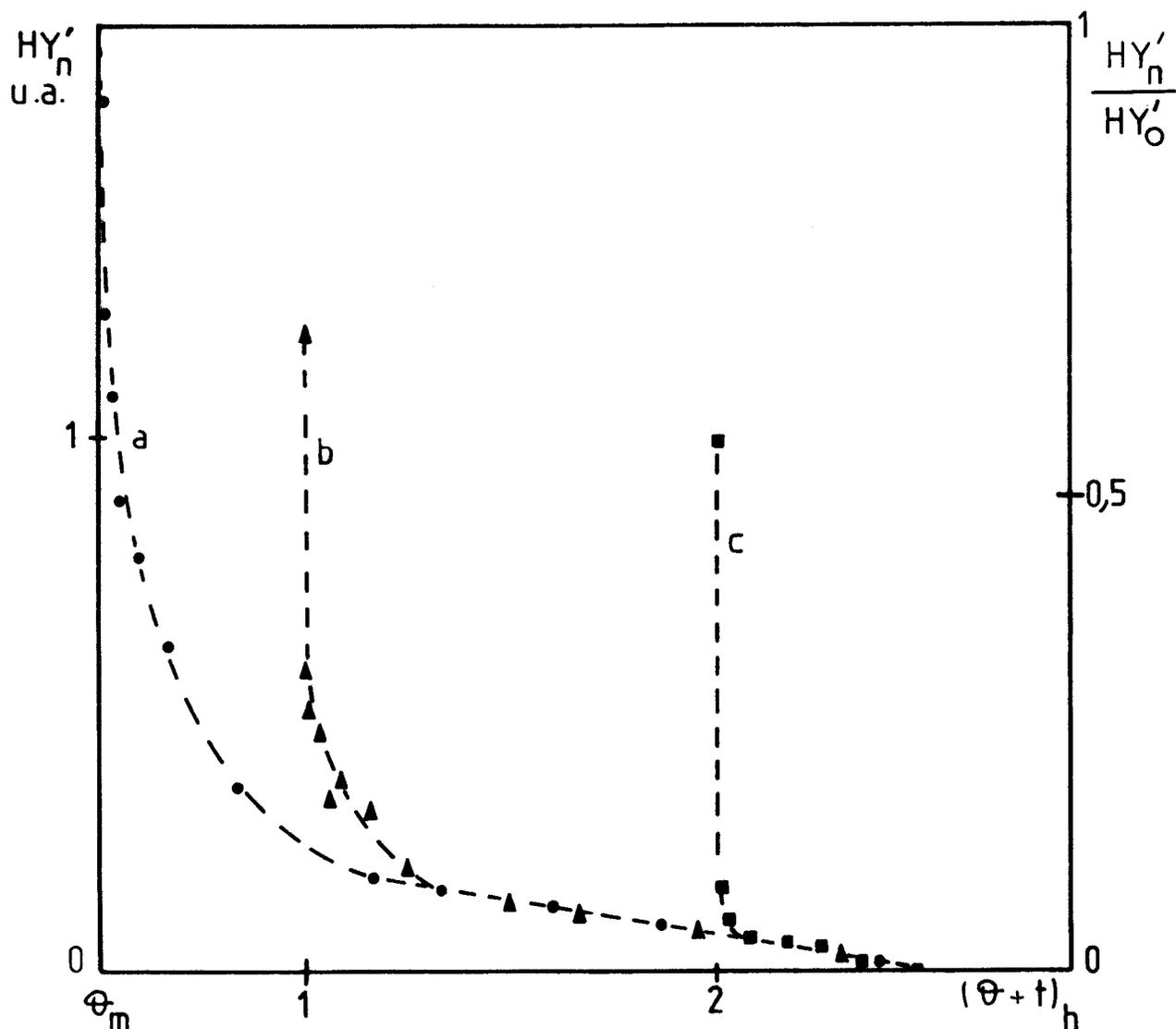


Figure 1-19: Consommation de l'espèce hydrogène H^* pour différents temps d'attente sous hélium sur le catalyseur CuAl-0.5 réduit à 573K.

TABLEAU 1-17: CuCr-1 réduit à 423K.

TEMPS θ EN h	0,5	1	2	3
H^*_{TOTAL} 10^3 mol.g^{-1}	$4,7 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,05$

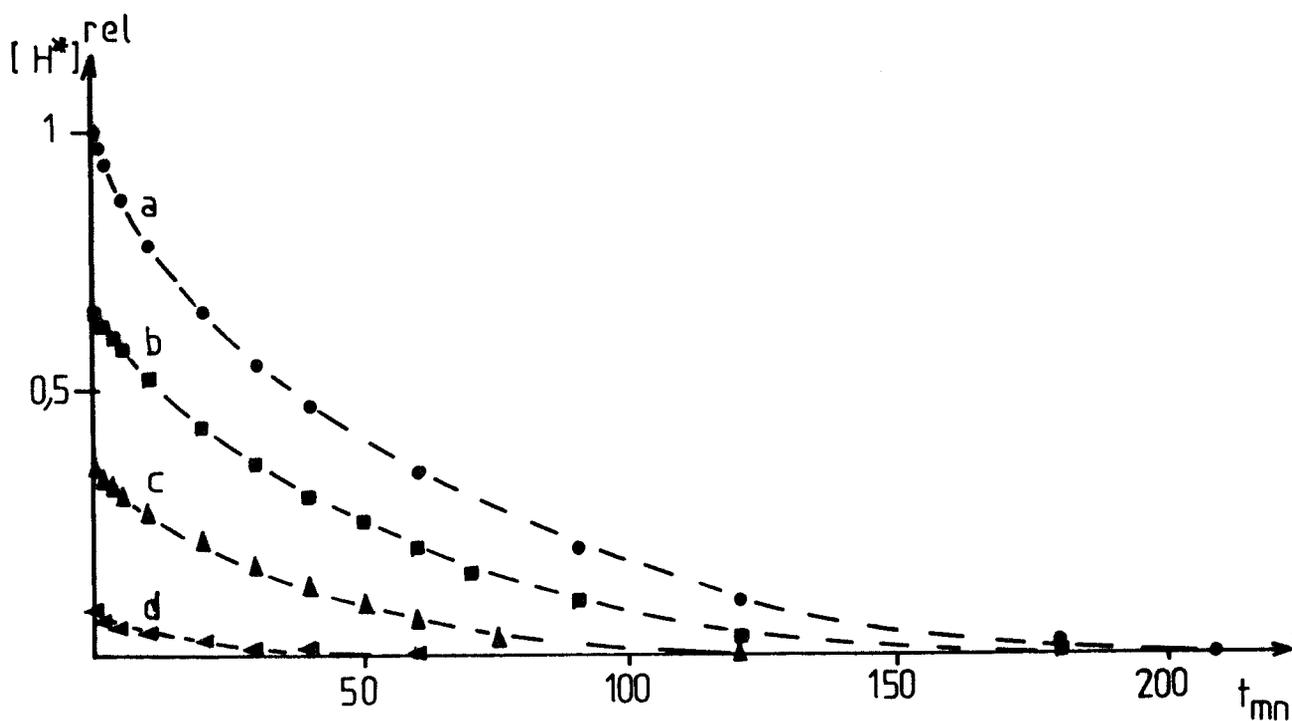


Figure 1-20: Concentration en espèces hydrogène H^* en fonction du temps de consommation par l'isoprène sur le catalyseur CuCr-1
a: $\theta=0,5h$; b: $\theta=1h$; c: $\theta=2h$; d: $\theta=3h$

TABLEAU 1-18: CuAl-0.5 réduit à 573K.

TEMPS θ EN h	0,5	1	2
H^*_{TOTAL} 10^3 mol. g^{-1}	$0,66 \pm 0,07$	$0,31 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,02$

Les quantités d'espèces hydrogène H* extractibles obtenues sur les catalyseurs CuCr-1 et CuAl-0.5 sont répertoriées respectivement dans les tableaux 1.17 et 1.18.

Il existe par conséquent un phénomène de diminution sous hélium de la quantité réactive ou extractible des espèces H*. Les quantités maximales sont obtenues avec des temps de purge minimum.

Ce phénomène pourrait simplement s'expliquer par une perte de l'hydrogène par la phase gaz. Mais différents résultats de thermogravimétrie obtenus sur les "chromites de cuivre" démontrent que ce n'est pas le cas ⁽³⁹⁾. En effet, aucune perte de masse n'est observée lorsque le catalyseur réduit est mis sous hélium (figure 1.21a).

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

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

Par ailleurs, un traitement à 323K sous hydrogène du catalyseur CuCr-1 préalablement laissé quelques heures sous hélium à 423K, régénère totalement le réservoir (schéma 1.13). La courbe de consommation de l'isoprène est alors identique à celle du catalyseur non traité sous hélium à 423K (figure 1.7), alors qu'aucune prise de masse n'est observée en thermogravimétrie durant ce traitement sous hydrogène (figure 1.21b).

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

Selon le modèle de SIEGEL ⁽⁴⁰⁾, duquel découle le mécanisme réactionnel déjà proposé pour l'hydrogénation sur le "chromite de cuivre" ^(37,38), la chimisorption d'un hydrocarbure sur un site ionique nécessite une ou deux insaturations de coordination. Il est par conséquent raisonnable de penser que de tels sites sont relativement instables et seront sensibles à la nature de la phase gaz. Un changement de composition de cette dernière se traduira par conséquent par un réarrangement de la dite surface.

Un phénomène d'activation sur la vitesse d'hydrogénation a d'ailleurs déjà été observé sur le "chromite de cuivre" Cu/Cr = 1 lorsque la phase gaz hydrogène est remplacée par un mélange diène-hydrogène. Cet effet a été interprété par le déplacement de groupements hydroxyles labiles bloquant partiellement les sites hydrogénants cuivre ⁽⁴¹⁾.

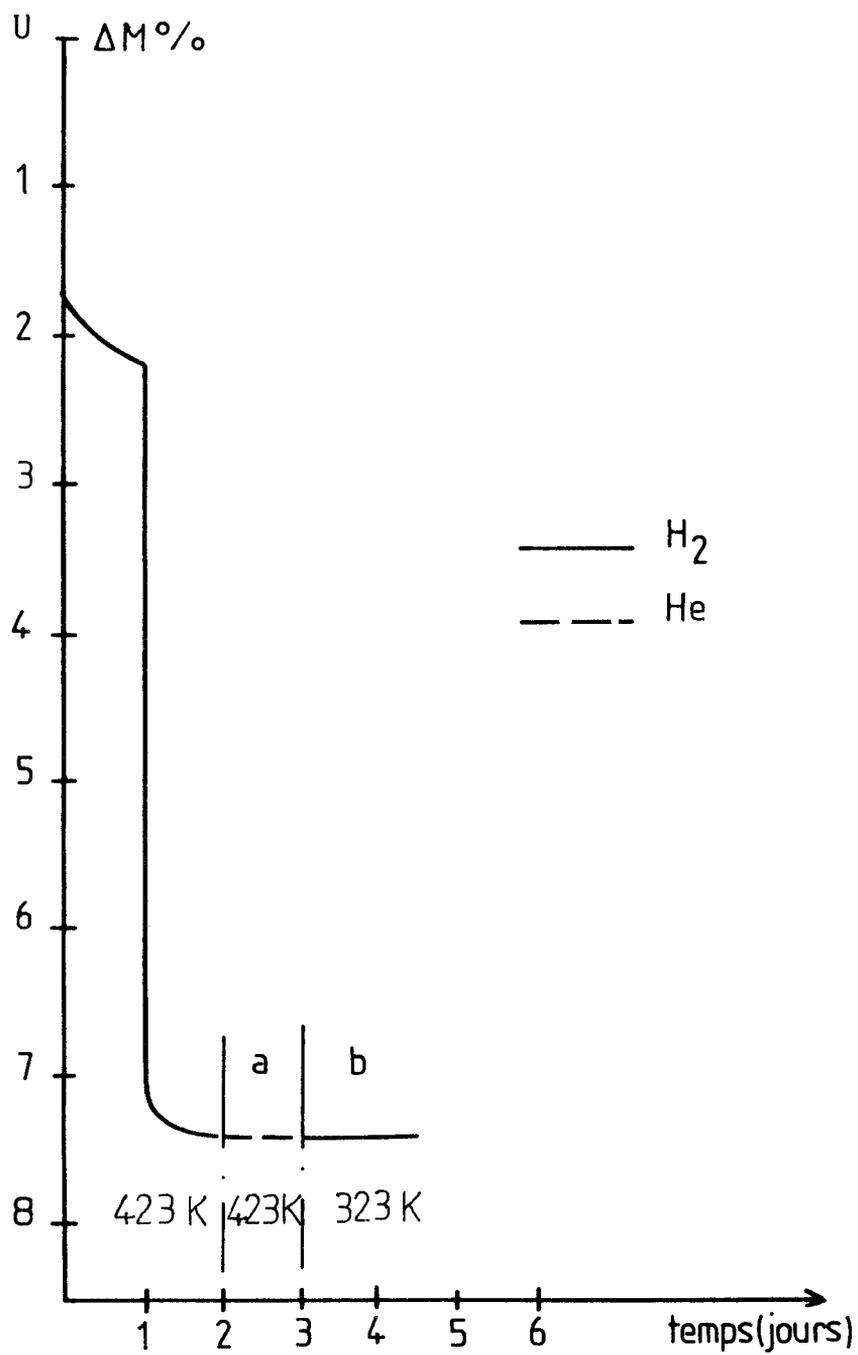


Figure 1-21: Thermogrammes de divers traitements du catalyseur CuCr-1.

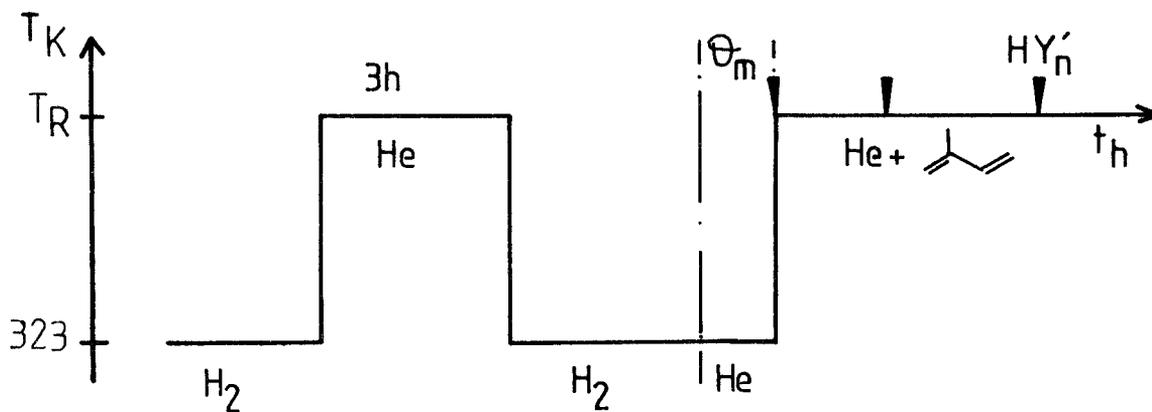


Schéma 1-13

Il en résulte, qu'en présence d'hydrogène moléculaire, les sites ne sont que partiellement bloqués par les groupements hydroxyles et la totalité des espèces H^* peut être consommée par l'isoprène sous hélium à 423K après le temps Θ_m .

Par contre, l'attente prolongée sous hélium provoque un réarrangement du solide. Ce dernier, se trouvant sous phase gaz inerte, la présence d'insaturations à sa surface, provoque une migration lente des groupements OH vers la surface. Le solide tend vers un état stationnaire, obtenu seulement après un temps d'attente sous hélium Θ relativement long. Il s'agit donc d'une diminution de l'énergie de surface entraînant sa passivation.

La présence d'hydrogène gazeux déplace rapidement les groupements hydroxyles et provoque le phénomène inverse en recréant des insaturations de surface. En effet, un traitement sous hydrogène gazeux à 323K d'une demi-heure suffit pour que le réservoir puisse être à nouveau totalement consommé par l'isoprène à 423K sous hélium avec un temps d'attente Θ_m .

Ces résultats mettent en évidence un comportement dynamique du réservoir.

2. DIFFUSION DE L'ESPECE HYDROGENE H^*

2.1. Diffusion de l'espèce hydrogène de la masse vers la surface

L'expérience consiste à arrêter, pendant un laps de temps (par exemple : 15 mn) (schéma 1.14), le flux d'hydrocarbure au cours d'une consommation par l'isoprène à 423K sous hélium. La courbe (figure 1.22), représentant l'activité d'hydrogénation en fonction du temps t de consommation sous flux d'hydrocarbure, montre que l'hydrogène du réseau diffuse vers la surface. En effet, l'activité d'hydrogénation représente la vitesse de disparition de l'espèce hydrogène de surface consommé par l'isoprène et la courbe montre, qu'après coupure du flux d'hydrocarbure pendant un certain temps, la concentration en espèces H^* de surface a augmenté ($b > a$).

Cependant, l'activité initiale observée après cette interruption (b) reste inférieure à celle que l'on aurait dû détectée en considérant la quantité d'espèces hydrogène H^* consommables restant encore dans le solide (b') (cf. courbe figure 1.18). Par conséquent, cette diffusion de l'espèce hydrogène de la masse vers la surface est lente en absence d'hydrocarbure.

On peut corrélérer ces résultats avec le mécanisme simplifié suivant:

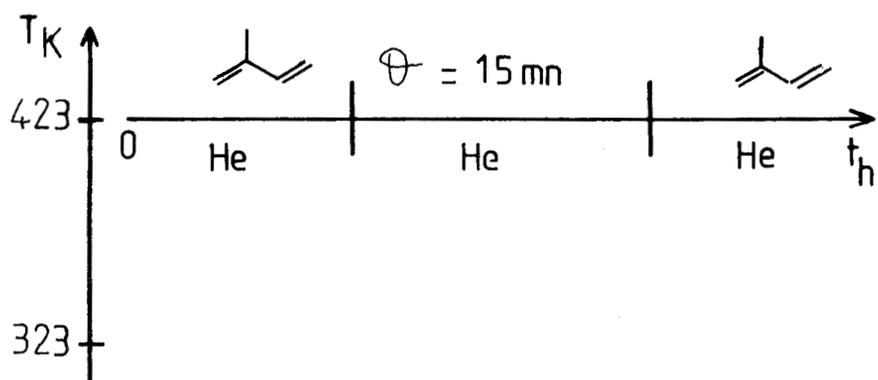


Schéma 1-14

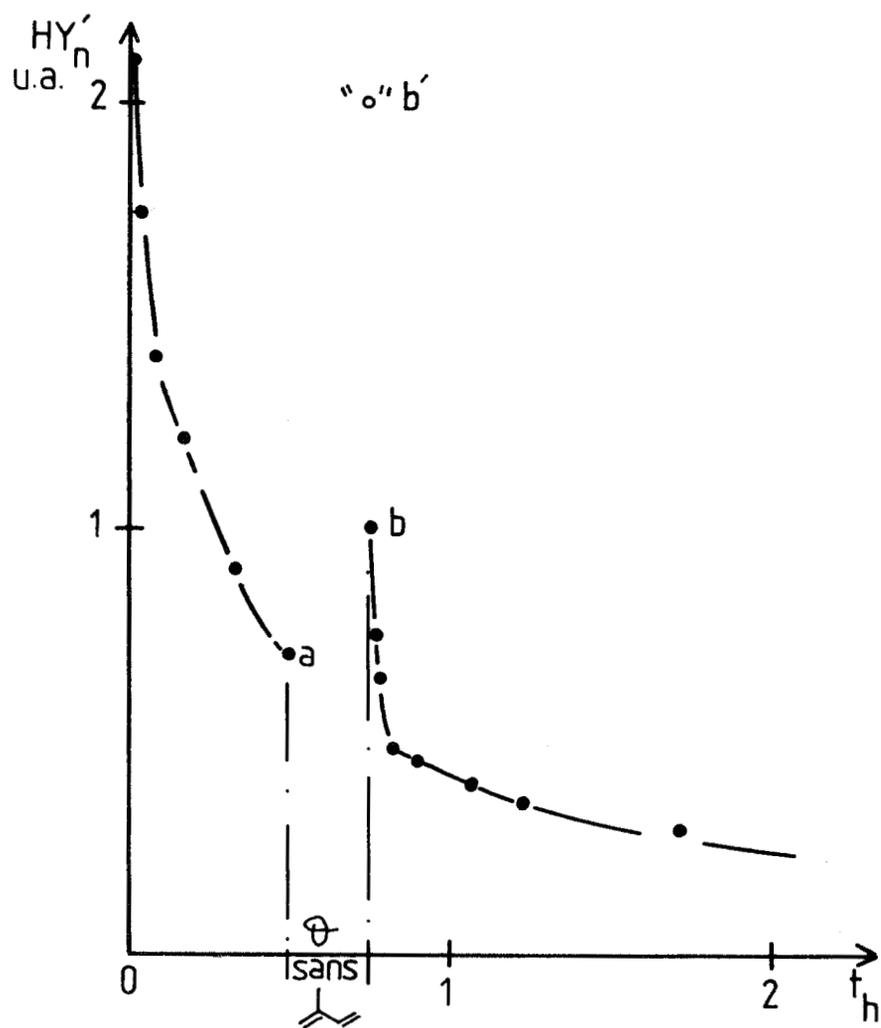
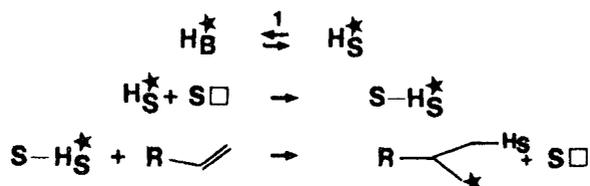


Figure 1-22: Diffusion de l'espèce hydrogène H^* du réseau vers la surface sur le catalyseur CuCr-1 réduit à 423K.



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

2.2. Diffusion des espèces hydrogènes réactives lors du dosage par l'hydrocarbure

2.2.1. Mise en évidence du phénomène

La méthode de consommation par un hydrocarbure de l'espèce H^* du solide (cf. 1.1) donne l'évolution de la vitesse d'hydrogénation (v_H) sous flux diène-hélium en fonction du temps (figures 1.9, 1.11, 1.13). Comme cela a été présenté précédemment, l'intégration de cette courbe permet d'obtenir la quantité d'espèces hydrogène extractibles du catalyseur. Mais il est également possible d'obtenir l'évolution de la concentration en H^* en fonction du temps.

En effet, lors de la consommation par l'isoprène, pour chaque instant t compris entre 0 et t_c (t_c étant le temps au bout duquel la consommation est terminée, c'est-à-dire où la vitesse d'hydrogénation s'annule), la concentration résiduelle du réservoir peut être estimée en intégrant la courbe v_H en fonction de t entre t et t_c .

Les figures 1.23, 1.24 et 1.25 présentent à titre d'exemple, l'évolution de la concentration en espèces H^* en fonction du temps de consommation par l'isoprène sur différents catalyseurs réduits à diverses températures. Des courbes similaires sont obtenues pour les cas non représentés.

Il est par conséquent possible d'étudier la variation de la vitesse d'hydrogénation relative V_H^{rel} en fonction de la concentration en espèces H^* . La figure 1.26 ^(42,43) présente les résultats obtenus sur les catalyseurs CuCr-1 et CuAl-0.5 réduits respectivement à 423K et 573K. Les courbes obtenues sur les trois catalyseurs étudiés (CuZn 30-70Air, CuZn 30-70N₂ et CuZn 70-30N₂) réduits à 433K et à 523K sous hydrogène sont présentées respectivement sur les figures 1.27 et 1.28 ⁽²⁶⁾.

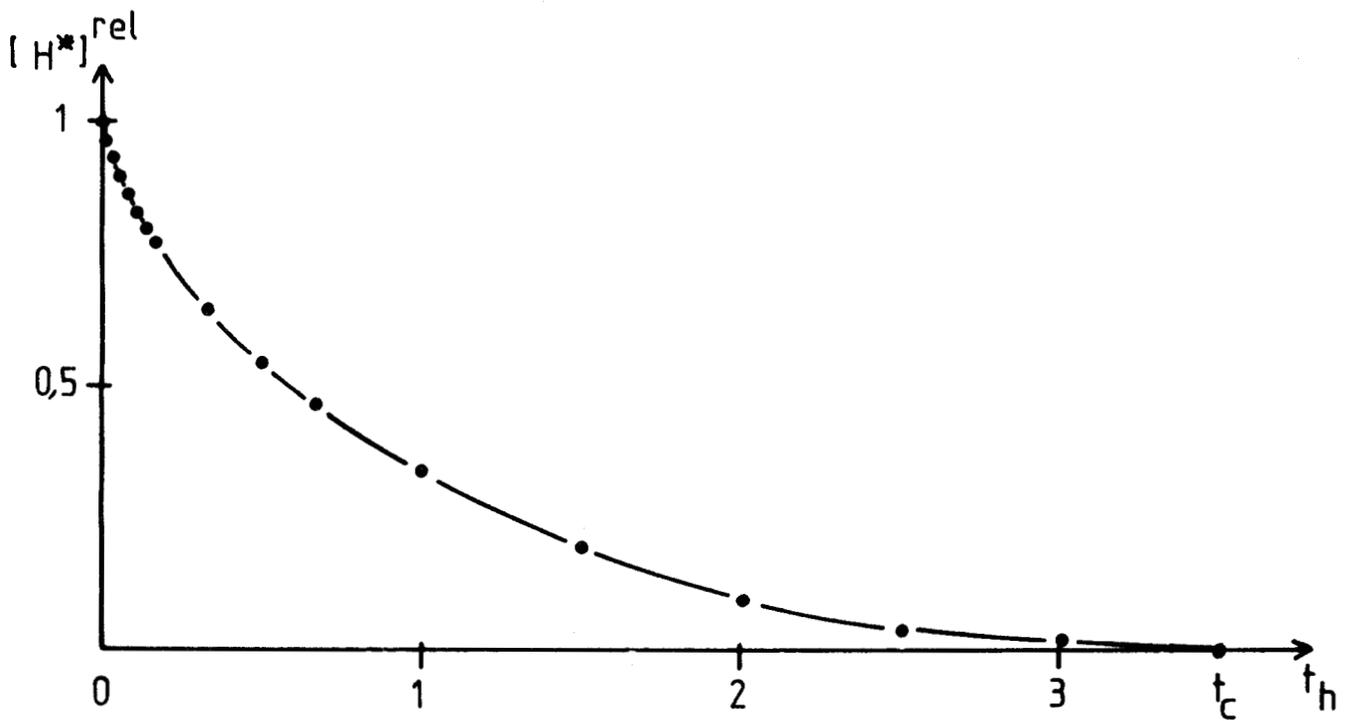


Figure 1-23: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H^* en fonction du temps de consommation par l'isoprène pour le catalyseur CuCr-1 réduit à 423K.

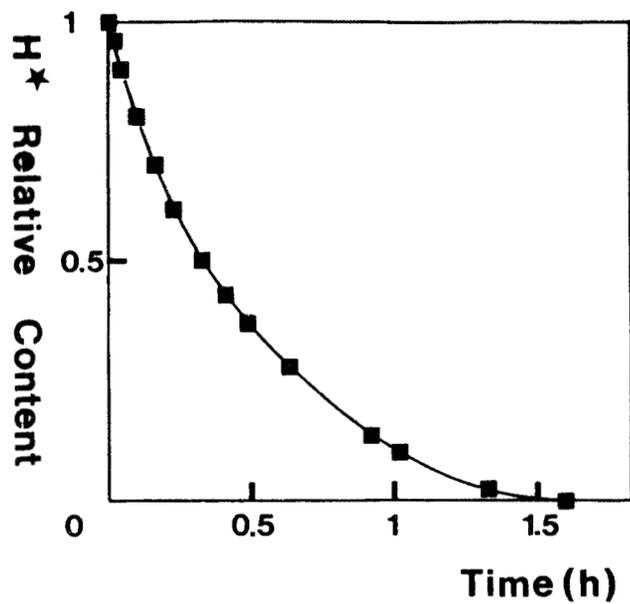


Figure 1-24: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H^* en fonction du temps de consommation par l'isoprène pour le catalyseur CuZn(30-70) réduit à 523K.

H* rel.

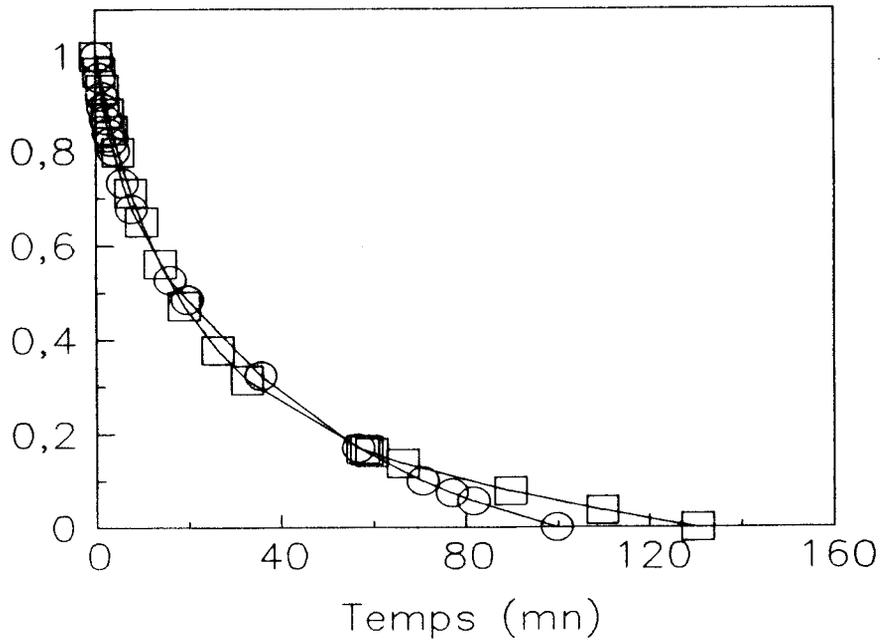


Figure 1-25: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H* en fonction du temps de consommation par l'isoprène pour les catalyseurs \circ MoS₂ (m = 1,11g) et \square MoS₂/Al₂O₃ (m = 0,24g) réduits à 773K.

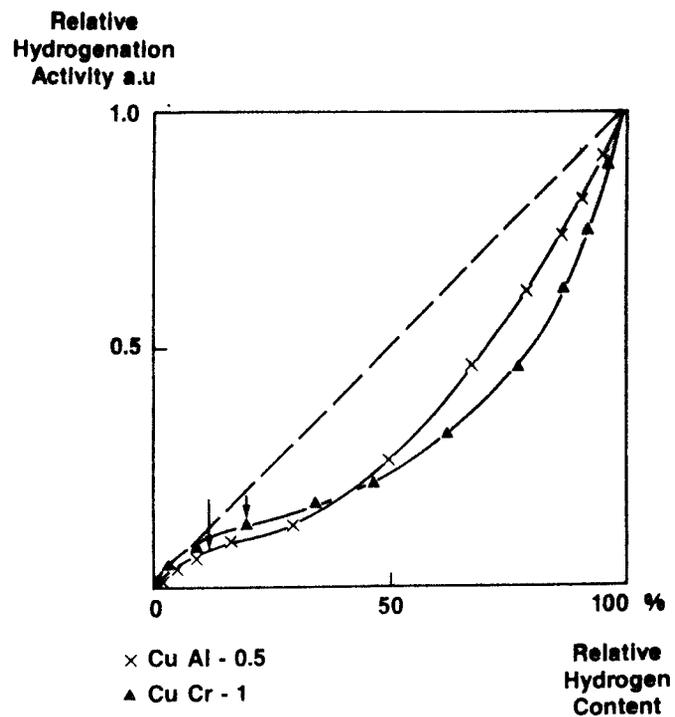


Figure 1-26: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H* des solides CuCr-1 et CuAl-0.5.

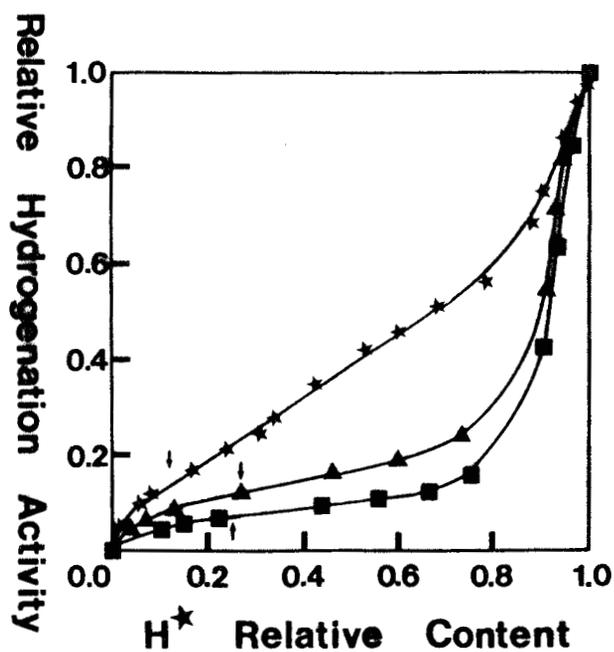


Figure 1-27: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* des solides $CuZn(30-70)N_2$, $CuZn(30-70)Air$ et $CuZn(70-30)N_2$ réduits à 433K.

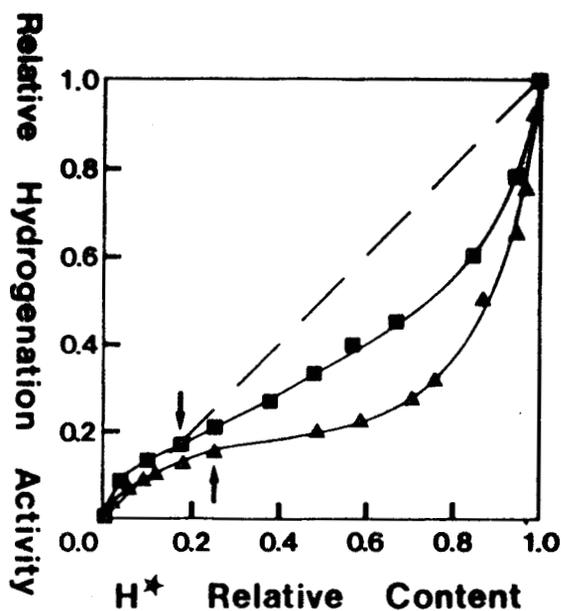


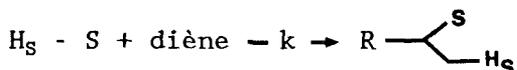
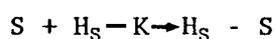
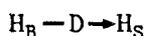
Figure 1-28: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* des solides $CuZn(30-70)N_2$ et $CuZn(70-30)N_2$ réduits à 523K.

Les figures 1.29 et 1.30 montrent, quant à elles, le comportement des catalyseurs sulfurés (MoS₂ massique et MoS₂/Al₂O₃). Pour des raisons de clarté, seuls les résultats obtenus pour deux températures de réduction différentes sont représentés, alors qu'une large gamme de température de réduction a été étudiée (de 373 à 1073K, cf. figures 1.14 et 1.15). Toutes les courbes obtenues ont des allures similaires.

Nous constatons qu'aucune proportionnalité n'est observée entre la vitesse d'hydrogénation consommant les espèces H* du solide et leur concentration. La réaction n'est donc pas d'ordre 1 par rapport à la concentration en espèces H*. De plus, la tangente à l'origine n'est pas nulle et suggère que l'ordre ne peut être supérieur à 1. La forme des courbes obtenues indique donc qu'il existe un phénomène de diffusion de l'hydrogène H* du réseau vers la surface du solide.

2.2.2. Modèles cinétiques ⁽⁴²⁾

Ce phénomène peut être décrit par les réactions suivantes :



D : coefficient de diffusion

H : second hydrogène introduit dans le diène durant la réaction d'hydrogénation (cet hydrogène est une espèce H*, mais la charge électronique doit être vraisemblablement différente de celle des espèces H_S)

H_S : premier atome d'hydrogène du solide introduit dans le diène. Espèce localisée à la surface du catalyseur

H_B, H_B⁰ : espèce hydrogène localisée dans la masse du solide au temps t et au temps zéro

S : site capable de réagir avec l'espèce H_S

S-H_S : site d'hydrogénation

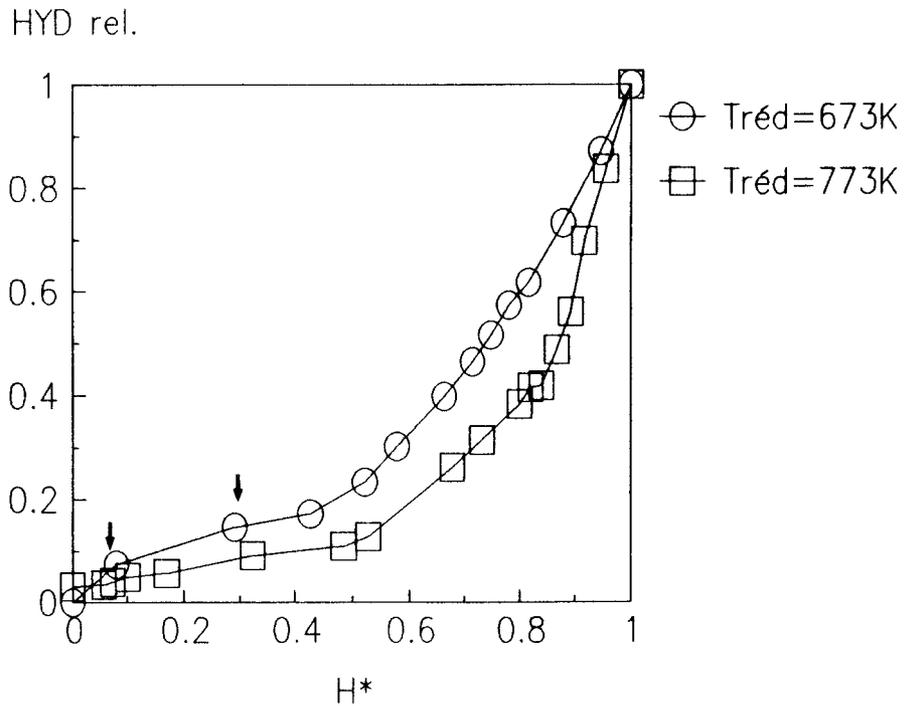


Figure 1-29: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* du solide MoS_2 massique réduit à 673K et 773K.

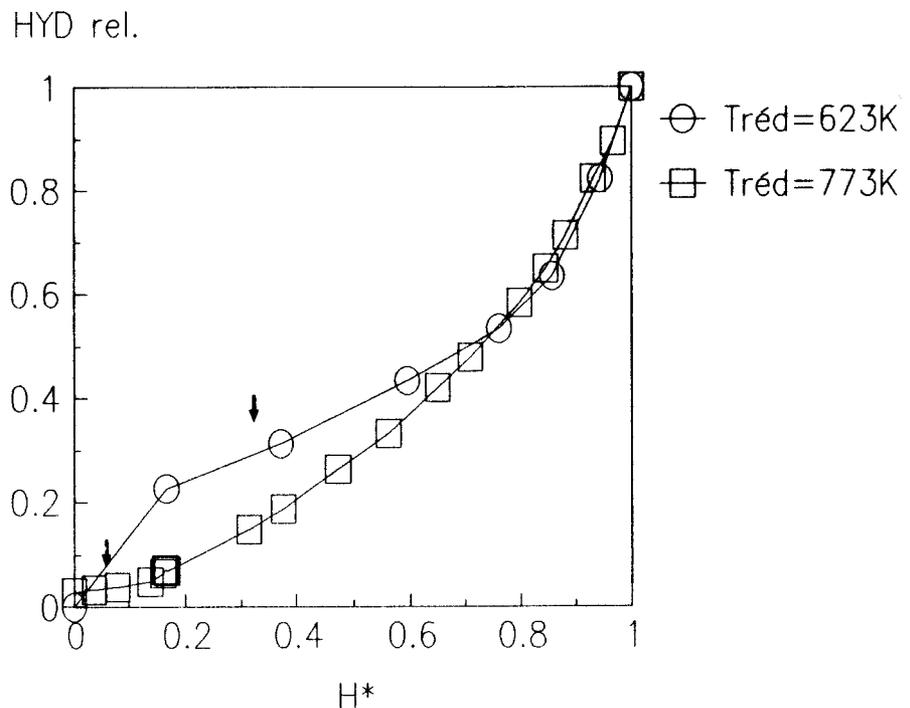


Figure 1-30: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* du solide MoS_2/Al_2O_3 réduit à 623K et 873K.

K : constante de régénération du site hydrogénant

k : constante d'hydrogénation

Considérant que la réaction d'hydrogénation est d'ordre 1, différents modèles cinétiques peuvent être envisagés :

Modèle A : hypothèse : l'étape limitante est la diffusion de la masse vers la surface. Les équations cinétiques peuvent s'écrire :

$$\frac{\delta H_B}{\delta t} = -\frac{D}{r^2} \delta r \left(\frac{r^2 \delta H_B}{\delta r} \right)$$

$$-D \frac{\delta H_B}{\delta r} = V \text{ pour } r = r_0$$

r_0, r : rayons de particule du catalyseur

V, V_0 : vitesse d'hydrogénation au temps t et au temps zéro

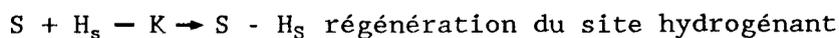
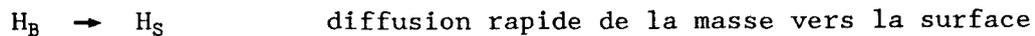
Les conditions initiales étant $H_B = H_B^0$ et $V = V^0$

La vitesse d'hydrogénation (V) peut s'écrire sous la forme d'une fonction linéaire de la quantité d'espèces hydrogène de la masse du solide ⁽⁴²⁾.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{(H_B)}{(H_B^0)}$$

La courbe A figure 1.31 est représentative de ce résultat.

Une diffusion lente ne peut pas expliquer les résultats expérimentaux. On peut donc considérer que celle-ci est rapide et attribuer l'étape limitante à la régénération des sites hydrogénants suivant les réactions :



Remarque : Ceci implique que les sites par lesquels l'hydrogène diffuse ne sont pas les sites hydrogénants.

Deux séries d'équations cinétiques peuvent décrire ces séquences : en effet, une diffusion rapide peut aboutir à un équilibre entre les espèces H_B et H_S (modèle B) ou à une saturation de la surface par les espèces H_S qui sont régénérées tant que H_B existe (modèle C).

Modèle B :

$$[H_S] = \alpha[H_B] \quad (1)$$

$$-\frac{d(H_S)}{dt} = K(H_S)(S - H_S^0) - (S - H_S) \quad (2)$$

$$-\frac{d(S - H_S)}{dt} = k(S - H_S) - K(H_S)(S - H_S^0) - (S - H_S) \quad (3)$$

$$-\frac{d(\text{diène})}{dt} = k(S - H_S)p_{H_2} = V \quad (4)$$

Modèle C

$$[H_S] = [H_S^0] = \text{cste tant que } [H_B] \neq 0$$

Les équations différentielles du modèle B s'intègrent difficilement. Une analyse par ordinateur utilisant la méthode RUNGA-KUTTA a permis d'obtenir un résultat numérique (44).

Pour le modèle C, qui considère que $[H_S]$ est constant tant que $[H_B]$ existe, l'équation (3) s'intègre facilement et la relation suivante est obtenue

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{k}{K}H_S^0 + e^{-kt(1 + \frac{k}{K}H_S)}}{\frac{k}{K}H_S^0 + 1}$$

Lorsque H_B est totalement consommé, un état stationnaire est considéré pour intégrer l'équation (3) et l'expression suivante est alors obtenue :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{k}{K}(H^*)}{1 + \frac{k}{K}(H^*)}$$

Les meilleures corrélations obtenues avec les deux modèles B et C sont présentées figure 1.31 dans le cas du chromite de cuivre CuCr-1.

Les différents catalyseurs étudiés se comportent d'une manière similaire suggérant que le même mécanisme est valable. La simulation du modèle C a été effectuée sur certains exemples (figures 1.32 et 1.33) et les paramètres optimisés sont présentés dans le tableau 1.19.

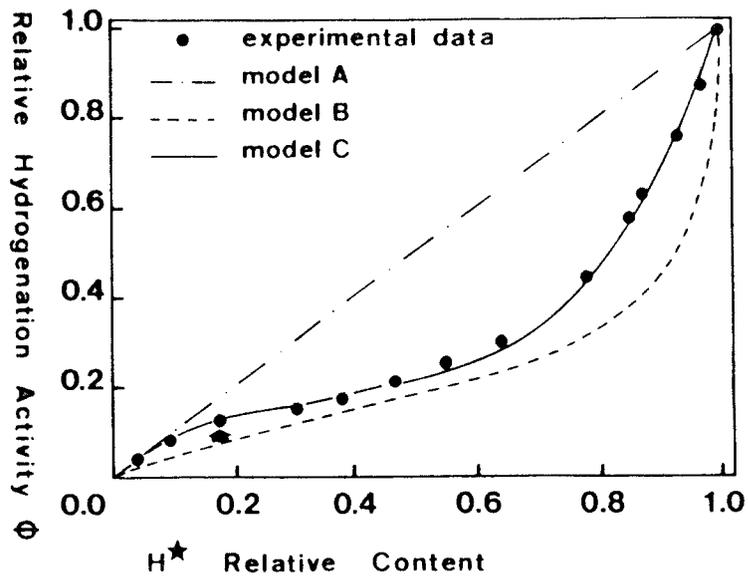


Figure 1-31: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* du solide CuCr-1 réduit à 423K. Comparaison entre les données expérimentales et simulées.

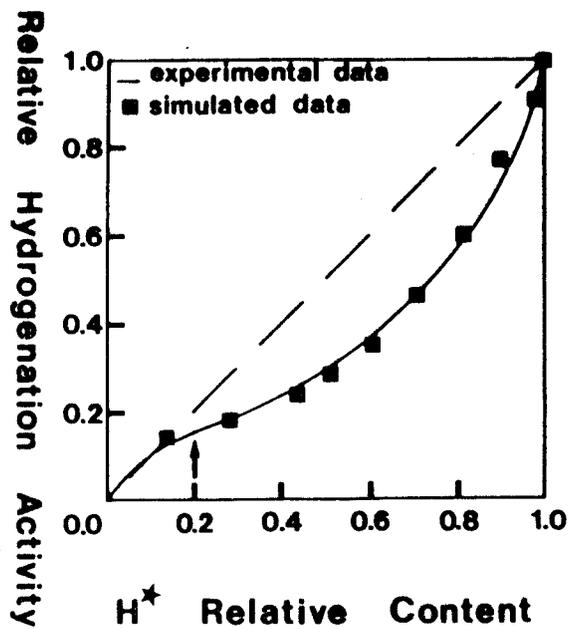


Figure 1-32: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* du solide CuZn(30-70)Air réduit à 523K. Comparaison entre les données expérimentales et simulées.

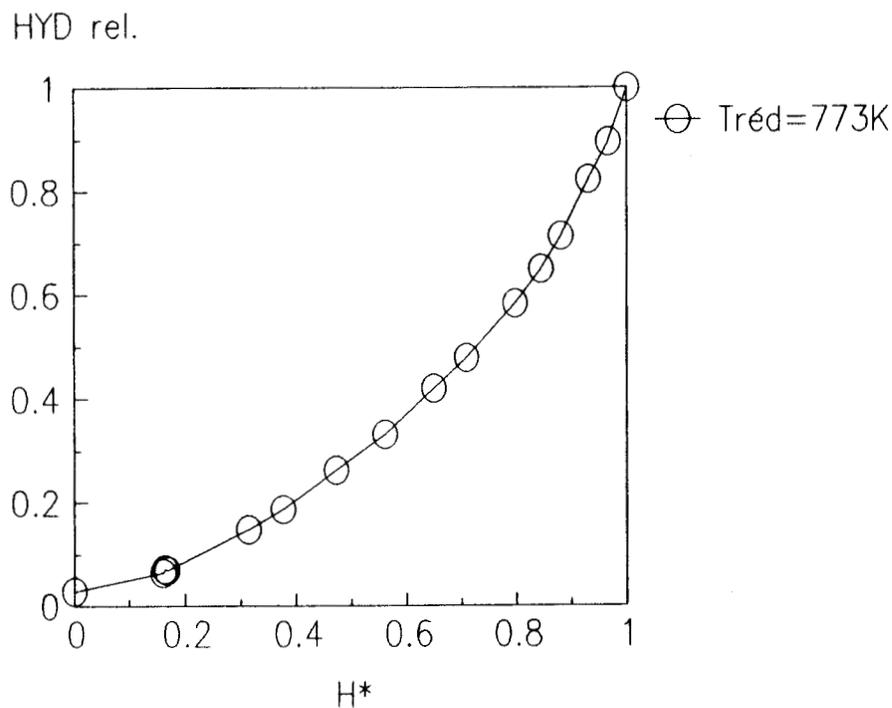


Figure 1-33: Evolution de l'activité d'hydrogénation sous flux d'hélium-diène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* de solide MoS_2/Al_2O_3 réduit à 773K. Comparaison entre les données expérimentales et simulées.

TABEAU 1-19

	CuCr-1	CuAl-0.5
H°_S/H°_B	0,18	0,11
$k(mn^{-1})$	0,067	0,095
K/k	0,70	0,75
$K/k H^{\circ}_S$	0,14	0,12

Le modèle C est celui qui s'adapte le mieux aux résultats expérimentaux observés. Par conséquent, il représente de façon relativement juste la consommation de l'espèce H^* par l'isoprène sous hélium à 423K l'étape déterminante étant la régénération des sites hydrogénants.

La diffusion de l'hydrogène de la masse vers la surface est rapide et indique une grande mobilité de l'espèce hydrogène dans le solide, en présence d'hydrocarbure. Ce résultat est en bon accord avec la rapide formation d'eau observée par R.M.N. lors de la réoxydation à 293K du "chromite de cuivre" réduit (21). Toutefois, aucun signal R.M.N. des espèces H^* n'a pu être observé sur le catalyseur réduit et il a été suggéré que cet hydrogène H^* est peu mobile et localisé près d'un centre paramagnétique (21). A priori, ce résultat semble en contradiction avec le précédent mais la chimisorption d'oxygène moléculaire ou d'un diène en modifiant l'état de surface peut entraîner une mobilisation rapide des espèces H^* du solide. Ceci pourrait être un argument en faveur d'espèces H^* chargées dont la mobilité serait fonction du champ électrique créé par des différences de potentiel entre la surface et l'intérieur du solide.

3. DISCRIMINATION DES ESPECES HYDROGENES REACTIVES DE SURFACE ET DE MASSE

Le modèle cinétique C présenté précédemment (cf 2.2.2) permet d'explicitier les courbes cinétiques obtenues lors de la consommation par l'isoprène de l'espèce hydrogène H^* contenue dans les différents catalyseurs oxydes et sulfures étudiés.

Ce modèle postule que la concentration en espèces hydrogène réactives de surface (H_s^*) reste constante tant que l'espèce hydrogène extractible de la masse (H_b^*) existe. Ainsi, l'étape déterminante est la régénération des sites hydrogénants. Lorsque l'espèce H_b^* est consommée, les équations changent, comme nous l'avons vu précédemment, et un point d'inflexion est observé ; il est indiqué par une flèche sur les différentes figures 1.26, 1.27, 1.28, 1.29 et 1.30.

A l'aide de ce modèle cinétique, il est donc possible d'évaluer la concentration en espèces hydrogène de surface (H_s^*) en relevant la position du point d'inflexion.

Les valeurs obtenues de cette manière sont en bon accord avec celles données en explicitant le modèle.

3.1. Catalyseurs oxydes

Les résultats ainsi obtenus sur les catalyseurs oxydes à base de cuivre sont présentés dans le tableau 1.22.

La quantité en hydrogène de surface H^*_s augmente avec la quantité globale extractible en espèces H^* du solide et tout comme cette dernière ne dépend pas linéairement de l'aire spécifique. A titre d'exemple, les résultats obtenus sur les solides CuZn-O sont présentés sur la figure 1.34.

Par unité d'aire, la densité la plus forte en espèces H^*_s est obtenue pour le catalyseur CuZn 70-30 avec $0,12 \text{ atm.}\text{\AA}^{-2}$ ($1 H^*_s$ pour 8\AA^2). Cette valeur est assez élevée mais possible.

3.2. Catalyseurs sulfures

Une étude plus approfondie est possible sur les sulfures de Molybdène car l'évolution de H^*_s en fonction de la température de réduction peut être examinée.

Les courbes obtenues alors pour le solide supporté sur $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et le solide MoS_2 massique sont présentées respectivement sur les figures 1.35 et 1.36.

L'allure de la courbe obtenue avec le solide massique, d'aire spécifique stable $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (trait continu sur la figure 1.36) diffère assez bien de celle observée avec le solide supporté. Pour des températures de réduction basses, la quantité H^*_s reste faible, puis elle augmente de manière lente sur une large gamme de températures jusqu'à une température de réduction de 773K pour le catalyseur supporté, et de manière abrupte pour une température de réduction de 673K pour MoS_2 massique. Pour cette température de traitement, un léger maximum est observé sur le solide massique. Pour des températures de réduction plus élevées, une stabilisation relative de la concentration en H^*_s est obtenue.

3.3. Rôle du support dans le stockage de l'hydrogène

L'attribution d'une certaine quantité d'espèces hydrogène réactives à la surface du solide suppose également que le reste des espèces hydrogène H^* se localise dans la masse du solide.

Un problème se pose alors quant au catalyseur supporté que nous avons étudié : $\text{MoS}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$.

TABLEAU 1-22

CATALYSEUR	TEMPERATURE DE REDUCTION K	H* _{TOTAL} 10 ³ mol.g ⁻¹	H* _{SURFACE} 10 ³ mol.g ⁻¹
CuCr-1	423	4,7 ± 0,5	0,46 ± 0,05
CuCr-0.5	423	3,0 ± 0,3	0,38 ± 0,04
CuCr-0.5*	423	1,5 ± 0,2	0,14 ± 0,02
CuCr-0.5**	423	0,47 ± 0,05	0,08 ± 0,01
CuAl-0.5	573	0,66 ± 0,07	0,08 ± 0,01
CuZn(30-70)	433	1,1 ± 0,1	0,27 ± 0,03
CuZn(30-70)	523	1,9 ± 0,2	0,39 ± 0,04
CuZn(70-30)	433	0,61 ± 0,06	0,07 ± 0,01
CuZn(70-30)	523	0,84 ± 0,09	0,13 ± 0,02

H*S 1000 mol/g

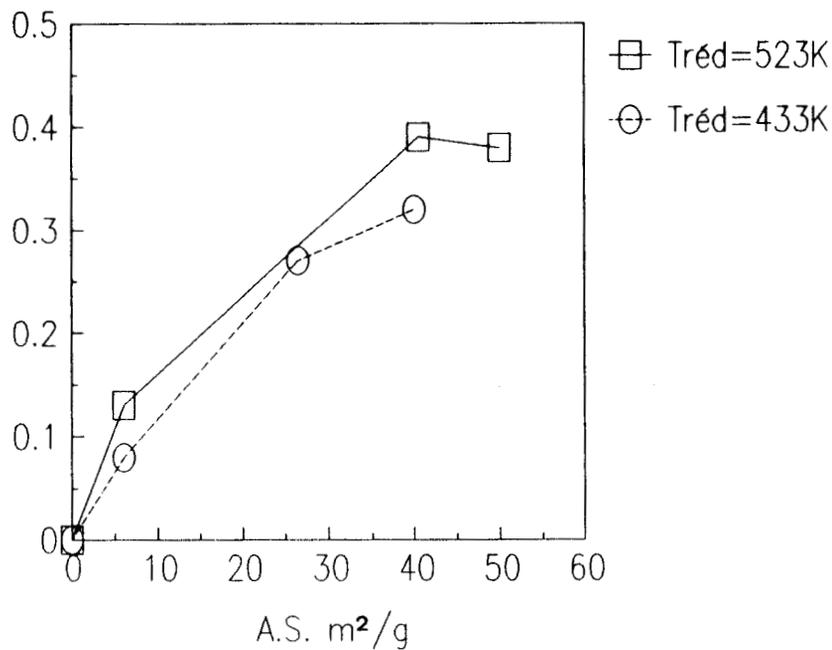


Figure 1-34: Evolution de la concentration en espèces hydrogène de surface H*s en fonction de l'aire spécifique des catalyseurs CuZn-O réduits à 433K ou 523K.

H*S 1000 mol/g

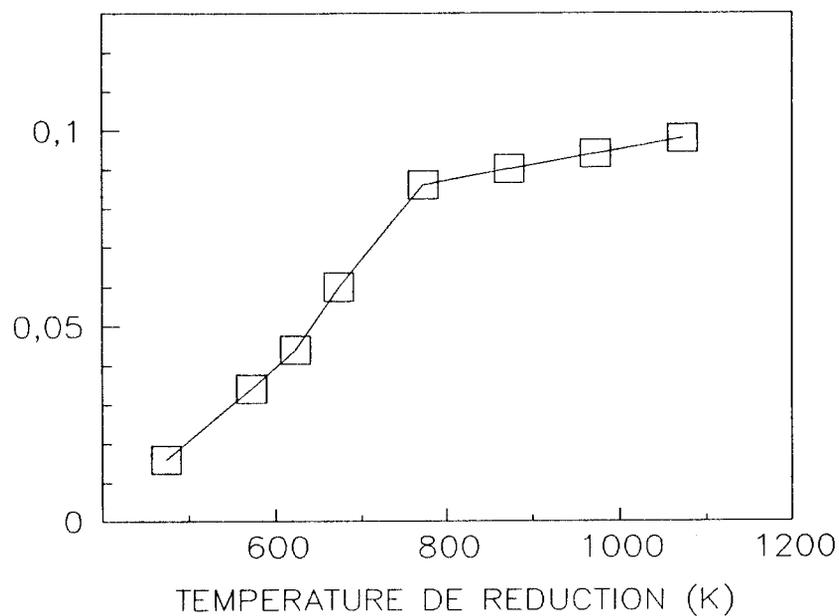


Figure 1-35: Evolution de la concentration en espèces H* de surface en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS₂/Al₂O₃.

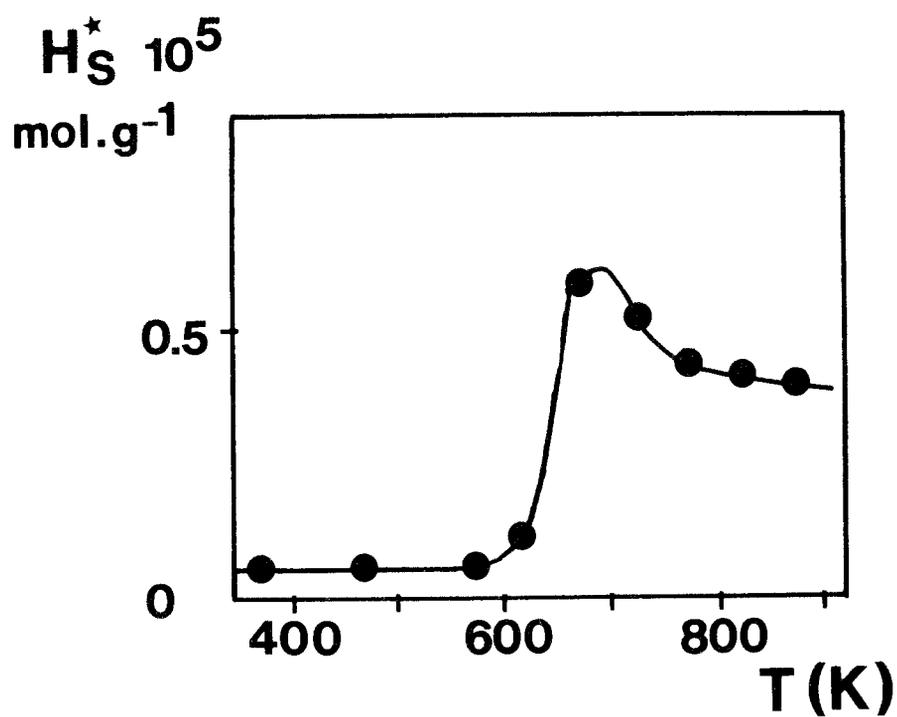


Figure 1-36: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H* en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS₂ massique: — d'aire spécifique 7m².g⁻¹

Lorsque la quantité en espèces hydrogène de surface H^*_s est retranchée de la concentration globale en espèces hydrogène du solide (H^*), la quantité restante représente les espèces H^* de la masse (H^*_B). Dans le cas de $MoS_2/\gamma Al_2O_3$, cette quantité reste très élevée. L'évolution de cette valeur avec la température de réduction du catalyseur est reportée sur la figure 1.37.

Pour des températures de réduction inférieures à 623K, H^*_B est faible. Ce n'est que pour des températures de réduction supérieures à 623K que H^*_B augmente fortement pour atteindre une valeur de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ lorsque le solide est réduit à 973K. Au-delà de ces températures de traitement, la quantité H^*_B diminue rapidement.

La question qui se pose est l'appartenance ou non de ces espèces hydrogène à la phase MoS_2 .

Le catalyseur $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ étudié comporte 9,2% en poids de Mo, les feuillets de MoS_2 sont bien dispersés à la surface de l'alumine, l'empilement moyen de ces feuillets est de 1,5 ⁽⁴⁵⁾.

Il est par conséquent bien difficile de concevoir une "masse" MoS_2 . De plus, lorsque la totalité des espèces H^* est rapportée en stoechiométrie à la phase MoS_2 , les valeurs trouvées sont trop importantes pour être uniquement dues à MoS_2 (cf. Chapitre 2 1.).

Le support joue donc un rôle. En effet, la thermoréduction sous H_2 de l'alumine a montré une déshydroxylation plus importante avec rupture de pente pour des températures de traitements supérieures à 573K (cf. figure 1.6), température pour laquelle la concentration en (H^*_B) commence à augmenter.

De plus, la diminution de $[H^*_B]$ pour des traitements à des températures supérieures à 973K correspond au changement de phase de l'alumine γ en alumine α .

Les supports sont réputés pour ne pas être inertes à la migration d'espèces hydrogène, ne serait-ce que par l'abondante littérature sur le phénomène "spillover" (dissociation de l'hydrogène sur une phase et migration sur une autre phase ne permettant pas la dissociation).

Mais il existe également des travaux montrant une dissociation hétérolytique d'hydrogène sur les oxydes réfractaires comme MgO ⁽⁴⁶⁾. En particulier, sur l'alumine, il a été montré qu'après déshydroxylation, la chimisorption dissociative de l'hydrogène pourrait avoir lieu avec formation d'espèces $Al^{3+}-H$ et OH ⁽⁴⁷⁾.

H*B 1000 mol/g

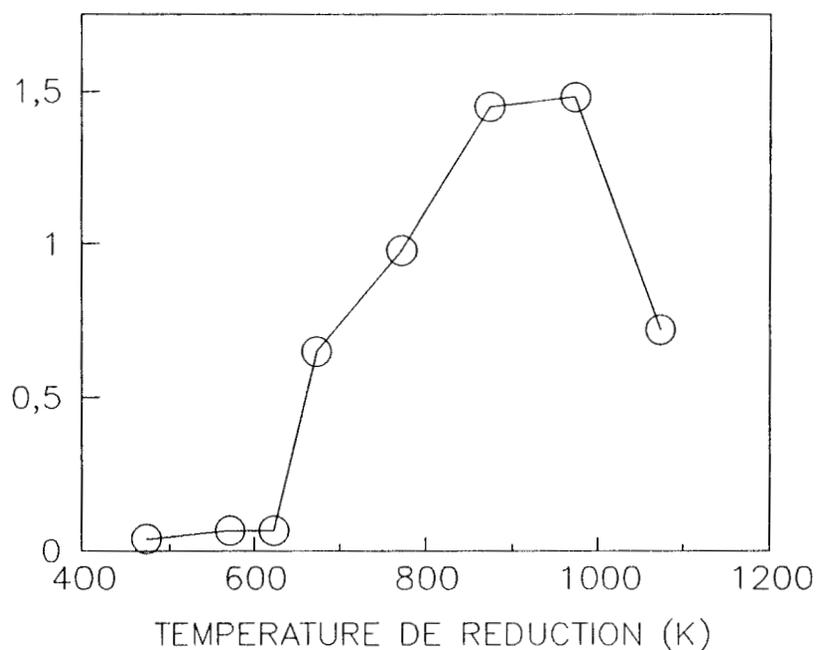


Figure 1-37: Evolution de la concentration en espèces H* de masse ($H^*_B = H^*_T - H^*_S$) en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS_2/Al_2O_3 .

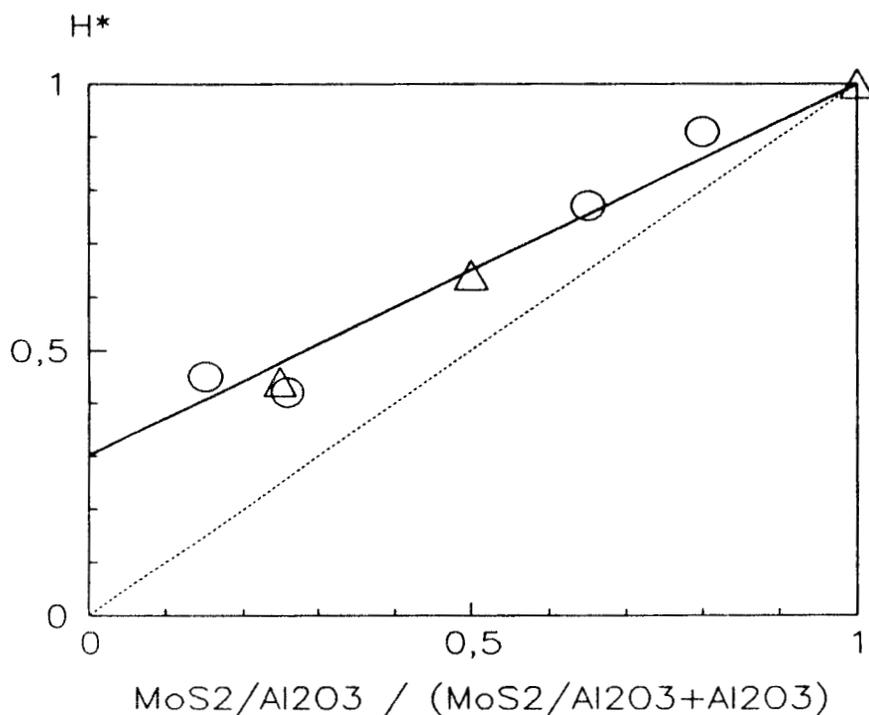


Figure 1-38: Evolution de la concentration relative en espèces hydrogène H* en fonction de la proportion relative de catalyseur MoS_2/Al_2O_3 par rapport au mélange mécanique MoS_2/Al_2O_3 - alumine.

L'alumine n'étant pas hydrogénante, le dosage d'espèces hydrogène H^* est impossible sur le support seul, par la méthode de consommation (cf. 1). Le principe du dosage est en effet basé sur l'hydrogénation de l'hydrocarbure par des espèces hydrogène du solide.

Dans le but de déterminer le rôle exact du support dans le stockage de l'hydrogène réactif, nous avons effectué des dosages de réservoirs d'hydrogène sur des mélanges mécaniques $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ et γAl_2O_3 à pourcentage variable en $MoS_2/\gamma Al_2O_3$, ceci pour une température de réduction choisie du mélange : 773K et une masse totale constante.

La figure 1.38 présente les résultats obtenus par la méthode dynamique de dosage par l'isoprène (cf. 1.1.3). La concentration en espèces hydrogène du mélange catalyseur + alumine vierge est reportée de manière relative au catalyseur $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ seul. L'axe des abscisses donne la fraction en masse de catalyseur $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ par rapport au mélange mécanique avec l'alumine vierge.

Il a été vérifié, après les tests de dosage, sur l'alumine vierge utilisée:

- qu'il n'y avait pas eu migration de Molybdène de $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ vers l'alumine vierge (par XPS)
- que l'alumine vierge n'était pas hydrogénante en tests catalytiques.

Les points expérimentaux se situent au-dessus de la première bissectrice et l'effet du support dans le stockage de l'hydrogène H^* est par conséquent très net.

L'extrapolation à zéro en masse de $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ donne la concentration en espèces H^* dû à l'alumine seule. Cette valeur correspond à 30% en H^* par rapport au catalyseur $MoS_2/\gamma Al_2O_3$.

Deux résultats différents sont donc obtenus sur le stockage de l'hydrogène dans le support :

- * Par la position du point d'inflexion du modèle cinétique ; la concentration H^*_B attribuée à la "masse" de $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ réduit à 773K est $H^*_1 = 0,97.10^{-3}$ mol.g⁻¹ (figure 1.37) ; elle correspond à la couverture par spillover de l'alumine grâce à la présence de "portes d'entrée et de sortie" que constitue la phase hydrogénante MoS_2 .

* Par des dilutions variables de mélanges mécaniques $\text{MoS}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et alumine vierge réduits à 773K, la quantité H^* attribuée à l'alumine vierge est $\text{H}^*_2 = 0,33.10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$ et correspond à la couverture directe de l'alumine par l'hydrogène.

L'étude des courbes cinétiques donnant l'évolution de la vitesse d'hydrogénation relative ($V_{\text{Hrel.}}$) en fonction de la concentration en espèces H^* du mélange mécanique (figure 1-39) montre des résultats différents de ceux observés sur les catalyseurs seuls (cf 2.). L'allure de la courbe est très proche de la première bissectrice et correspond davantage au modèle cinétique A qui a été envisagé dans le paragraphe 2.1. Ce modèle stipule une migration lente de H^* dans la "masse" et est cohérent avec une migration difficile entre les grains d'alumine qui se présentent sous la forme d'extrudés.

En conséquence, l'espèce hydrogène réactive H^* existe dans le support alumine, son stockage dépend de la création de lacunes anioniques dans le support et la capacité du réservoir dépend de la présence de portes d'entrée/sortie que constitue la phase hydrogénante. Ce concept peut vraisemblablement être généralisé à divers supports qui doivent se différencier par leur aptitude à privilégier ou non l'existence de ce phénomène.

4. INFLUENCE DES ESPECES H^* REACTIVES SUR LA MESURE DE L'AIRE METALLIQUE DU CUIVRE ⁽²⁶⁾

La mesure de l'aire métallique de catalyseurs est une donnée importante pour la détermination de la phase active. Dans ce but, différentes méthodes dynamiques d'adsorption d'oxygène ont été utilisées sur des catalyseurs oxydes à base de cuivre :

* Méthode classique : adsorption d'oxygène résultant de la décomposition de N_2O dans les conditions définies par Scholten ⁽⁴⁸⁾ : $P_{\text{N}_2\text{O}} = 26 \text{ KPa}$, $T = 363\text{K}$.

* Méthode mise au point au laboratoire ⁽⁴¹⁾ : adsorption d'oxygène pur à 153K (2,6% d'oxygène dans l'hélium, $d = 10 \text{ l.h}^{-1}$, masse de catalyseur = 100 mg). Cette méthode est basée sur le fait que seule la chimisorption d'oxygène a lieu sur le cuivre entre 137 et 153K.

Dans ces conditions, la physisorption d'oxygène et l'oxydation de la masse sont négligeables.

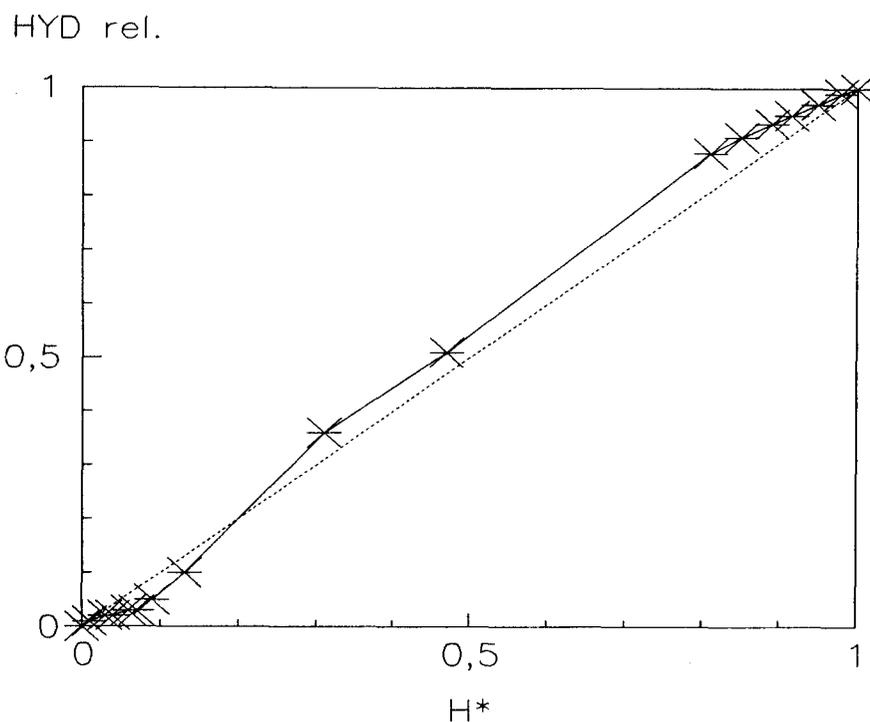


Figure 1-39: Activité d'hydrogénation sous hélium à 423K en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* du mélange mécanique MoS_2/Al_2O_3 - alumine (50-50) réduit à 773K.

TABLEAU 1-23

CATALYSEUR	O_2	N_2O
CuZn(30-70)	0,43	0,38
CuZn(70-30)	0,13	0,11

les valeurs sont exprimées en mg d'oxygène par g de catalyseur (température de réduction: 523K)

Quelle que soit la méthode utilisée, G. Wrobel a montré que les quantités d'oxygène adsorbé par un catalyseur CuZn-0, préalablement réduit, sont similaires. Tableau 1.23 ⁽²⁶⁾.

Ces valeurs sont comparables à celles répertoriées par Paris et Klier ⁽⁴⁹⁾, mais tout de même plus importantes.

L'aire métallique (S_{Cu}) est calculée d'après les données établies par Scholten (a) et confirmées par Nanta et al. ⁽⁵⁰⁾ suivant le formule :

$$S_{Cu} = N_o \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,35 \cdot 10^{-19} \text{ (m}^2\text{)}$$

N_o : Nombre de moles d'atomes d'oxygène adsorbé

$1,35 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$: aire occupée par 2 atomes de Cu considérant que les plans de plus grande densité (100), (110) et (111) existent en proportions égales ^(51, 52).

L'hypothèse effectuée alors dans la détermination de l'aire métallique est que l'oxygène n'est adsorbé que par du cuivre métallique.

Cependant, lorsque la contribution des espèces hydrogène réactives de surface H^*_s est prise en compte dans la comptabilisation de l'oxygène consommé, le calcul aboutissant à la taille des particules de cuivre donne des résultats nettement différents.

Le tableau 1.24 permet de comparer, sur deux catalyseurs CuZn-0, les résultats d'aires métalliques obtenues lorsque la concentration en espèces hydrogène réactives de surface (H^*_s) est prise ou non en compte.

Les différences observées avec les résultats de Klier ^(49, 53) peuvent s'expliquer par les différences de traitements subis par les catalyseurs avant adsorption.

La taille des particules de cuivre du catalyseur CuZn 30-70 I a été estimée par G. Wrobel par microscopie électronique : 14,0 nm et déduite de la longueur des pics de diffraction X : 12,0 nm. Ces valeurs sont plus proches de la taille obtenu lorsque la contribution de H^*_s est prise en compte (d_2).

Pour le catalyseur CuZn 70-30 N_2 , l'importance des espèces H^*_s est nettement plus marquée. La taille obtenue en tenant compte de la concentration en H^*_s est de 137 nm comparée à des tailles de 100 à 150 nm observées par microscopie électronique.

Dans les conditions expérimentales utilisées, il est clair que l'oxydation d'espèces hydrogène réactives de surface joue un rôle important durant l'adsorption d'O₂ ou N₂O et qu'elle ne peut être négligée.

De plus, Scholten a souligné récemment que les supports pouvaient ne pas être inertes à l'adsorption de N₂O (54). En effet, Evans et al. (55) ont explicité les surestimations d'aires métalliques obtenues sur des catalyseurs contenant des oxydes de Cr, Zn et Al par l'oxydation du cuivre du réseau par N₂O. Il serait plus vraisemblable de croire à la présence d'espèces hydrogène réactives dans ces oxydes.

5. NATURE ET LOCALISATION DES ESPECES HYDROGENE REACTIVES

5.1. Oxydes

5.1.1. Nature des espèces H*

Dans le paragraphe 1.1., nous avons clairement montré que les différents oxydes à base de cuivre que nous avons étudiés (CuCr-O, CuAl-O, CuZn-O) sont des réservoirs réversibles d'hydrogène réactif.

Les espèces hydrogène du solide peuvent être extraites en utilisant deux méthodes différentes :

- * l'hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène gazeux (1.1.).
- * deutération de l'isoprène sur un catalyseur constitué d'un réservoir d'hydrogène (réduit sous hydrogène) (1.3.).

En apparence des résultats légèrement différents sont obtenus par ces deux méthodes mais ils peuvent être explicités et rendus cohérents par l'étude du mécanisme réactionnel d'hydrogénation (cf. 1.3.).

Le mécanisme d'hydrogénation a été décrit par M. Daage (37) par une attaque nucléophile conduisant à des intermédiaires anioniques. Ainsi, il en a été déduit que le premier hydrogène introduit dans la molécule est de type hydrure et que la dissociation de l'hydrogène moléculaire est hétérolytique (schéma 1.10).

Le réservoir d'hydrogène dosé par hydrogénation de l'isoprène en absence d'hydrogène dans la phase gaz correspond donc :

- * pour moitié à des espèces hydrures
- * pour moitié à des protons provenant des groupements hydroxyles du catalyseur.

TABLEAU 1-24

CATALYSEUR	SANS LA CONTRIBUTION DE H ⁺ S		AVEC LA CONTRIBUTION DE H ⁺ S	
	AIRE METALLIQUE m ² g ⁻¹	TAILLE DE PARTICULE nm	AIRE METALLIQUE m ² g ⁻¹	TAILLE DE PARTICULE nm
CuZn(30-70)	21,8	4,1	6,1	14,5
CuZn(70-30)	6,6	32,0	1,5	137,0

Tableau 1-25: Relation entre la structure des sites et leurs réponses aux réactions caractéristiques ⁽⁴⁰⁾.

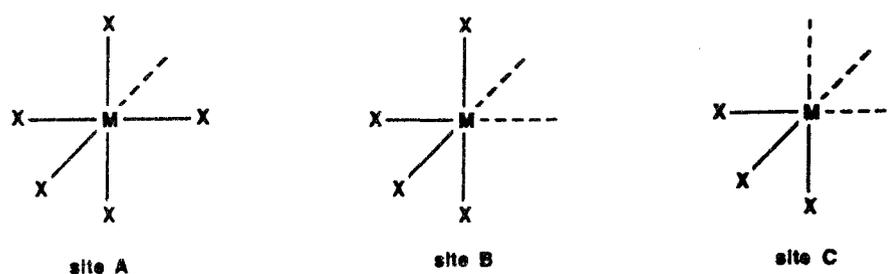
Réaction caractéristique	Désignation et représentation				
	A	B	BH	C	CH
adsorption de CO ou C ₂ H ₄	+	+	+	+	+
adsorption de H ₂	-	+	-	+	+
échange H ₂ - D ₂	-	-	-	-	+
hydrogénation des alcènes	-	-	-	+	+
échange C ₂ H ₄ - D ₂	-	-	-	+	+
isomérisation des alcènes ou échange C ₂ H ₄ - C ₂ D ₄	-	-	+	-	+

La capacité d'un solide à posséder des lacunes anioniques semble donc être le point critique au stockage de l'hydrogène de type hydrure. Quant au rôle du second cation, il consiste entre autre à stabiliser une structure la plus lacunaire possible.

5.1.3. Modélisation

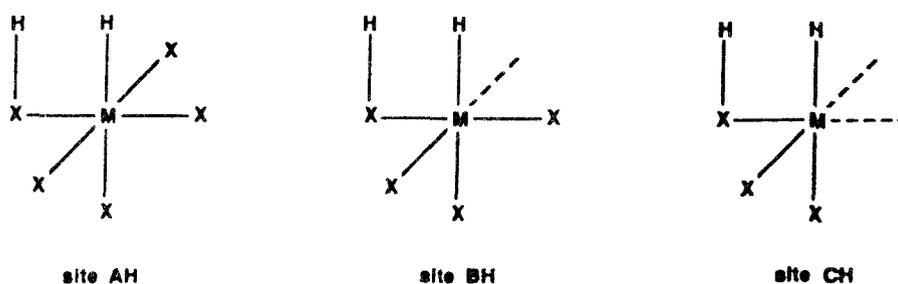
Selwood a utilisé, pour décrire les sites catalytiques, le principe selon lequel l'insaturation de coordination est nécessaire pour l'activité catalytique (57).

Siegel (40) a donc défini trois types de sites présents sur l'oxyde de chrome.



L'étude du mécanisme réactionnel sur le "chromite de cuivre" (37,38) a mis en évidence un processus de rupture hétérolytique pour l'activation de l'hydrogène moléculaire.

Dans ce cas, trois types nouveaux de sites sont obtenus :



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

Siegel suggère que ces structures peuvent être caractérisées par les réactions qu'elles engendrent. Cette classification est résumée dans le tableau 1.25.

L'utilisation du marquage isotopique permet le dosage des espèces hydrures uniquement. Le proton provient de la phase gaz. Il existe tout de même une participation des groupements OH lorsque le catalyseur est fortement hydroxylé.

5.1.2. Localisation

La taille des réservoirs d'hydrogène des différents oxydes étudiés (1.1) montre que le stockage de l'hydrogène dépend fortement de l'état de désordre du matériau, c'est-à-dire de l'existence de lacunes de coordination.

C'est ainsi que la concentration en espèces H* varie suivant de nombreux paramètres :

- * nature et rapport stoechiométrique du second cation
- * mode de préparation
- * phase gaz utilisée lors de la décomposition
- * température de calcination
- * température de réduction sous hydrogène

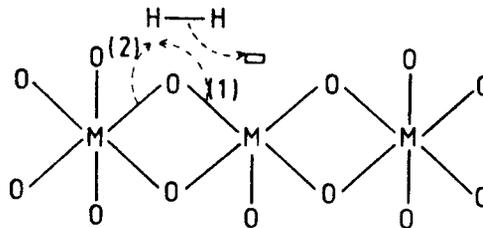
Le chromite de cuivre de rapport Cu/Cr = 1 est en ce sens très particulier car deux phénomènes différents augmentent sa capacité en tant que réservoir d'hydrogène :

- d'une part, sa température de décomposition, beaucoup plus faible (643K par rapport à 1083K), conduit à un système moins bien cristallisé.
- d'autre part, la réduction d'une partie des ions Cu²⁺ en sites tétraédriques donne du cuivre métallique qui vient surtout s'agglomérer en surface. On forme par conséquent des lacunes cationiques et, du fait de la perte d'ions O²⁻ sous forme d'eau, des lacunes anioniques. L'aire spécifique s'en trouve fortement augmentée.

La présence importante d'ions aluminium en sites tétraédriques diminue fortement ce phénomène dans le cas de l'aluminate. Ils ne peuvent en effet pas être extraits. On constate d'ailleurs, en thermogravimétrie, que la perte de masse sous hydrogène reste faible à 573K (figure 1.3) et l'augmentation du désordre lors de la réduction reste donc faible.

La nature hydrure de la moitié des espèces hydrogène H* suppose que ces espèces sont localisées dans les lacunes anioniques. Ceci est tout à fait probable étant donné la taille d'une espèce H⁻ (1,54 Å) comparée à celles des espèces O⁻ et O²⁻ (1,76 Å et 1,32 Å respectivement) ⁽⁵⁶⁾.

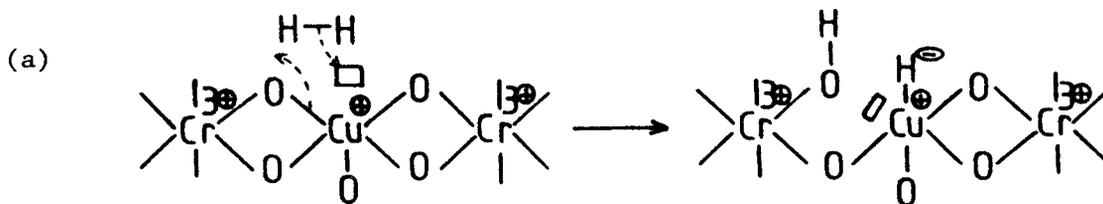
Ce modèle a été proposé, par analogie aux complexes du rhodium, et a été appliqué à de nombreux systèmes de structure cristalline, tels que Cr_2O_3 , Co_3O_4 . Toutefois si, comme nous le proposons, les ions H^- sont localisés dans les lacunes anioniques, ce modèle ne permet pas de rendre compte réellement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



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

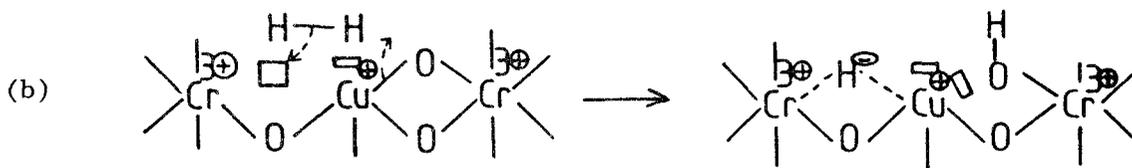
De plus, lorsqu'un tel modèle est appliqué à un système mixte, tel que le "chromite de cuivre", la rupture de la liaison Cu-O est plus probable que celle de Cr-O, compte-tenu des énergies de liaison. Celles-ci sont, en effet, inversement proportionnelles à la distance entre les ions qui sont respectivement 2,28 Å et 1,95 Å (valeurs obtenues à partir des rayons ioniques ⁽⁵⁸⁾).

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



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

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



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

Etant donné la concentration des ions Cu^+ par rapport à celles des ions Cr^{3+} (1/10), une observation de la maille spinelle suggère que de tels arrangements sont très probables (figures 1.3, 1.5, 1.7) (plans (100) (110) et (111) par exemple).

Cette modélisation est applicable également à l'aluminate cuivrique.

5.2. Sulfures

Des mesures de diffraction de neutrons révèlent sur MoS_2 l'existence de deux sites sur lesquels l'hydrogène peut s'adsorber ^(30,36). L'un des sites est saturé pour des pressions inférieures à 1 atm. et à des températures inférieures à 473K, il a été attribué au site qui permet la formation de liaisons S-H linéaires. Le second site ne permet des adsorptions d'hydrogène qu'à des températures supérieures (>423K) et n'est saturé qu'à des pressions de 50 atm. ⁽⁵⁹⁾. Une différenciation plus importante entre des modèles structuraux et des atomes d'hydrogène lié par une seule ou plusieurs liaisons sur les positions de bords ou du plan de base n'a cependant pas été possible ^(30,36,59).

L'existence de systèmes MoS_2 non-stoechiométrique comportant à la fois une grande densité de lacunes anioniques et une quantité importante d'espèces hydrogène a tout de même été remarquée ⁽⁶⁰⁻⁶²⁾.

Dans la partie dosage de réservoir, nous avons constaté que les sulfures réduits sont des réservoirs d'hydrogène au même titre que les oxydes. Comme l'importance des lacunes anioniques dans le stockage de l'hydrogène a été remarquée dans le cas des catalyseurs oxydes ; la possibilité de leur dénombrement sur la phase active MoS_2 réduite est par conséquent de grand intérêt.

Le traitement réducteur sous hydrogène provoque la création d'insaturations de coordination sur les ions Mo de bords des feuillets de MoS_2 . Le dénombrement et la localisation des lacunes anioniques créées par le départ d' H_2S ont été présentés dans le chapitre 1 (2.3.2.). La concentration en espèces hydrogène réactives H^* peut donc être reportée en fonction du rapport S/Mo du feuillet MoS_2 .

5.2.1. Localisation des espèces H^*

5.2.1.1. MoS_2 massique :

La figure 1.40 présente l'évolution de la concentration totale en espèces hydrogène réactives (H^*_T) du solide MoS_2 massique en fonction du rapport S/Mo. Les résultats sont présentés pour le catalyseur dont l'aire spécifique a été stabilisée.

Une courbe en cloche est obtenue, avec un maximum pour un rapport S/Mo = 1,93.

Les espèces H^* apparaissent à des températures suffisamment importantes pour qu'une partie des ions soufre de bord des feuillets de MoS_2 soit éliminée. Ainsi, la concentration en espèces H^* dépend de la présence de lacunes anioniques créées sur les bords des feuillets de MoS_2 .

Lo Jacono et al. ont déjà proposé que des espèces hydrogène réversibles soient associées à la présence de lacunes anioniques ⁽⁶³⁾ et Moyes a attribué aux bords des feuillets de MoS_2 des quantités similaires d'hydrogène à celles trouvées dans la présente étude. Dans leur matériau défini par les stoechiométries $\text{MoH}_{0,067}\text{S}_2$, 0,011 mol. d'hydrogène par mole de MoS_2 ont été établis comme de l'hydrogène du "plan de bord" ⁽²⁷⁾.

L'évolution des espèces H^* de surface (H^*_s , cf. 4) en fonction du rapport S/Mo est reportée sur la figure 1.41. Avec la création de lacunes anioniques, la concentration H^*_s augmente et atteint un maximum pour un rapport S/Mo = 1,96. Pour des rapports S/Mo plus faibles, la concentration en H^*_s diminue

H*T 1000 mol/g

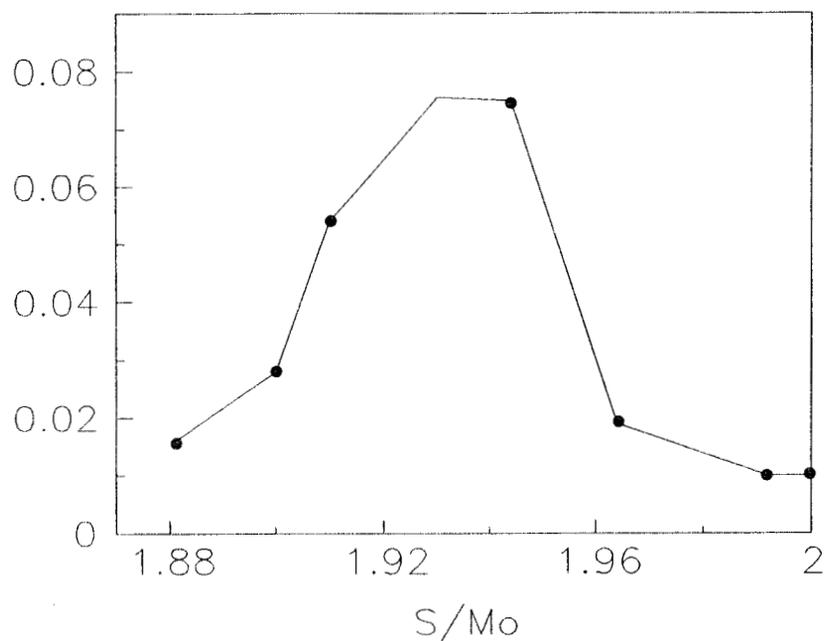


Figure 1-40: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H^*_T en fonction du rapport S/Mo du catalyseur MoS_2 massique.

H*S 1000 mol/g

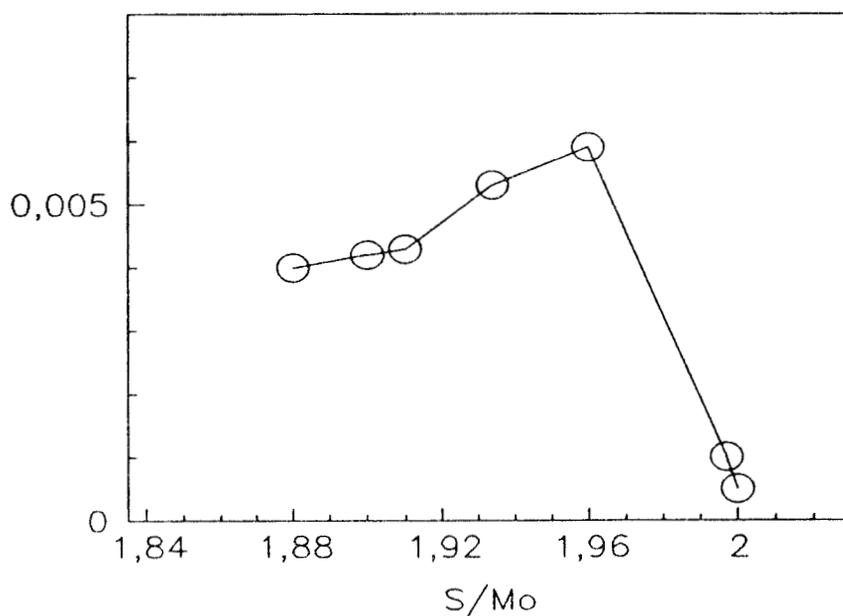


Figure 1-41: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H^* de surface en fonction du rapport S/Mo du catalyseur MoS_2 massique.

légèrement et se stabilise presque lorsque le rapport S/Mo varie entre 1,91 et 1,88. Il existe une différence dans la position du maximum de H^*_T et H^*_S en fonction du rapport S/Mo : 1,93 comparé à 1,96.

La concentration en espèces H^* , qu'elles soient de masse ou de surface dépend fortement de la concentration en lacunes anioniques. Cependant, il existe une différence entre la "masse" et la "surface" que nous discuterons dans la suite de l'étude.

5.2.1.2. $MoS_2/\gamma Al_2O_3$:

La concentration en espèces H^* du catalyseur supporté $MoS_2/\gamma Al_2O_3$ se comporte en fonction du rapport S/Mo d'une manière légèrement différente à ce qui a été observé sur le catalyseur massique. La [figure 1.42](#) montre qu'on n'observe pas vraiment une courbe en cloche même si la partie correspondant aux stoechiométries en S plus élevée (S/Mo = 2 à 1,2) présente une allure analogue, ceci en fait jusqu'au maximum, obtenu pour un rapport S/Mo = 1,25.

Cependant, l'évolution du rapport S/Mo est la représentation de la création de lacunes sur MoS_2 . Nous avons vu précédemment que la "masse" du catalyseur MoS_2 supporté sur γAl_2O_3 devait être plutôt représentée par l'alumine. De plus, il est certain que le traitement réducteur provoque la création de lacunes anioniques, par perte d'eau, dans l'alumine. Ceci de manière plus importante pour des températures de réduction supérieures à 593K comme le montre la thermoréduction sous hydrogène présentée sur la [figure 1.6](#).

Par conséquent, si la dépendance du stockage de l'hydrogène avec la création de lacunes anioniques est claire, la représentation [figure 1.42](#) est sujette à caution.

L'espèce hydrogène de surface H^*_S prend alors tout son sens et son évolution en fonction de la stoechiométrie S/Mo est présentée [figure 1.43](#).

L'allure de la courbe est similaire à celle obtenue sur le solide massique. La concentration en espèces H^*_S augmente de manière quasi linéaire en fonction de la diminution du rapport S/Mo. Lorsque la stoechiométrie en S atteint la valeur de 1,5, le nombre d'espèces H^*_S se stabilise et reste constant, même pour des rapports S/Mo aussi faible que 0,75.

Tout comme pour MoS_2 massique, il existe une différence dans la position de la valeur maximale en H^*_T et H^*_S . La valeur maximale en espèces H^*_S est atteinte pour un rapport S/Mo supérieur à celui obtenu avec H^*_T (1,5 comparé à 1,25 respectivement).

H* 1000 mol/g

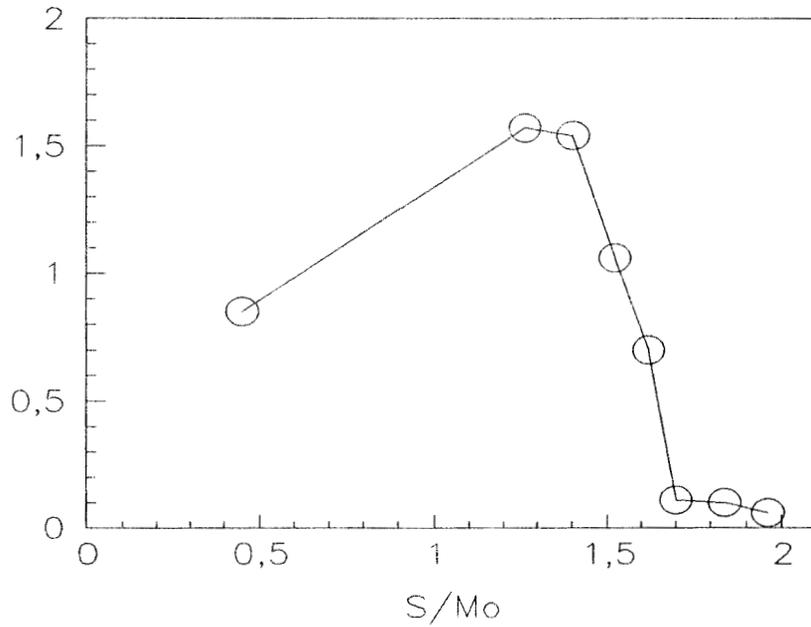


Figure 1-42: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H* en fonction du rapport S/Mo du catalyseur MoS₂/Al₂O₃.

H*S 1000 mol/g

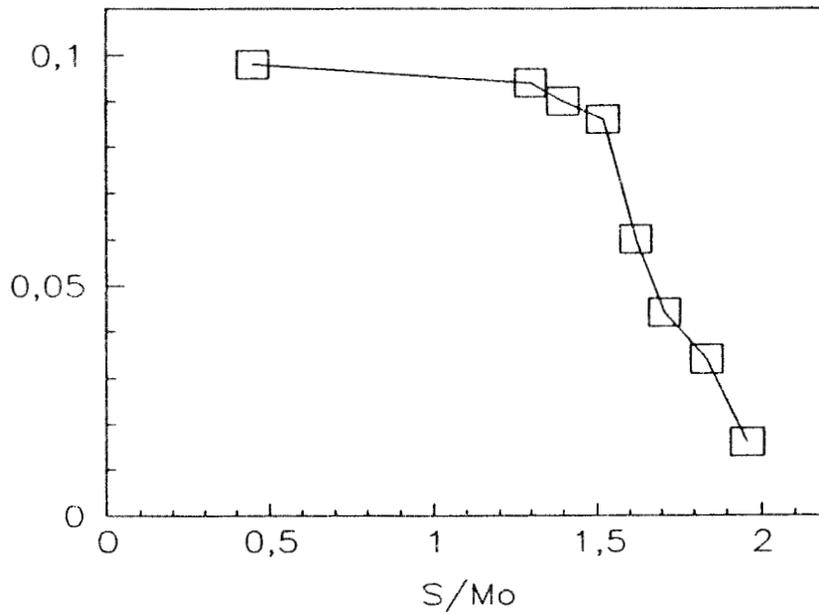


Figure 1-43: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H* de surface en fonction du rapport S/Mo du catalyseur MoS₂/Al₂O₃.

Il existe par conséquent également un problème "masse" et "surface" mais vraisemblablement d'un ordre différent de celui posé par le catalyseur MoS₂ massif.

5.2.2. Modélisation

La modélisation du feuillet MoS₂ a permis d'aboutir dans le chapitre 1 (2.3.2) à la localisation des lacunes anioniques créées par le traitement réducteur sous hydrogène.

L'étude des réservoirs d'hydrogène en fonction de la température de réduction et par conséquent de la stoechiométrie en S du feuillet MoS₂, concerne des plages de température où les sulfures désorbés sont en majorité les sulfures (pontés) de bords (soufre de type II : Se(II)) localisés dans le plan ($\bar{1}010$).

Le catalyseur MoS₂/ γ -Al₂O₃ comprend 9,2% en poids de Mo ce qui correspond à 2,6 at. de Mo par nm² de support. Le nombre de feuillets de MoS₂ peut être évalué en considérant que la phase active MoS₂ est constituée de feuillets hexagonaux, modèles comportant 61 atomes de molybdène (n= 5 at. de Mo par bord). Le nombre de feuillets est alors estimé à $N = 0,043 \text{ at.nm}^{-2}$.

Le nombre d'espèces H_s* par bord de type II (plan ($\bar{1}010$)) en est facilement déduit. Le tableau 1.26 résume les valeurs obtenues et permet la comparaison avec la proportion en lacunes anioniques par rapport à la quantité H_s*. Ainsi, pour une température de réduction de 773K, le nombre d'espèces hydrogène par bord de feuillet est estimé à 2 et la proportion de lacunes est environ 5 fois plus élevée.

Pour les faibles températures de réduction, la proportion de lacunes par rapport à la quantité d'hydrogène est moins élevée : rapport variant de 2 à 4. Elle devient nettement plus grande (>6) pour des températures de traitement élevées (>873K) et comme la concentration en H_s* reste constante (figure 1.43), c'est uniquement la quantité de lacunes qui augmente.

Par ailleurs, il est possible de comparer les courbes expérimentales donnant H* en fonction du rapport S/Mo avec les courbes modèles présentant l'évolution statistique d'ions Mo de bord à taux d'insaturation différents (figure 1.8).

Ces courbes modèles peuvent être dotées en abscisse de rapports S/Mo comparables à ceux observés expérimentalement. Cette évolution en stoechiométrie sous-entend, bien sûr, une taille de cristallite particulière.

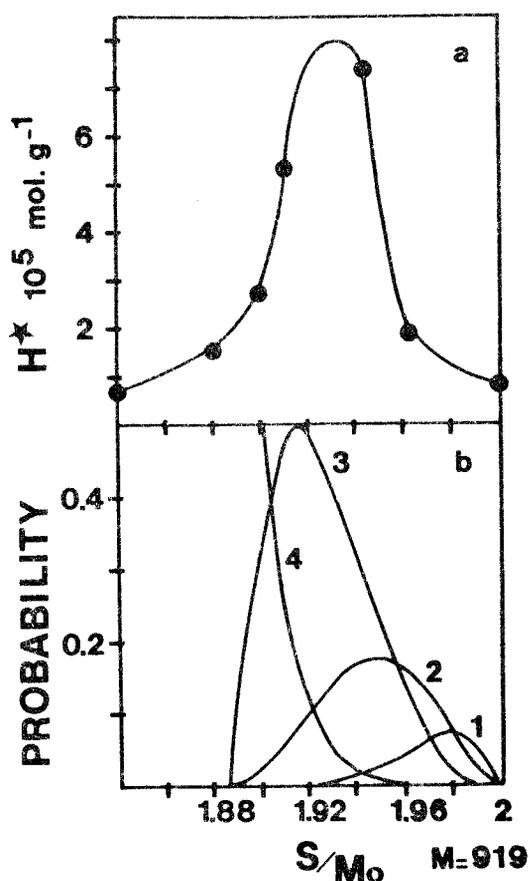


Figure 1-44: a) Evolution de la concentration en espèces hydrogène H^* en fonction du rapport S/Mo du catalyseur MoS_2 . b) Evolution statistique des sites 1M , 2M 3M et 4M en fonction du rapport S/Mo pour un feuillet modèle hexagonal constitué de $M= 919$ ions Mo ($n= 18$ ions Mo par bord).

TABLEAU 1-26: MoS_2/Al_2O_3

TEMPERATURE DE REDUCTION K	H^*_S 10^3 mol. g^{-1}	H^*_S $\text{at. nm}_{\text{SUPPORT}}^{-2}$	H^*_S/N	$H^*_S/3N$	LACUNES/ H^*_S
473	0,010	0,05	1,2	0,4	2
573	0,034	0,10	2,5	0,8	4
623	0,044	0,13	3,3	1,0	6
673	0,060	0,18	4,5	1,5	6
773	0,086	0,25	6,3	2,1	5
873	0,090	0,27	6,8	2,3	6
973	0,094	0,28	7,0	2,3	8
1073	0,098	0,29	7,3	2,4	15

La figure 1.44 permet la comparaison entre les résultats expérimentaux (a) obtenus sur MoS₂ massif et les courbes modèles (b). Les valeurs des rapports S/Mo théoriques ont été obtenues en considérant un feuillet modèle de forme hexagonale constitué de 919 ions Mo. Le bord du feuillet contient donc $n = 18$ ions Mo.

L'allure de la courbe expérimentale (figure 1.44a) ne permet pas de connaître exactement la nature des types de sites concernés par le stockage de l'hydrogène. Seuls les sites à 4 insaturations de coordination peuvent être éliminés. En effet, si tous les sites étaient concernés, une corrélation linéaire serait obtenue entre la concentration en H* et la création de lacunes anioniques.

Les sites comportant 1 lacune ne peuvent jouer, éventuellement, qu'un rôle minime et de toute manière uniquement pour de très faibles taux d'insaturation. Il est difficile par conséquent de ne pas les prendre en compte.

La corrélation entre la concentration en espèces H* (H*_T et H*_S) et la probabilité d'existence de certains sites a été effectuée. Pour cela, différents cas de figures ont été envisagés, mais dans cette étude préliminaire l'hypothèse d'un coefficient d'occupation de H* identique par type de site a dû être considéré. Les différentes possibilités de sites concernés par le stockage de H* sont:

- sites à 3 lacunes seuls (probabilité d'existence: $p(3)$ -cf partie annexe-)
- sites à 3 et 2 lacunes: $p(3) + p(2)$
- sites à 3, 2 et 1 lacunes : $p(3) + p(2) + p(1)$

Dans tous les cas, différentes tailles de cristallites ont été envisagées pour obtenir la meilleure corrélation possible.

Les figures 1.45 et 1.46 présentent les meilleurs résultats que nous avons pu obtenir avec le solide MoS₂ massif. Pour le catalyseur supporté sur γ Al₂O₃, seules les espèces H*_S ont été prises en compte et les résultats sont présentés figure 1.47.

Les valeurs $p(1)$, $p(2)$ et $p(3)$ sont obtenues à partir des rapports S/Mo expérimentaux et en utilisant les courbes de référence présentées figures 1.8 rapportées à une stoechiométrie en S du feuillet MoS₂ modèle.

Dans tous les cas, c'est en considérant l'ensemble des sites à 1, 2 et 3 insaturations de coordination que la meilleure corrélation est obtenue (sachant que le fait de prendre en compte les sites ¹M modifie peu les résultats et uniquement ceux proches de l'origine).

H*T 1000 mol/g

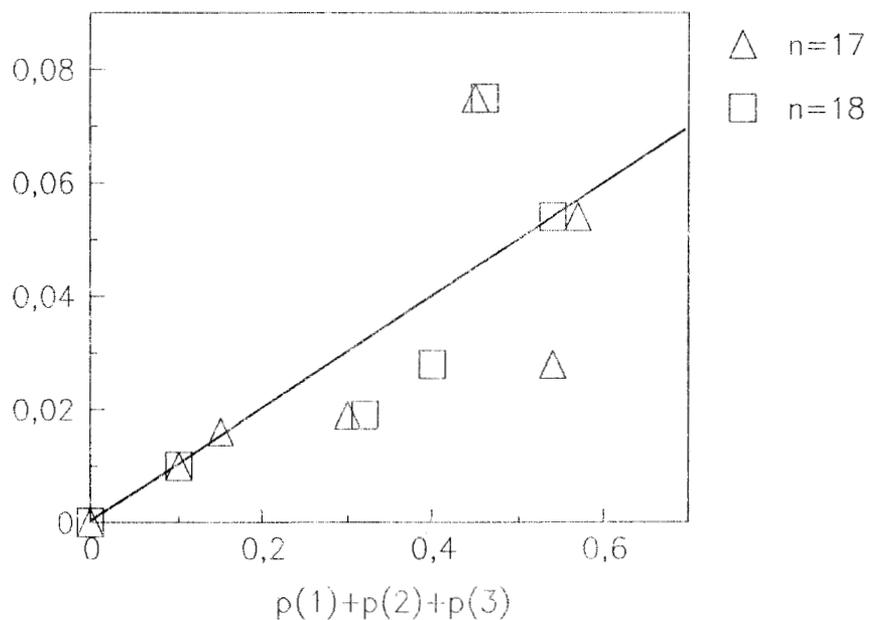


Figure 1-45: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H* en fonction de la probabilité d'avoir des sites ¹M, ²M et ³M sur MoS₂ massique pour 2 tailles de cristallite (n= 17 ou 18 ions Mo par bord de feuillet hexagonal).

H*S 1000 mol/g

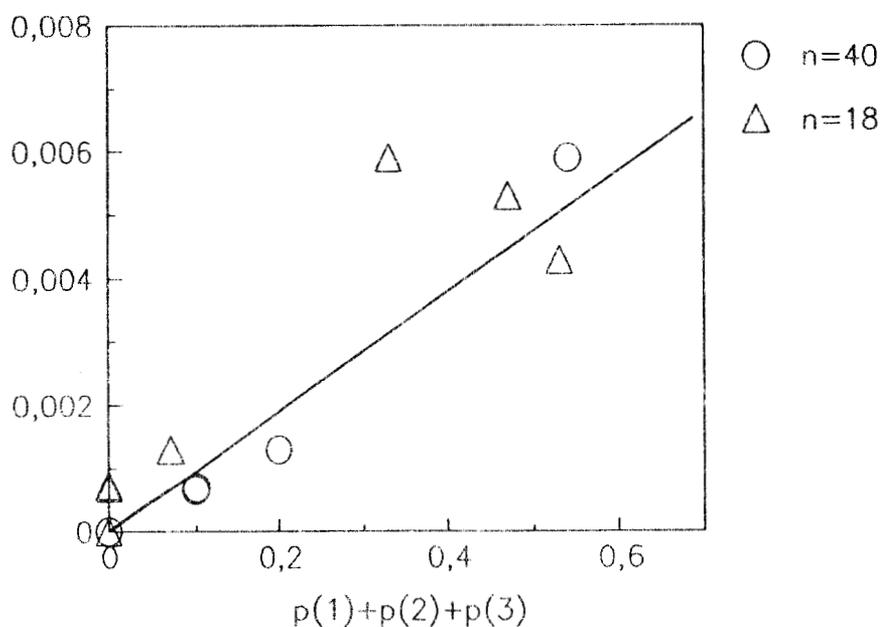


Figure 1-46: Evolution de la concentration en espèces hydrogène H* de surface en fonction de la probabilité d'avoir des sites ¹M, ²M et ³M sur MoS₂ massique pour 2 tailles de cristallite (n=18 ou 40 ions Mo par bord de feuillet hexagonal).

Les droites obtenues passent par l'origine et confirme la nécessaire présence d'insaturations de coordination dans le stockage de l'hydrogène. De plus, il semble que l'hydrogène occupe les différents sites de la même manière. Par conséquent il est fortement probable qu'il n'y a qu'une espèce H^* par site. Ceci en accord avec les résultats, précédemment obtenus sur le catalyseur MoS_2/Al_2O_3 , montrant la proportion plus importante de lacunes par rapport à la concentration en espèces H^* .

Différentes tailles sont proposées dans chaque cas de modélisation. Elles sont proches en valeur lorsque la variation joue énormément mais dans le cas de H^*_S pour MoS_2 massique, la variation étant faible, deux valeurs extrêmes ont été présentées (figure 1.46).

Le réservoir d'hydrogène de MoS_2 massique donne une taille de cristallite M de 919 ions Mo ($n = 18$ ions Mo de bord) (figure 1.45), alors que les espèces H^*_S sont mieux corrélées lorsqu'une taille $M = 4681$ ions Mo ($n = 40$ ions Mo de bord) est envisagée (figure 1.46).

De manière analogue, lorsque les espèces H^* (H^*_T et H^*_S) étaient reportées en fonction du rapport S/Mo , la position du maximum n'était pas obtenue pour une même valeur de S/Mo (figures 1.40 et 1.41).

Cette contradiction apparente peut tout de même trouver une explication logique :

Les espèces hydrogène réactives H^* sont consommées par diffusion de la masse vers la surface et réaction à la surface du solide.

Par conséquent, une grande majorité d'ions Mo de bords comportant des insaturations de coordination peuvent être accessibles à l'espèce H^* par diffusion et inaccessibles au diène. Ainsi, les feuillets de surface peuvent être "vus" plus grand ($M = 4681$ Mo ; 240 \AA) que les feuillets de masse ($M = 919$ Mo ; 120 \AA).

En fait, l'estimation de la taille moyenne des cristallites de MoS_2 massique est un problème dû à la structure en "chiffon" de ce solide ⁽⁶⁴⁾. Il est probable que les cristallites soient plus petits mais suffisamment "collés" les uns aux autres pour provoquer des perturbations dans l'estimation de la taille.

Seule l'évolution des espèces H^*_S a été considérée dans le cas du catalyseur supporté, la perturbation due à l'alumine étant importante sur la valeur H^*_T .

Sur la figure 1.47, trois tailles de feuillets hexagonaux de MoS_2 ont été considérées car, pour de petites tailles de cristallites, une faible variation en dimension provoque de grandes différences sur les courbes modèles quant à l'évolution du rapport S/Mo sur l'axe des abscisses. Ces différentes tailles correspondent à des feuillets constitués de $M = 61, 37$ et 19 ions Mo ($n = 5,4$ et 3 ions Mo par bord).

La microscopie électronique du catalyseur $\text{MoS}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ donne une estimation de la taille à 30 \AA ^(44,64), ce qui correspondrait à des feuillets modèles hexagonaux de $M = 61$ ions Mo ($n = 5$ ions Mo par bord).

Etant donné qu'il existe une distribution de tailles de cristallites qui augmente avec l'effet de la température de traitement, les résultats présentés dans cette étude sont tout à fait cohérents.

Les paramètres importants intervenant dans la composition de la phase active sont par conséquent:

la présence de lacunes anioniques

l'existence d'espèces hydrogène réactives, vraisemblablement de type hydrure, liées à la concentration des lacunes anioniques.

Les solides, de type oxyde ou sulfure, activés sous hydrogène, se comporte en réservoir d'hydrogène dont la capacité dépend du degré d'insaturation du solide.

H*S 1000 mol/g

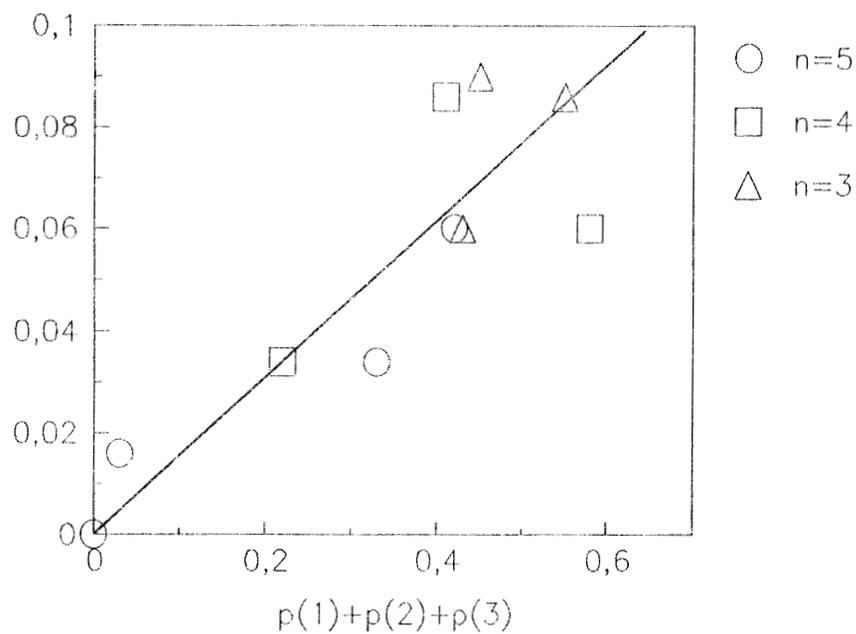


Figure 1-47: Corrélation entre la concentration en espèces hydrogène H* de surface et la probabilité d'avoir des sites ¹M, ²M et ³M sur le catalyseur MoS₂/Al₂O₃ pour différentes tailles de cristallite (n= 3, 4 ou 5 ions Mo par bord de feuillet hexagonal).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. OZAKI, "Isotopic studies of heterogeneous catalysis" Academic Press, New York (1977).
- (2) a) S. KHOOBIAR, J. Phys. Chem. **68**, 411 (1964).
b) S. KHOOBIAR, R.E. PECK and B.J. REITZER, "Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis, Amsterdam (1965), p. 338.
- (3) "Hydrogen effects in Catalysis", Eds. Z. PAAL and P.G. MRNON, M. DEKKER, p. 1 (1988).
- (4) W.C. CONNER, G.M. PAJONK and S.J. TEICHNER, "Advances in Catalysis", Vol. 34, "Spillover of Adsorbed Species", 1986, p. 1.
- (5) S.J. TAUSTER, S.C. FUNG and R.L. GARTEN, J. Am. Chem. Soc. **100**, 170 (1978).
- (6) G.C. BOND, in "Metal-Support and Metal-additive effects in catalysis", Vol. 11 (B. IMELIK et al. Eds.) Elsevier, Amsterdam, p. 1 (1982).
- (7) P.A. SERMON and G.C. BOND, Catal. Rev. **8**, 211 (1973).
- (8) D.A. DOWDEN, Catalysis, Vol. 8, Chemical Society, London (1980), Chap. 6.
- (9) P.A. SERMON and G.C. BOND, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, **72**, 730 (1976).
- (10) B. GERAND and M. FIGLARZ, in Catalysis Vol. 8, Chemical Society, London, p. 275 (1980).
- (11) D. TINET, H. ESTRADÉ-SZWARCKOPF and J.J. FRIPIAT in "Metal-hydrogen Systems" (T.N. VEZIROGLU, ed.) Pergamon Press, Oxford (1982).
- (12) G.C. BOND and J.B.P. TRIPATHI, J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, **72**, 98" (1976).
- (13) P. DELMON, React. Kinet. Catal. Lett. **13**, 203 (1980).
- (14) D. PIROTE, P. GRANGE and P. DELMON "Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis", Kodansha, Tokyo, p. 1422 (1981).
- (15) M. LACROIX, G.M. PAJONK and S.J. TEICHNER, Bull. Soc. Chim. Fr. **94** (1981).

- (16) M. BOUDART, J. BENSON and H. KOHN, *J. Catal.* **5**, 307 (1966).
- (17) W.C. NEIKAM and M.A. VANNICE, *J. Catal.* **27**, 297 (1972).
- (18) D.D. BECK, A.O. BAWAGAN and J.M. WHITE, *J. Phys. Chem.* **88**, 2771 (1984).
- (19) U. SCHWABE and E. BECHTOLD, *J. Catal.* **26**, 427 (1972).
- (20) T. FLEISCH and R. ABERMANN, *J. Catal.* **50**, 268 (1977).
- (21) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON et J.P. BONNELLE, *Appl. Catal.* **3**, 187 (1982).
- (22) C.F. AISSI, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- (23) V.E. OSTROVSKI et A.A. DYATLOV, *Kinet. Catal.* **26**, 938 (1985).
- (24) D. DUPREZ, J. BARBIER, Z. FEHRAT, A. BETTAHAR et A.H. TCHEN, *Appl. Catal.* **16**, 1 (1985).
- (25) D.L. ROBERTS et G.L. GRIFFIN, *Appl. Surf. Sci.* **19**, 298 (1984).
- (26) G. WROBEL, L. JALOWIECKI, J.P. BONNELLE, F. BALI et BETTAHAR, *New. J. Chem.*, vol. 11, n° 10 (1987).
- (27) R.B. MOYES, "Hydrogen effects in catalysis" (eds. Paal and Menon), p. 583 (1988).
- (28) E.M. BADGER, R.H. GRIFFITH et W.B.S. NEWLING, *Proc. Roy. Soc.*, p. 584 (1949).
- (29) E.E. DONATH, *Adv. Catal.* **8**, 245 (1956).
- (30) C.J. WRIGHT, C. SAMPSON, D. FRASER, R.B. MOYES, P.B. WELLS et C. RIEKEL, *J. Chem. Soc. Far. I* **76**, 1588 (1980).
- (31) C.J. WRIGHT, D. FRASER, R.B. MOYES et P.B. WELLS, *Appl. Catal.* **1**, 49 (1981).
- (32) P.T. VASUDEVAN et S.W. WELLER, *J. Catal.* **99**, 235 (1986).
- (33) L. JALOWIECKI, A. ABOULAZ, S. KASZTELAN, J. GRIMBLLOT et J. P. BONNELLE. *J. Catal.* acceptée.

- (34) C.J. WRIGHT, D. FRASER, R.B. MOYES et P.B. WELLS, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I* **76**, 1585 (1980).
- (35) H. WISE, *Polyhedron* **1-2**, 145 (1986).
- (36) S. VASUDEVAN, J.M. THOMAS, C.J. WRIGHT et C. SAMPSON, *J.C. Chem. Comm.* (N°) (1982).
- (37) M. DAAGE et J.P. BONNELLE, *Appl. Catal.* **16**, 335 (1985).
- (38) M. DAAGE, Thèse d'Etat, Lille (1984).
- (39) a) G. WROBEL, A. D'HUYSSER et J.P. BONNELLE, *Nouv. J. Chim.* **8**, 291 (1984).
b) G. WROBEL, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- (40) S. SIEGEL, *J. Catal.* **30**, 139 (1973).
- (41) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE, *Appl. Catal.* **16**, 15 (1985).
- (42) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE et A.H. TCHEN, *Appl. Catal.* **16**, 1 (1985).
- (43) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE et J.P. BONNELLE, *J. Catal.* **107**, 375 (1987).
- (44) S. GILL, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **47**, 96 (1951).
- (45) a) H. TOPSOE, "Surface Properties and Catalysis by non-metals", J.P. BONNELLE et al. Eds. Dordrecht, Amsterdam, 329 (1983).
b) F.E. MASSOTH et G. MURALIDHAR, *Proc. of the Climax 4th Int. Conf. on "Chemistry and Uses of Molybdenum"*, H.F. Barry et P.C.H. Mitchell Eds., Climax Molybdenum Company, Ann. Arbor, Michigan 343 (1982).
- (46) a) S. COLLUCCIA, F. BOCCUZZI, G. GHIOTTI et C. MORTERRA, *J. Chem. Soc. Faraday Trans I*, **78**, 2111 (1982).
b) E. GARRONE et F. STONE, *J. Chem. Soc. Far. Trans I*, **83**, 1237 (1987).
- (47) P.P. MARDILOVIC, V.N. ZELENKOVSKII, G.N. LYSENKO, A.I. TROKHIMETZ et G.M. ZHIDOMIROV, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. **36**, n° 1, 107 (1988).

- (48) J.J.F. SCHOLTEN et A. KONVALINKA, *Trans. Far. Soc.* **65**, 2465 (1969).
- (49) G.E. PARRIS et K. KLIER, *J. Catal.* **97**, 374 (1986).
- (50) K. NARITA, N. TAKEZANA, H. KOBAYASHI et I. TOYOSHIMA, *React. Kinet. Catal. Lett.* **19**, 91 (1982).
- (51) T.J. OSINGA, B.G. LINSEN et W.P. VANBECK, *J. Catal.* **7**, 277 (1967).
- (52) G. DVORAK et PASEK J., *J. Catal.* **18**, 108 (1970).
- (53) K. KLIER, *Adv. Catal.* **31**, 243 (1982).
- (54) J.J.F. SCHOLTEN, *An. Quim.* **81**, 485 (1986).
- (55) J.W. EVANS, M.S. WAINWRIGHT, A.J. BRIDGEWATER et D.J. YOUNG, *Appl. Catal.* **7**, 75 (1983).
- (56) "Handbook of Chemistry and Physics", 65th ed., vol. F, p. 165 (1985).
- (57) P.W. SELWOOD, *J.A.C.S.* **92**, 39 (1970).
- (58) N.N. GREENWOOD, "Ionic crystals lattice defects and non-stoichiometry", Butterworths, London (1968).
- (59) C. SAMPSON, J.M. THOMAS, S. VASUDEVAN et C.J. WRIGHT, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **90**, 12 (1981).
- (60) D.G. KATHOD et S.W. WELLER, *J. Catal.* **98**, 572 (1986).
- (61) C. VOGDT, T. BUTZ, A. LERF et H. KNÖTZINGER, *Polyhedron* **5**, n° 112, 95 (1986).
- (62) F.E. MASSOTH, *J. Catal.* **36**, 164 (1985).
- (63) M. LO JACONO et W.K. HALL, *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 76 (1977).
- (64) R. R. CHIANELLI, E. D. PRESTIDGE, T. A. PECORARO, J. P. DENEUFVILLE, *Science* Vol. 203, 16 march 1979.
- (65) A. WAMBEKE, Thèse d'université , Lille (1987).

PARTIE 2

CARACTERISATION DES SITES ACTIFS EN HYDROGENATION ET ISOMERISATION DE DIENES

PARTIE 2

Chapitre 1

REACTIONS DE MOLECULES MODELES A PRESSION ATMOSPHERIQUE

Pour être actif en hydrogénation un catalyseur doit subir un traitement réducteur. La structure et la composition du solide réduit sous hydrogène ont été discutées dans la première partie de ce travail. L'existence de lacunes anioniques et d'espèces hydrogènes réactives dans les solides réduits ont fait l'objet d'intérêts particuliers. Ceci parce que, dans la littérature, l'activité catalytique de nombreux composés (oxydes, oxydes mixtes, sulfures...) est généralement associée à l'existence d'insaturations de coordination sur un ion métallique (1-9).

Par analogie à des complexes de métaux de transition en catalyse homogène, Siegel a proposé 6 structures différentes pouvant caractériser les réactions qu'elles induisent (cf. partie 1 chapitre 2 -4.1.3-) (2,3).

Ainsi, les sites C (3 insaturations de coordination: analogue au site ³M) et CH (une des insaturations remplacée par une espèce hydrogène) ont été reliés à la réaction d'hydrogénation alors que l'isomérisation a été reliée aux sites BH (2 insaturations de coordination dont une remplacée par une espèce hydrogène) et CH (cf. tableau 1.25)

La raison essentielle de ce travail est la caractérisation des sites actifs pour des réactions catalytiques importantes comme l'hydrogénation et l'isomérisation.

Dans ce but, une méthode simple basée sur la réaction de molécules modèles à basse température (323K) et pression atmosphérique est utilisée. Cette méthode de caractérisation permet de travailler sur un système "figé" défini par le traitement réducteur à haute température.

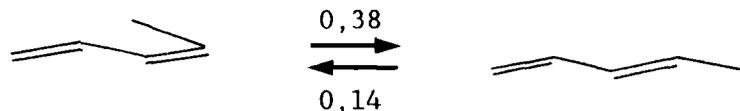
Les molécules utilisées sont l'isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène) qui grâce à l'effet stérique du groupement méthyl permet de favoriser une hydrogénation 3,4 (10-12) et le pentadiène-1,3 qui permet d'observer l'isomérisation cis-trans.

A. ISOMERISATION DE DIENES.

Le solide est préalablement réduit "in situ" sous H₂ à température adaptée à l'observation d'une activité d'hydrogénation maximale à 323K. Il est important de remarquer qu'avant le traitement sous H₂, aucune activité d'isomérisation n'est observée. Dans certains cas, l'effet de la température de réduction a été étudié et en particulier, pour les catalyseurs sulfures dont la structure est préservée sur une large gamme de températures.

L'activité d'isomérisation est mesurée à 323K et pression atmosphérique d'H₂ par la transformation du trans (ou cis)-1,3-pentadiène en cis (ou trans)-1,3-pentadiène.

Les constantes thermodynamiques, à 323K, de ces deux molécules sont les suivantes:



1. IMPORTANCE DE LA PHASE GAZ.

1.1. Phase gaz inerte.

En absence d'hydrogène en phase gaz à 323K, l'activité d'hydrogénation est inexistante, tandis que l'activité d'isomérisation reste la même sous hélium et sous hydrogène pour des catalyseurs préalablement réduit sous H₂ (schéma 2-1).

Le tableau 2-1 présente les résultats obtenus sur un catalyseur oxyde : CuCr-1 et un catalyseur sulfure : MoS₂/Al₂O₃. Sur ces deux solides, le rapport des activités d'isomérisation sous hydrogène et sous hélium I₂/I₁ est voisin de 1.

Ce résultat est en accord avec l'ordre zéro de la réaction d'isomérisation par rapport à l'hydrogène en phase gaz observé sur le "chromite de cuivre" CuCr-1 ^(11,13), pour les sulfures, le résultat est identique.

1.2. Oxydation partielle du catalyseur.

L'oxydation partielle du catalyseur (schéma 2-2, tableau 2-2) consomme une certaine quantité d'espèces H* du solide par formation d'eau et oxyde les sites actifs, car aucune activité d'hydrogénation ou d'isomérisation n'est observée après passage d'une faible quantité d'air sur le solide. Ce résultat montre que les groupements hydroxyles, toujours présents sur les solides oxydes, ne sont pas les sites isomérisants.

1.3. Sulfuration du solide.

Les solides MoS₂/Al₂O₃ et MoS₂ massique sont obtenus par un traitement sous H₂/H₂S (10%) pendant 4 heures.

Un test catalytique effectué sur les solides totalement sulfurés n'ayant pas subi de traitement sous H₂, ne donne aucune activité d'hydrogénation ou

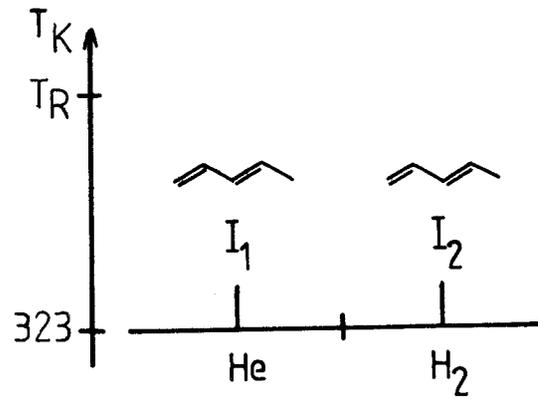


Schéma 2-1

TABLEAU 2-1

CATALYSEUR	I ₁ 10 ³ mol.g ⁻¹ .h ⁻¹	I ₂ 10 ³ mol.g ⁻¹ .h ⁻¹	I ₂ /I ₁
CuCr-1	22,2	22,0	1
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	1,5	1,4	0,9

TABLEAU 2-2

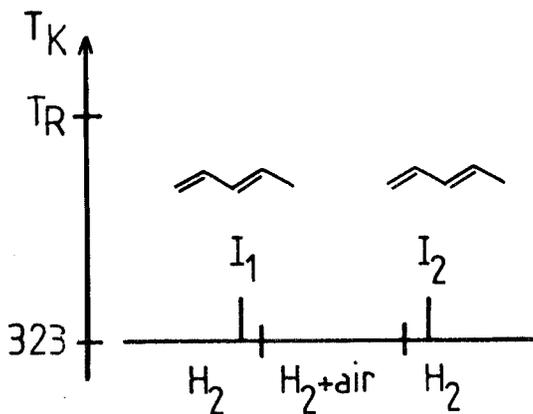


Schéma 2-2

CATALYSEUR	I ₁ 10 ³ mol.g ⁻¹ .h ⁻¹	I ₂ 10 ³ mol.g ⁻¹ .h ⁻¹
CuCr-1	22,2	0
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	1,5	0

d'isomérisation à 323K. Par conséquent les groupements sulfhydryls ne sont pas actifs en isomérisation contrairement à ce qui a été proposé par Tanaka (4).

2. ACTIVITE D'ISOMERISATION CIS-TRANS DU PENTADIENE-1,3.

2.1. Catalyseurs oxydes.

Les activités d'isomérisation du trans-1,3-pentadiène en cis-1,3-pentadiène à 323K des différents catalyseurs à base de cuivre étudiés sont présentées dans le tableau 2-3 (14).

L'activité d'isomérisation dépend de:

- la température de calcination
- la température de réduction
- la nature du second cation

Un maximum d'isomérisation est observé avec le solide CuCr-0.5 : $23 \cdot 10^{-3}$ mol.g⁻¹.h⁻¹, le "chromite de cuivre" CuCr-1 donne un résultat très proche.

L'aire spécifique totale de ces divers catalyseurs est très différente et lorsque l'activité intrinsèque est considérée, c'est le catalyseur CuCr-0.5* qui devient le plus isomérisant. Ce phénomène est encore amplifié si l'activité est rapportée à l'aire oxyde du catalyseur (tableau 2-4).

De plus, les activités intrinsèques des solides CuCr-0.5 et CuAl-0.5 sont équivalentes mais pour des conditions de calcination et de réduction très différentes ce qui correspond pourtant à des états structuraux et chimiques du cuivre similaires.

2.2. Catalyseurs sulfures

D'une manière analogue, l'activité d'isomérisation a été observée sur les sulfures réduits, à 323K pour le solide supporté (15) et à 373K pour le solide massique (16).

La particularité de ces catalyseurs étant de conserver une structure définie pour une large gamme de températures de réduction, l'influence de ce paramètre a pu être correctement étudiée.

2.2.1. Influence de la température de réduction.

Les évolutions de l'activité d'isomérisation du cis-1,3-pentadiène en

TABLEAU 2-3

CATALYSEUR	TEMPERATURE DE CALCINATION	TEMPERATURE DE REDUCTION	AIRE SPECIFIQUE	ACTIVITE D' ISOMERISATION	
	K	K	$m^2 \cdot g^{-1}$	10^3 $mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	10^3 $mol \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
CuCr-0.5	643	423	64,4	23,1	0,36
CuCr-0.5*	773	423	21,4	16,9	0,78
CuCr-1	643	423	77	22,2	0,29
CuAl-0.5	1073	573	7	2,7	0,38
CuAl-0.5	1073	523	7	1,2	0,17

TABLEAU 2-4

CATALYSEUR	AIRE OXYDE $m^2 \cdot g^{-1}$	ACTIVITE D' ISOMERISATION $10^3 mol \cdot m_{OX}^{-2} \cdot h^{-1}$
CuCr-0.5	60,7	0,38
CuCr-0.5*	17,8	0,95
CuCr-1	71,7	0,31

fonction de la température de réduction de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et MoS_2 massique sont présentées respectivement sur les figures 2-1 et 2-2.

Le catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comporte 9,2% en poids de Molybdène. Etant donné la présence du support dont l'activité en isomérisation est bien connue ⁽¹⁷⁾, la réaction a également été étudiée sur l'alumine seule préalablement traitée de manière équivalente au catalyseur.

Sur la même figure sont reportés les résultats obtenus sur le catalyseur et le support seul en fonction de la température de réduction sous H_2 ⁽¹⁵⁾.

En ce qui concerne l'alumine, l'activité d'isomérisation devient importante pour des traitements réducteurs à des températures supérieures à 523K. L'évolution se présente sous la forme d'une courbe en cloche avec un maximum en plateau, en effet une activité de $16,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ est obtenue pour des températures de réduction variant de 873K à 973K. Pour des températures de réduction supérieures l'activité diminue.

L'activité d'isomérisation du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ devient significative lorsque le solide est traité à des températures supérieures à 373K. L'activité augmente jusqu'à une valeur de $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ obtenue pour un traitement sous H_2 à 523K, ensuite elle reste constante pour les températures de réduction comprises entre 523 et 873K, elle augmente enfin de manière drastique pour des températures de traitement supérieures.

Les comportements en isomérisation de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de l'alumine sont donc très différents et il semble que les sites isomérisants de l'alumine soient "bloqués" par la phase MoS_2 , tout au moins pour des températures inférieures à 873K.

Les résultats obtenus sur le catalyseur MoS_2 massique d'aire spécifique faible ($7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) sont assez similaires à ceux observés sur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figure 2-2). L'activité d'isomérisation mesurée à 373K est faible et constante pour des températures de réduction inférieures à 473K. Elle augmente ensuite, tout d'abord avec une pente faible puis beaucoup plus importante pour atteindre une valeur d'environ $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ sur le solide réduit à 723K. Cette activité d'isomérisation reste relativement constante pour des températures de réduction supérieures.

2.2.2. Influence de la teneur en Mo de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La température de réduction est maintenue constante à 773K et l'influence

ISOM 1000 mol/g.h

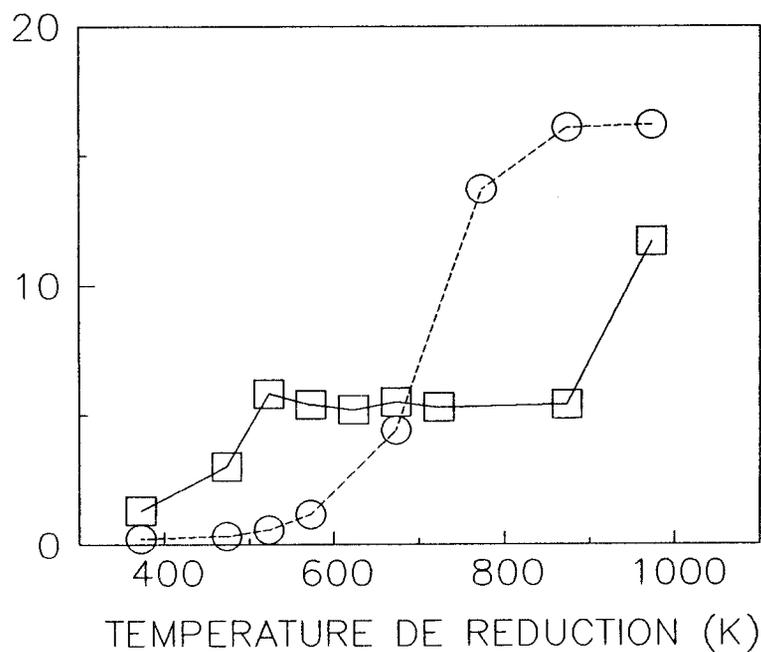


Figure 2-1: Activité en isomérisation du cis-1,3-pentadiène à 323K en fonction du traitement réducteur, pour $\text{O}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ et pour le catalyseur $\square\text{MoS}_2/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% pds Mo).

ISOM 1000 mol/g.h

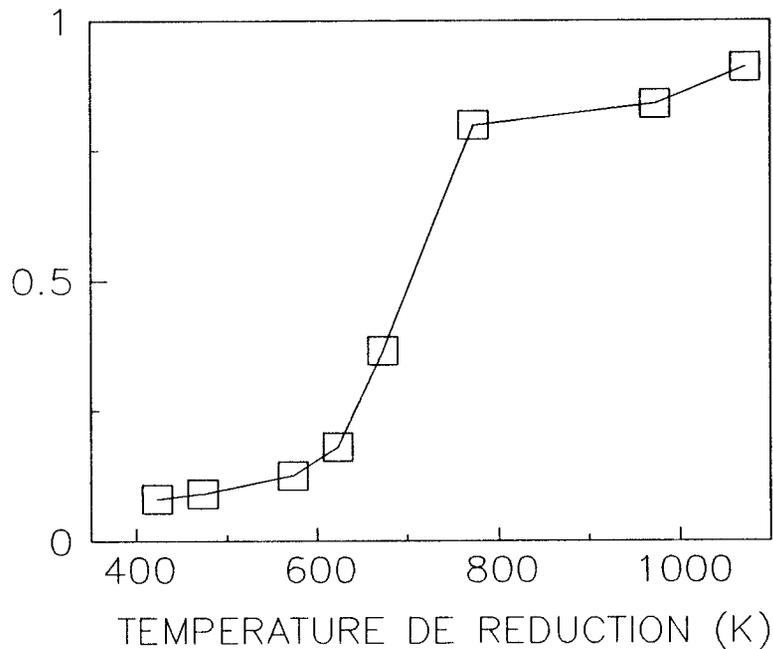


Figure 2-2: Activité en isomérisation du cis-1,3-pentadiène à 373K en fonction du traitement réducteur du catalyseur MoS_2 massique (aire spécifique $7\text{m}^2\text{g}^{-1}$).

de la teneur en Mo de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur l'activité d'isomérisation du trans-1,3-pentadiène est étudiée à 323K.

La température de réduction a été choisie dans la plage de températures pour lesquelles l'activité est constante.

La figure 2-3a présente les résultats obtenus lorsque l'activité est rapportée à la masse de catalyseur.

Lorsque l'activité est rapportée à l'atome de Mo, (figure 2-3b), une activité d'isomérisation maximale : $4,3 \text{ mol.molMo}^{-1}.\text{h}^{-1}$ est obtenue avec le catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comportant 2,9% en poids de Mo, elle diminue et reste sensiblement constante autour d'une valeur de $1,2 \text{ mol.molMo}^{-1}.\text{h}^{-1}$ pour les solides dont la teneur en Mo est $>$ à 5% en poids.

L'isomérisation plus importante avec la faible teneur en Mo peut s'expliquer de deux manières :

- soit la phase MoS_2 est davantage active dans ce domaine et une modélisation de celle-ci permettra de discuter cette éventualité
- soit les sites du support alumine ne sont plus recouverts et ajoutent une contribution à l'activité d'isomérisation.

Indépendamment de ce problème difficile à résoudre, il ressort de cette étude que l'activité d'isomérisation de la phase MoS_2 dépend de la température de réduction du solide et donc d'un certain degré d'insaturation de coordination mais également de la teneur en Mo pour les catalyseurs $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3. ROLE DE L'ESPECE H^* DANS LA REACTION D'ISOMERISATION.

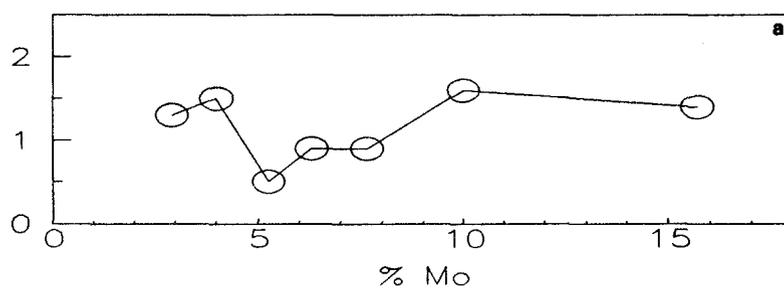
3.1. Participation de l'espèce H^* à la réaction d'isomérisation. ⁽¹⁸⁾

Cette étude a été menée sur le catalyseur oxyde CuCr-1 réduit à 423K sous H_2 .

Il est important de rappeler qu'à 323K, sous hélium, seule la réaction d'isomérisation est observée; celle-ci ne consomme pas d'hydrogène H^* , mais permet d'étudier la réactivité en surface du catalyseur vis-à-vis de l'isomérisation.

Sous hélium à 423K, l'activité d'hydrogénation décroît au cours du temps jusqu'à s'annuler et correspond à la diminution des espèces H^* dans le solide (partie 1 chapitre 2: schéma 1-2, figure 1-2)

I 1000 mol/gh



I mol/mol Mo.h

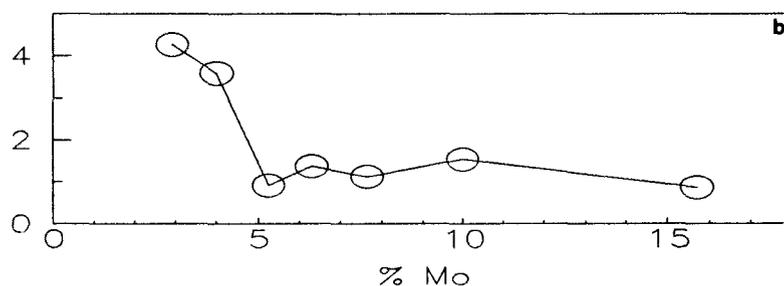


Figure 2-3: Activité d'isomérisation du trans-1,3-pentadiène en fonction de la teneur en Mo du catalyseur MoS₂/Al₂O₃ réduit à 773K.

TABLEAU 2-5

	CuCr-1	CuCr-0.5	CuCr-0.5*	CuAl-0.5
H* _{TOTAL} 10 ³ mol.g ⁻¹	4,7	3,0	1,5	0,7
H* _{SURFACE} 10 ³ mol.g ⁻¹	0,46	0,38	0,14	0,08
I 10 ³ mol.g ⁻¹ h ⁻¹	22,2	23,1	16,9	2,7

Dans le but d'obtenir une corrélation entre la réaction d'isomérisation (I) et l'hydrogène H*, nous avons mesuré, à 323K l'activité d'isomérisation sous hélium avant et après consommation, par l'isoprène, de quantités variables d'espèces H* (schéma 2-3). En effet, des temps de consommation t différents compris entre 0 et t_c (temps de consommation totale des espèces H*), permettent de faire varier la quantité d'hydrogène H* restant dans le solide, la figure 1-23 de la partie 1 donne la correspondance entre t et (H*). La concentration totale en espèces hydrogène extractibles H*_T, pour le catalyseur CuCr-1, a été déterminée auparavant et correspond à: 4,7 10⁻³ mol.g⁻¹. La variation de l'activité d'isomérisation en fonction de (H*) contenu dans le solide est représentée sur la figure 2-4.

Différentes constatations peuvent être faites:

- pas d'isomérisation lorsqu'il n'y a plus d'espèces H*
- pas de modification de la réactivité tant que H* > 20% H*_T (0,94 10⁻³ mol.g⁻¹)
- lorsque H* ≤ 20%, il existe une relation pratiquement linéaire entre l'isomérisation et la concentration en espèces H*.

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

D'autres conclusions peuvent être déduites de cette expérience:

- Tant que H* > 20%, l'état de surface du solide reste catalytiquement inchangé pour l'isomérisation. Par un phénomène de diffusion de l'hydrogène H* du réseau vers la surface, lors de la consommation, la surface est totalement régénérée. L'ordre apparent de la réaction sous hélium à 323K est de zéro par rapport à l'hydrogène H* tant que sa concentration dans le solide est supérieure à 20%.
- Lorsque H* ≤ 20%, l'hydrogène de surface H*_s est proportionnel à l'hydrogène du réseau H*_B et l'ordre de la réaction, sous hélium à 323K, est proche de un par rapport à l'hydrogène:

$$V_I = k (H^*)^X$$

quand H* > 20% X = 0

quand H* ≤ 20% X = 1

Il est important de remarquer que le changement d'ordre de la réaction correspond au point d'inflexion de la courbe figure 1-26 c'est à dire au changement dans la cinétique de consommation de l'espèce H* du solide par l'isoprène (cf. partie 1 chapitre 2).

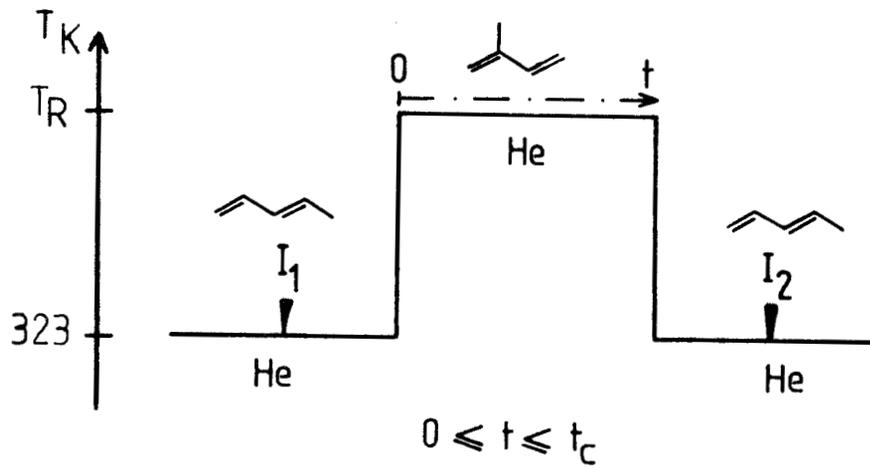


Schéma 2-3

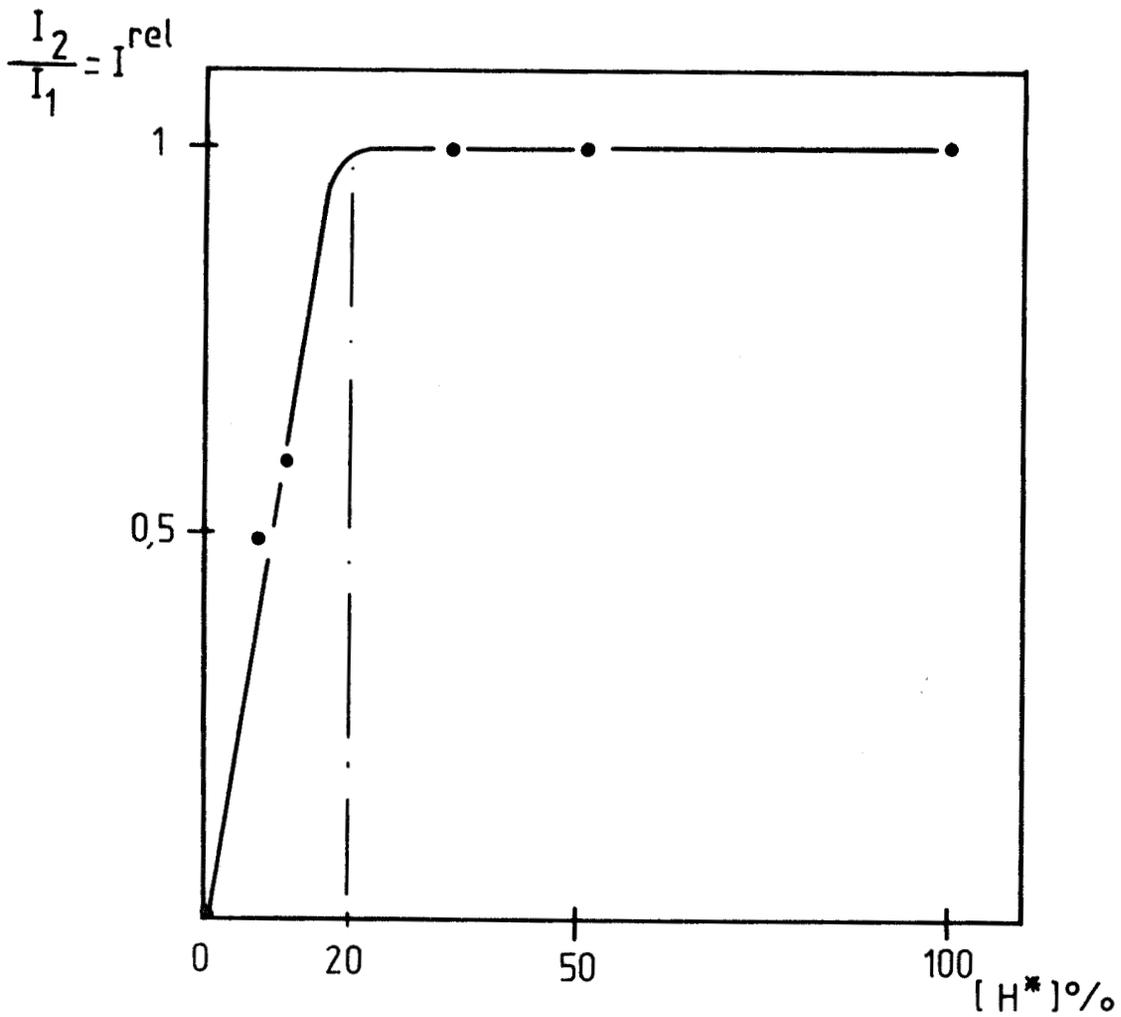


Figure 2-4: Activité d'isomérisation relative à 323K en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* du solide CuCr-1 réduit à 423K.

Ainsi ces résultats suggèrent que les sites d'isomérisation et ceux qui permettent la diffusion de l'hydrogène sont de même nature. De plus, ils sont différents des sites hydrogénants.

3.2. Comparaison entre l'activité d'isomérisation et le réservoir d'hydrogène.

3.2.1. Catalyseurs oxydes.

Le tableau 2-5 récapitule les concentrations en espèces H* extractibles ainsi que les activités en isomérisation du trans-1,3-pentadiène à 323K de différents catalyseurs oxydes.

Les catalyseurs à base de cuivre étudiés, ont subi des températures de calcination et/ou de réduction différentes, adaptées dans tous les cas à une activité hydrogénante optimale. Ils ne possèdent pas des rapports en métaux identiques et le second cation peut varier. Par conséquent de nombreux paramètres fluctuent en même temps.

On constate tout de même que, l'activité d'isomérisation augmente avec la concentration en espèces H*, indépendamment du fait qu'elles soient de masse ou de surface, de manière quasi -car les points sont dispersés et trop peu nombreux- linéaire (figure 2-5). La "droite" obtenue passe par l'origine, ce qui est en accord avec l'absence d'activité isomérisante sur un solide non réduit et/ou dont les espèces hydrogène réactives ont été consommées (cf. 3.1)

Il existe donc une relation entre l'activité d'isomérisation des catalyseurs oxydes et leur contenance en espèces réactives H*.

3.2.2. Catalyseurs sulfures.

Le catalyseur sulfure, réduit à différentes températures sous H₂ stocke des quantités diverses en espèces hydrogène extractibles (cf. partie 1 chapitre 2).

Ces catalyseurs offrent donc la possibilité de comparer l'activité d'isomérisation avec la taille du réservoir d'hydrogène sur un même solide auquel on impose des températures de réduction variables.

L'activité d'isomérisation du cis-1,3-pentadiène a été mesurée à 323K pour le catalyseur supporté (9,2% poids Mo) et à 373K pour le catalyseur massif.

Les activités obtenues sont reportées en fonction de la quantité totale

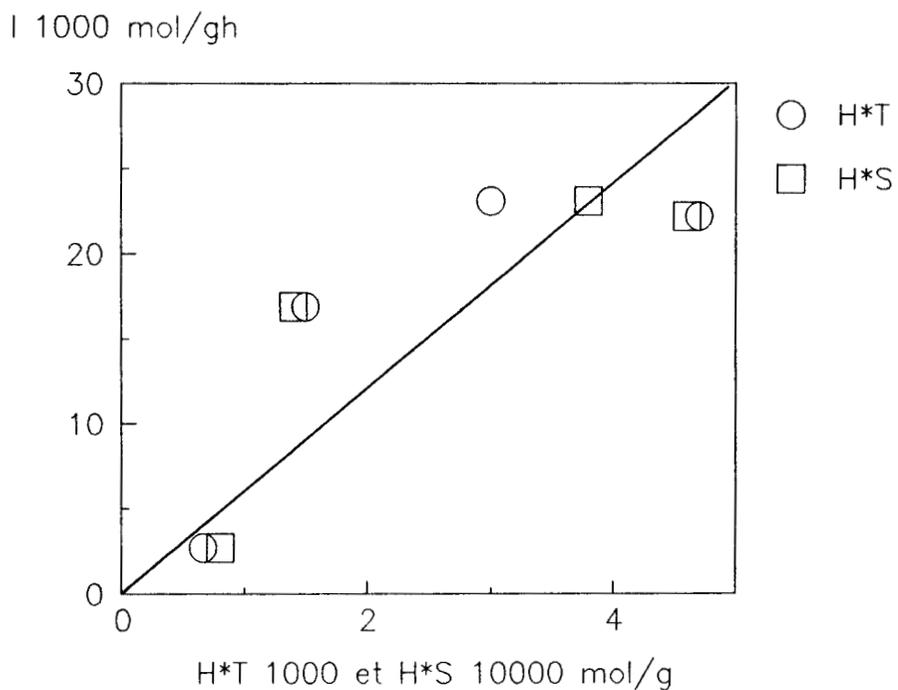


Figure 2-5: Activité d'isomérisation du trans-1,3-pentadiène en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* totale et de surface de différents catalyseurs oxydes.

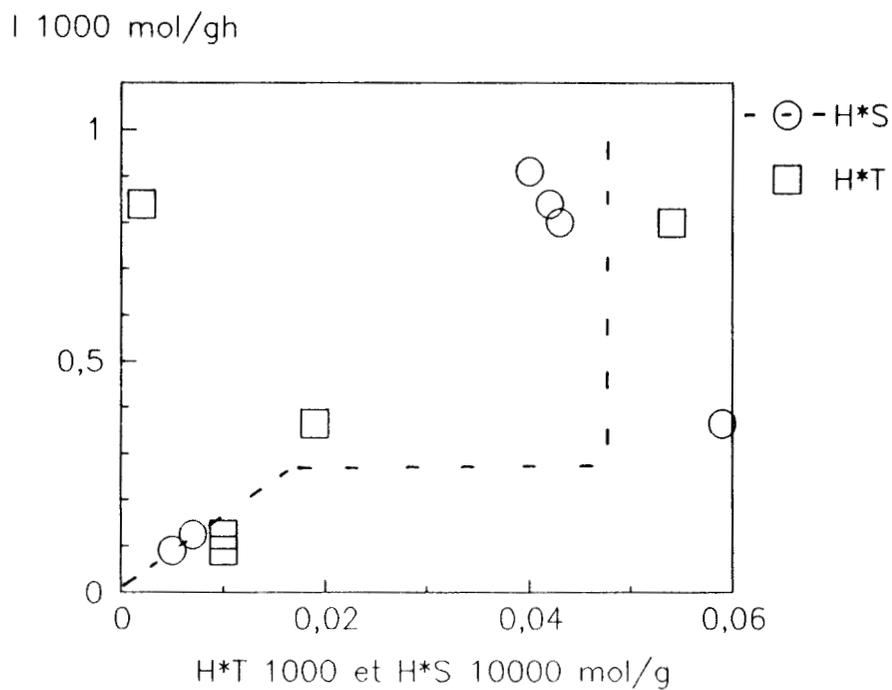


Figure 2-6: Activité d'isomérisation en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* de masse ou de surface du catalyseur MoS_2 massique.

d'espèces hydrogène extractibles (H^*_T) mais également en fonction de la concentration en espèces hydrogène de surface (H^*_S) estimée grâce au modèle cinétique proposé dans la partie 1 chapitre 2.

En ce qui concerne le catalyseur massique, l'évolution de l'isomérisation n'est pas corrélable avec la concentration en espèces H^*_T . En fait, le point qui se situe en dehors d'une corrélation éventuelle correspond au traitement du solide à la plus haute température.

Les évolutions obtenues sur les catalyseurs massique (figure 2-6) et supporté (figure 2-7) passent par l'origine. Il est possible qu'elles soient similaires dans la forme, pour l'évolution de l'activité isomérisante en fonction de H^*_S , mais dans le cas du catalyseur massique il y a insuffisamment de points expérimentaux notamment dans la partie de courbe où il pourrait y avoir une évolution constante pour que l'on puisse être affirmatif. Ce choix d'évolution est tout de même préférable à une évolution linéaire car l'espèce H^* est liée à différents types de sites, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, alors que l'isomérisation est liée à un type de site particulier dont nous discuterons dans le chapitre suivant.

L'activité d'isomérisation augmente en fonction de H^* jusqu'à une plage de concentration pour laquelle elle reste constante:

$$\begin{array}{ll} \text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 & H^*_S = 0,03 \text{ à } 0,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} \\ & H^*_T = 0,1 \text{ à } 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1} \end{array}$$

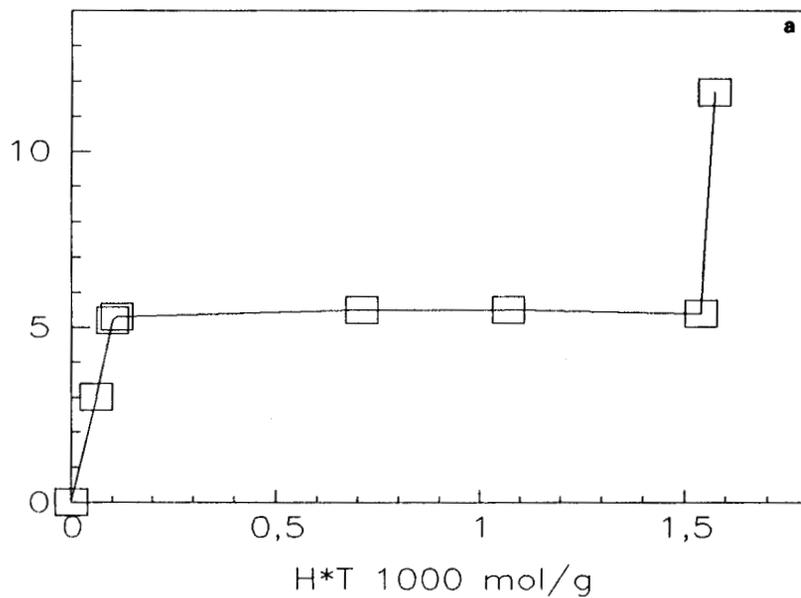
et à priori pour

$$\text{MoS}_2 \text{ massique} \quad H^*_S \approx 0,05 \text{ à } 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$$

Ensuite, alors que la concentration en H^* varie très peu, l'activité d'isomérisation augmente de manière abrupte, quasiment à la verticale.

L'activité isomérisante du support alumine que nous avons étudiée précédemment en fonction de la température de réduction (cf figure 2-1) est reportée sur la figure 2-8 en fonction de la concentration en espèces hydrogène de masse (H^*_B) du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, estimée et attribuée à l'alumine (cf. partie 1 chapitre 2). Une corrélation linéaire acceptable est obtenue avec (H^*_B). La droite passe par l'origine, et une fois encore, la nécessaire présence d'espèces H^* à l'observation de l'activité d'isomérisation est mise en avant.

I 1000 mol/gh



I 1000 mol/gh

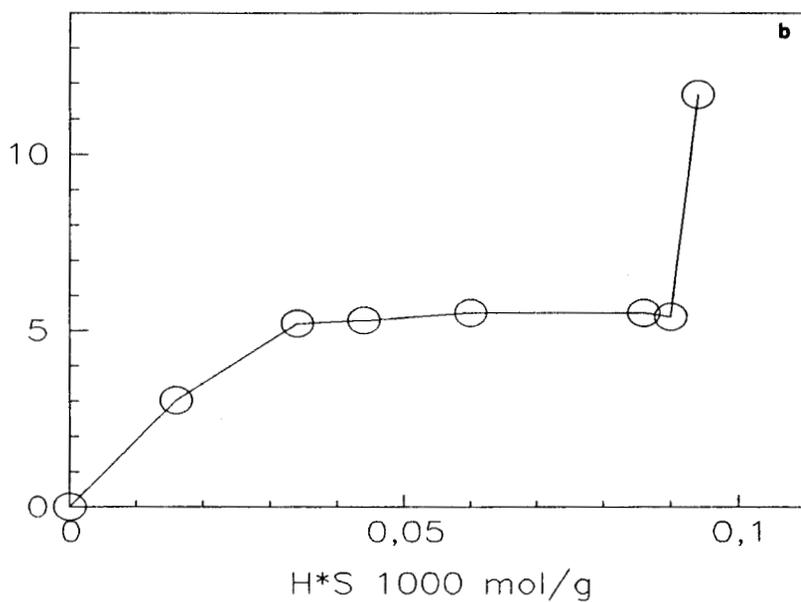


Figure 2-7: Activité d'isomérisation du cis-1,3-pentadiène en fonction de la concentration en espèces hydrogène extractibles H^* totale et de surface du catalyseur MoS_2/Al_2O_3 .

I 1000 mol/gh

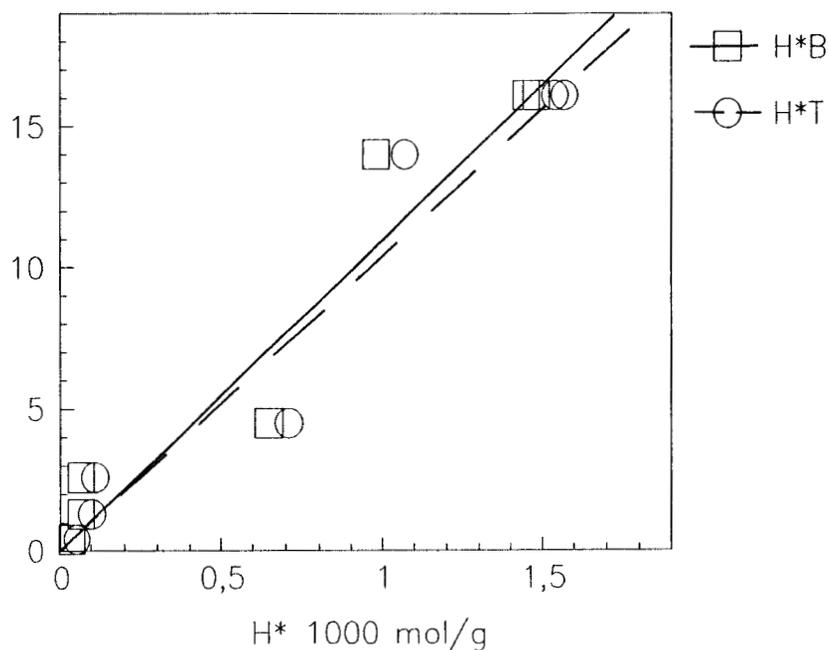


Figure 2-8: Activité d'isomérisation du support alumine en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* totale (H^*_T) et de masse (H^*_B) du catalyseur MoS_2/Al_2O_3 .

TABLEAU 2-6

CATALYSEUR	TEMPERATURE DE CALCINATION	TEMPERATURE DE REDUCTION	AIRE SPECIFIQUE m^2g^{-1}	HYD	HYD
	K	K		10^3 $mol.g^{-1}h^{-1}$	10^3 $mol.m^{-2}h^{-1}$
CuCr-1	643	423	77	19,9	0,26
CuCr-0.5	643	423	64,4	9,9	0,16
CuCr-0.5*	773	423	21,4	2,1	0,10
CuCr-0.5**	923	423	8	0,3	0,04
CuCrO ₂	1073	473	1	10^{-4a}	10^{-4a}
CuAl-0.5	1073	573	8	1,9	0,27
CuZn(30-70)	623	523	40,8	1,3	0,03
CuZn(70-30)	623	523	7,4	0,4	0,05

a) activité d'hydrogénation à 323K calculée, à partir de l'activité expérimentale obtenue à 473K et en considérant une énergie d'activation de 54 KJ/mole.

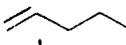
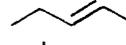
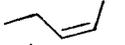
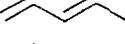
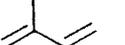
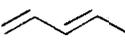
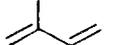
Tableau 2-7: Hydrogénation de l'isoprène sur CuCrO₂.

Température de réaction	463K	493K	603K
Taux de conversion *	-	7,7	100

* P_{HC} = 20 torrs

P_{H₂} = 760 torrs

Tableau 2-8: Energies d'activation des différentes réactions de pentadiènes en KJ/mole*.

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

* (en Kcal/mole)

Tableau 2-9: Activité relative de l'aluminate cuivrique à 323K en fonction de la température de traitement.

Température de traitement	523K	553K	573K
Activité relative à 323K	0,4	0,8	1

B. HYDROGENATION DE DIENES.

1. ACTIVITE D'HYDROGENATION DE L'ISOPRENE ET DU CIS OU TRANS-1,3-PENTADIENE.

1.1. Catalyseurs oxydes.

1.1.1. Comparaison des activités.

Le tableau 2-6 présente les activités d'hydrogénation de l'isoprène, à 323K, des catalyseurs à base de cuivre étudiés.

Le solide CuCr-1 est le plus actif avec une activité de $19,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Cependant, lorsque l'on compare les activités intrinsèques, des résultats semblables sont obtenus pour le "chromite de cuivre" CuCr-1 et l'aluminate cuivrique CuAl-0.5, alors que les prétraitements réducteurs sont très différents.

Une activité d'hydrogénation plus faible caractérise le solide CuCr-0.5 et elle diminue encore davantage lorsque la température de calcination augmente.

En ce qui concerne le chromite cuivreux CuCrO_2 , des tests catalytiques successifs à température croissante permettent de déterminer la température à partir de laquelle le catalyseur est actif (tableau 2-7) ; celle-ci est élevée, environ 493K.

Les catalyseurs Cu-Zn-O sont étudiés pour leur performance catalytique dans la synthèse du méthanol, le solide CuZn(30-70) calciné sous air et réduit sous H_2 à 523K est réputé pour sa bonne activité ⁽¹⁹⁾. Le meilleur résultat est obtenu en hydrogénation de l'isoprène avec le même catalyseur mais sa performance reste faible par rapport à CuCr-1.

1.1.2. Energie d'activation.

Nous avons comparé les énergies d'activation des différentes réactions de deux hydrocarbures: l'isoprène et le trans-1,3-pentadiène sur l'aluminate cuivrique CuAl-0.5 (a) et le "chromite de cuivre" CuCr-1 (b) (figure 2-9). Une grande similitude de comportement est constatée pour les deux catalyseurs (tableau 2-8). D'une part, les valeurs trouvées sont faibles et du même ordre de grandeur que celles obtenues en général sur les catalyseurs au cuivre ^(20,21).

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

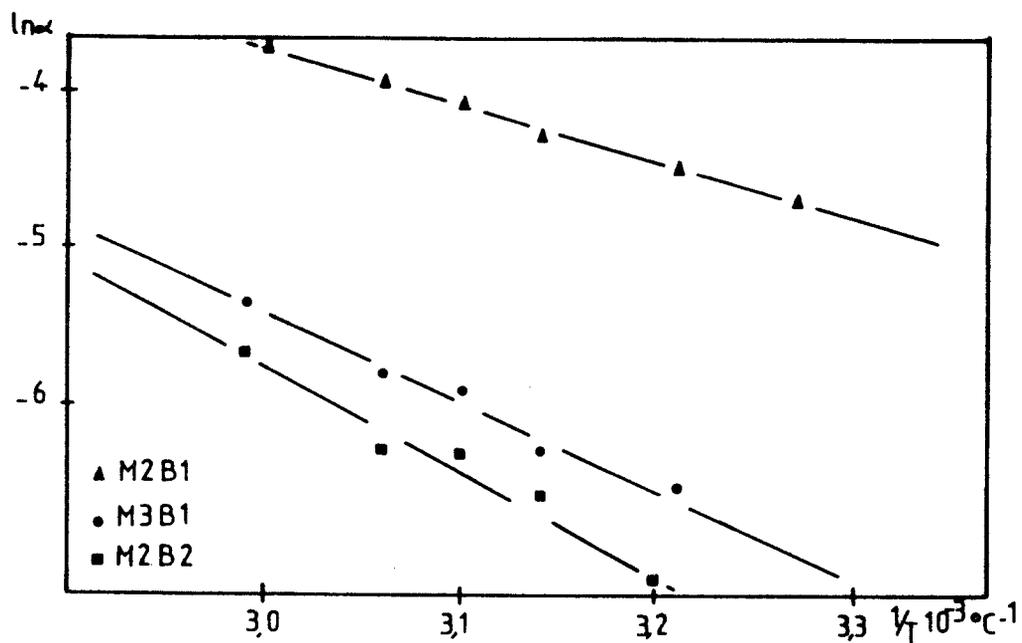


Figure 2-9a: Droites d'Arrhénius pour les réactions de l'isoprène sur l'aluminate cuivrique.

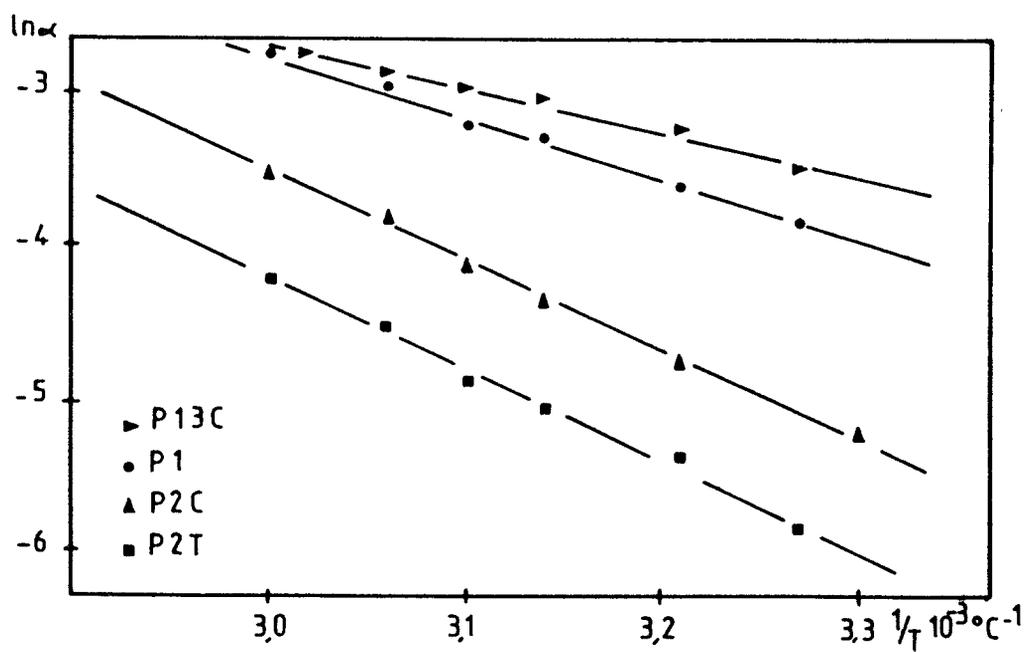


Figure 2-9a: Droites d'Arrhénius pour les réactions du trans-1,3-pentadiène sur l'aluminate cuivrique.

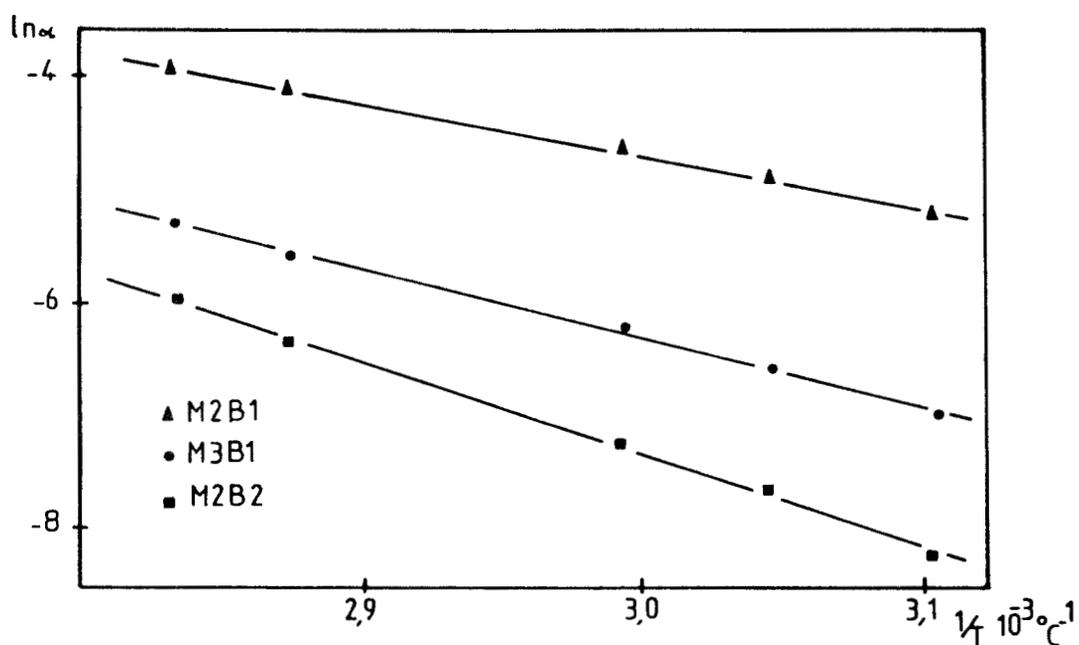


Figure 2-9b: Droites d'Arrhénius pour les réactions de l'isoprène sur le "chromite de cuivre" CuCr-1.

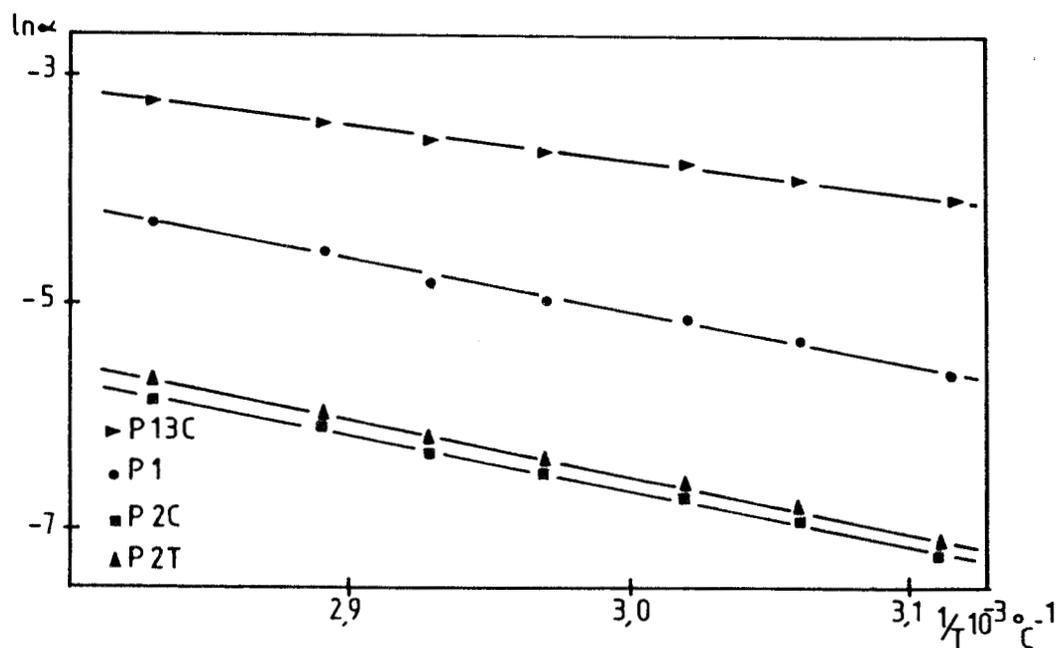


Figure 2-9b: Droites d'Arrhénius pour les réactions du trans-1,3-pentadiène sur le "chromite de cuivre" CuCr-1.

- . pour l'hydrogénation
 $E_A = 40 \pm 5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (9,5 Kcal.mol⁻¹)
 et $E_A = 41 \pm 5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (9,8 Kcal.mol⁻¹)
- . pour l'isomérisation cis-trans
 $E_A = 21 \pm 4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (5,0 Kcal.mol⁻¹)
 et $E_A = 24 \pm 4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (5,7 Kcal.mol⁻¹)
- . pour les produits secondaires
 (isomérisation + hydrogénation)
 $E_A = 53 \pm 5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (12,5 Kcal.mol⁻¹)
 $E_A = 53 \pm 5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (12,5 Kcal.mol⁻¹)

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

- sur Cu/Al₂O₃ pour le cyclopentadiène:
 54 KJ.mol^{-1} (13,0 Kcal.mol⁻¹) (20)
- sur cuivre métallique pour le butadiène:
 56 KJ.mol^{-1} (13,5 Kcal.mol⁻¹) (21)

Une variation analogue a été observée par Geus et coll. dans la réaction d'oxydation du CO sur les oxydes de cuivre supportés ou non (22,23).

- CuO (massique): $64,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (15,4 Kcal.mol⁻¹)
- Cu/SiO₂ réoxydé: $63,5 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (15,2 Kcal.mol⁻¹)
- Cu-Cr/SiO₂ réoxydé: $34,4 \text{ KJ.mol}^{-1}$ (8,0 Kcal.mol⁻¹)
 (Cu/Cr=1 et 0,5).

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

1.1.3. Influence de la température de réduction.

Les catalyseurs doivent être traités sous H₂ pour être activés. Il y a toujours une température de réduction optimale pour obtenir une activité d'hydrogénation à 323K maximale.

Le tableau 2-9 présente l'activité d'hydrogénation à 323K de l'aluminate cuivrique en fonction de la température de réduction. L'activité est maximale pour une température de réduction de 573K.

Les "chromites de cuivre" doivent être réduits à 423K pour être au maximum de leur capacité hydrogénante de diènes à 323K. Pour des températures de réduction croissantes entre 323 et 423K, l'activité d'hydrogénation augmente.

Pour les catalyseurs CuZn-O réduits à 433 ou 523K. L'activité maximale pour la synthèse du méthanol ou l'hydrogénation de l'isoprène est obtenue sur un solide réduit à 523K.

1.2. Catalyseurs sulfures.

1.2.1. Influence de la température de réduction.

Les activités d'hydrogénation de l'isoprène et du cis-1,3-pentadiène ont été mesurées à 373K sur le catalyseur massif et à 323K sur le catalyseur supporté $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% en poids Mo). L'évolution de l'activité hydrogénante en fonction de la température de réduction est reportée sur la figure 2-10 pour le solide massif et sur la figure 2-11 pour le solide supporté.

Les courbes possèdent une forme en cloche, elles passent par un maximum pour une certaine température de réduction:

- 673K pour MoS_2 massif
- 823K pour $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Des résultats similaires sont obtenus avec les deux diènes. La seule différence est que le cis-1,3-pentadiène conduit à une activité légèrement supérieure dû à un coefficient d'adsorption légèrement plus important.

Ainsi, au maximum d'activité hydrogénante, les valeurs d'activité sont:

- avec l'isoprène:
 - * MoS_2 massif: $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
 - * $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: $30,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
- avec le cis-1,3-pentadiène:
 - * MoS_2 massif: $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
 - * $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: $30,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$

L'activité du catalyseur supporté est nettement supérieure à celle du massif.

1.2.2. Influence de la teneur en Mo de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Il est possible d'entreprendre cette investigation à condition que les solides soient dans des états comparables par exemple au maximum de pouvoir

HYD 10^3
mol.g⁻¹.h⁻¹

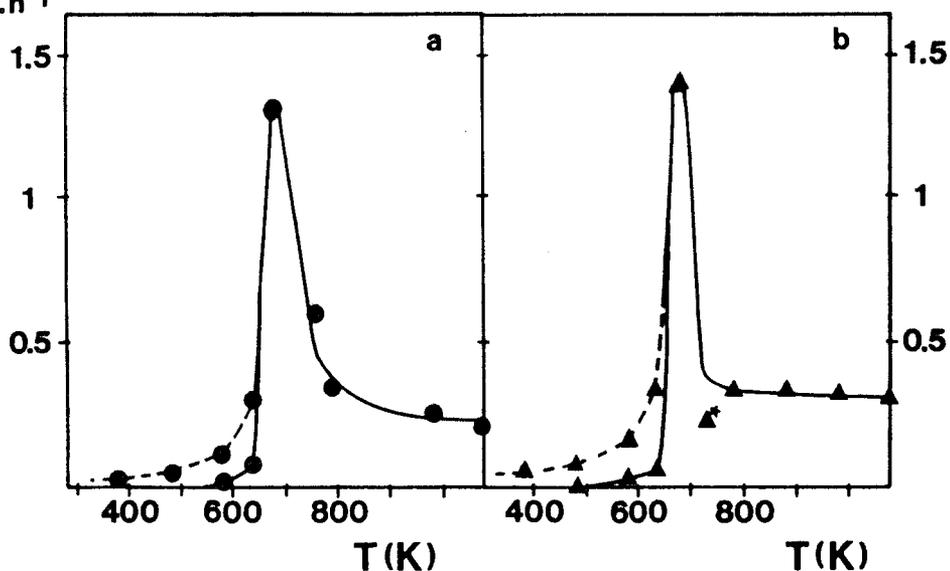


Figure 2-10: Evolution de l'activité en hydrogénation de l'isoprène a) et du cis-1,3-pentadiène b) à 373K en fonction de la température de réduction des solides MoS₂ (— 7 m².g⁻¹) et MoS₂* (--- 47 m².g⁻¹ d'aire spécifique initiale).

HYD 1000 mol/g.h

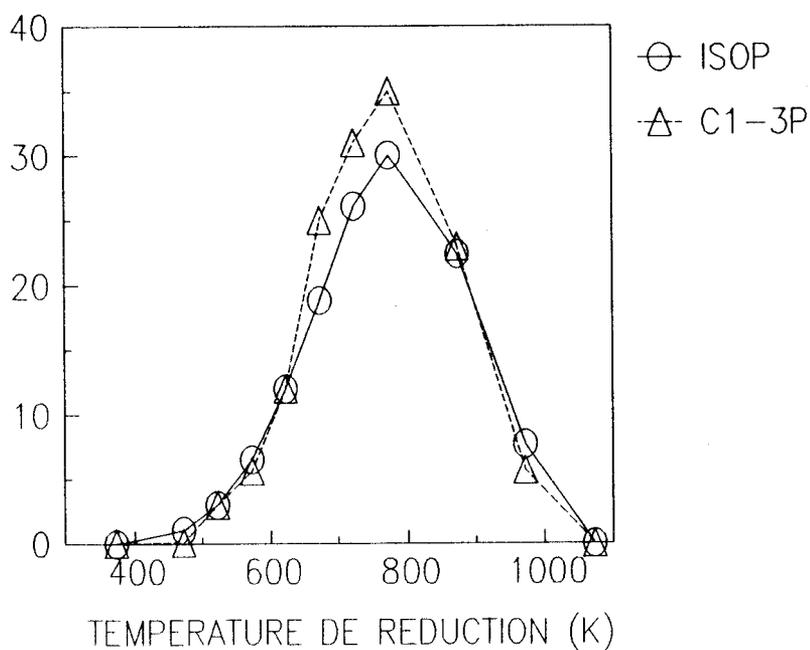


Figure 2-11: Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène et du cis-1,3-pentadiène à 323K en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS₂/Al₂O₃ (9,2% pds Mo).

hydrogénant. Pour cela, il faut s'assurer que ce maximum est obtenu pour une même température de réduction des catalyseurs MoS₂ supportés sur γ Al₂O₃ indépendamment de la teneur en Mo.

La figure 2-12 montre les résultats obtenus sur des solides comportants 3 teneurs différentes en Mo. Les températures de réduction ont été choisies aux alentours du maximum présumé et l'on constate que la température de réduction optimale: 823K ne varie pas avec le pourcentage en Mo pour des catalyseurs déposés sur le même support alumine.

L'influence de la teneur en Mo est donc étudiée sur la figure 2-13 pour une même température de traitement des solides sous H₂: 823K et 773K.

L'activité d'hydrogénation de l'isoprène à 323K augmente avec la teneur en Mo jusqu'à une valeur de 34,0 10⁻³ mol.g⁻¹.h⁻¹ caractérisant un solide comportant 15% en poids de Mo.

L'effet de la température de réduction est visible par l'écart existant entre les courbes résultantes de traitements à 773 et 823K.

Dans le but d'optimiser la proportion en Mo actif, l'évolution de l'activité rapportée à la mole de Mo est présentée sur l'échelle de droite de la figure 2-13. Aucune activité n'est observée pour des teneurs inférieures à environ 2,2% en poids de Mo. Pour des teneurs variant de manière croissante jusqu'à 6,3%, la courbe présente une forme en cloche avec un maximum à une teneur en Mo de 4,7%. pour des teneurs supérieures, on observe une décroissance linéaire de l'activité rapportée à la mole de Mo.

2. SELECTIVITE EN PRODUITS HYDROGENES DE L'ISOPRENE ET DU CIS OU TRANS-1,3-PENTADIENE.

Les produits issus de l'hydrogénation de l'isoprène peuvent être monohydrogénés: méthyl-2-butène-1, méthyl-3-butène-1 et méthyl-2-butène-2, ou totalement hydrogéné: isopentane.

Alors que les produits issus d'une monohydrogénation du cis ou (trans)-1,3-pentadiène sont: le pentène-1, le pentène-2-cis et le pentène-2-trans, le produit totalement hydrogéné étant le pentane.

2.1. Catalyseurs oxydes.

Les solides sont comparés au maximum de leur pouvoir hydrogénant. C'est pourquoi ils subissent des températures de réduction différentes.

HYD 1000 mol/g.h

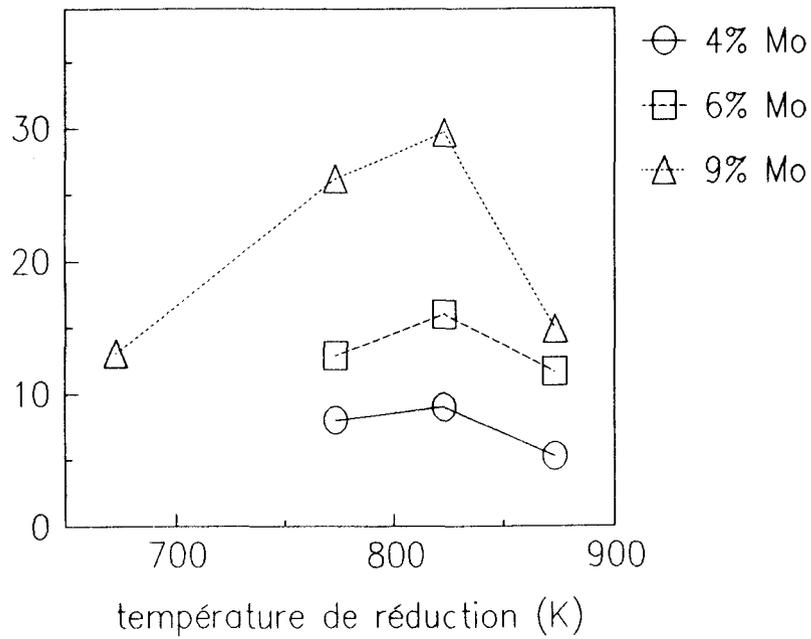


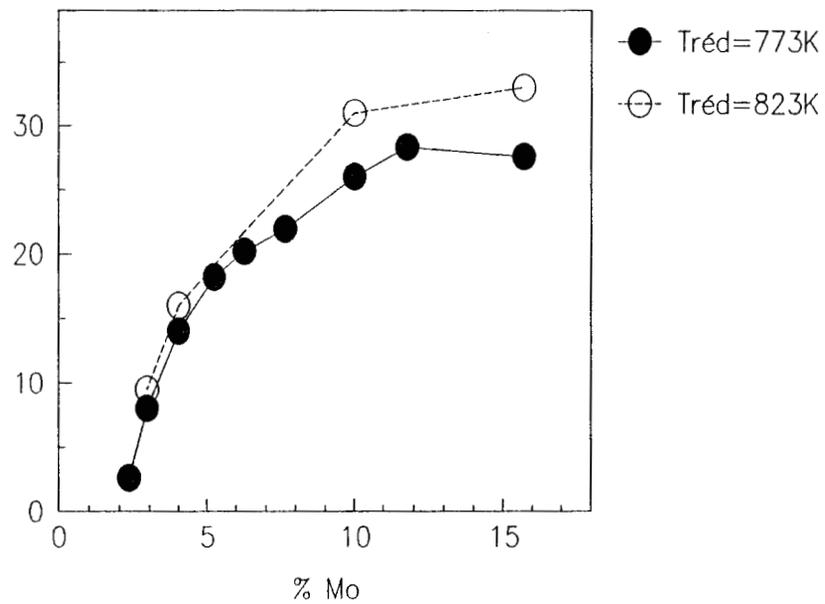
Figure 2-12: Activité en hydrogénation de l'isoprène en fonction de la température de réduction du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comportant différentes teneurs en molybdène.

Tableau 2-10: Sélectivité des produits d'hydrogénation de l'isoprène *.

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

* $P_{\text{HC}} = 20$ torrs
 $P_{\text{H}_2} = 760$ torrs
 taux de conversion 10 %

HYD 1000 mol/gh



HYD mol/mol(Mo)h

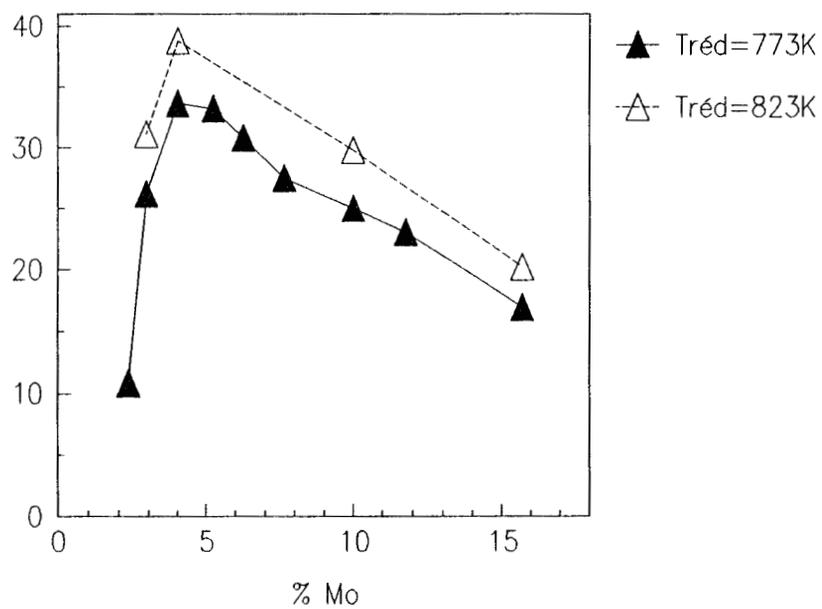


Figure 2-13: Activité en hydrogénation de l'isoprène à 323K en fonction de la teneur en Mo du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit à 773K ou à 823K.

- Réaction de l'isoprène: La figure 2-14 représente les variations de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du taux de conversion (a) dans le cas de l'aluminate cuivrique CuAl-0.5 réduit à 573K et (b) dans celui du "chromite de cuivre" CuCr-1 réduit à 423K.

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

- Réaction du trans-1,3-pentadiène: Les variations de la distribution des produits d'hydrogénation du trans-1,3-pentadiène, en fonction du taux de conversion, sont présentées sur la figure 2-15 (a) pour CuAl-0.5 et (b) pour CuCr-1.

Tous les produits obtenus (pentène-1, pentène-2-cis et pentène-2-trans) sont primaires. Le pentène-1 est le produit principal et correspond à une hydrogénation en -3,4.

Remarque: La sélectivité en monohydrogénation sur ces solides est supérieure à 99%.

Les résultats sont donc tout à fait semblables dans le cas de l'aluminate cuivrique et du "chromite de cuivre". En ce qui concerne le chromite cuivreux, la sélectivité des produits d'hydrogénation obtenus est également similaire (tableau 2-10). Mais il est à noter que la sélectivité obtenue sur les catalyseurs à base de cuivre est identique, quel que soit le degré d'oxydation du cuivre ⁽²⁴⁾, par conséquent les résultats de sélectivité n'impliquent pas un degré d'oxydation du cuivre particulier.

2.2. Catalyseurs sulfures.

La distribution des produits d'hydrogénation sur les catalyseurs sulfures a été étudiée en fonction de la température de réduction et de la teneur en Mo du solide.

2.2.1. Effet de la température de réduction.

Nous avons comparé la sélectivité en hydrogénation de l'isoprène en fonction de la température de traitement sur trois catalyseurs comportant des teneurs très différentes en Mo: 2,3% en poids de Mo (figure 2-16), 9,2% en poids Mo (figure 2-17a) supportés sur alumine ^(15a) et MoS₂ massique (figure 2-18).

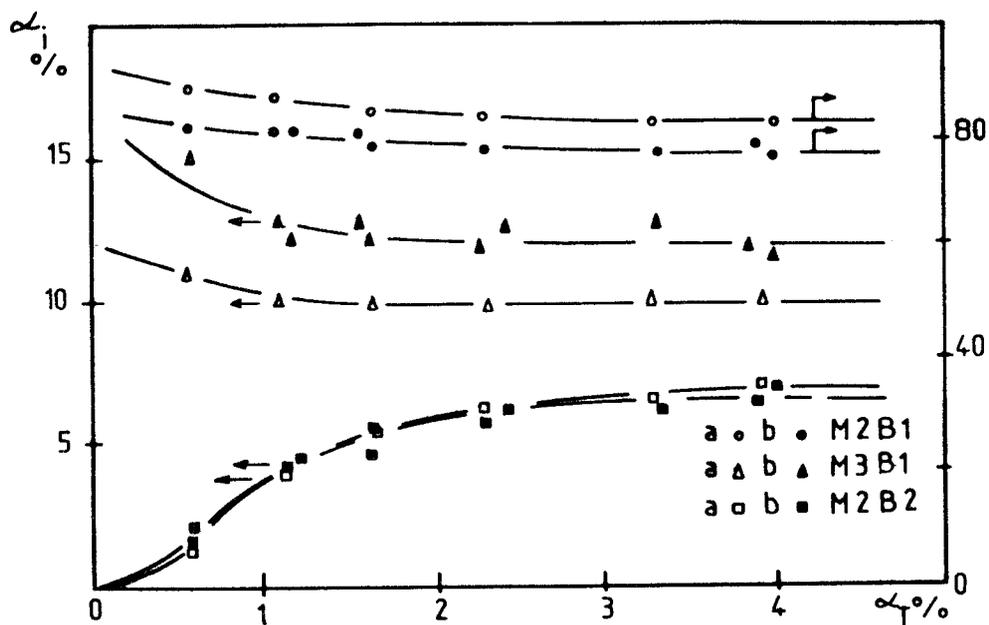


Figure 2-14: Hydrogénation de l'isoprène (a) sur l'aluminate cuivrique réduit à 573K et (b) sur le "chromite de cuivre" CuCr-1 réduit à 423K.

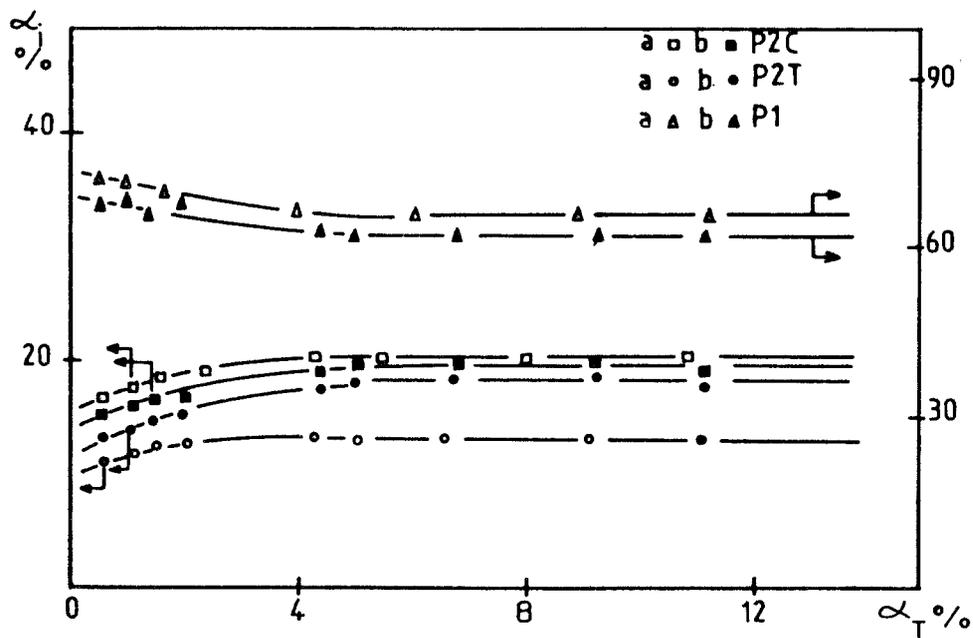


Figure 2-15: Hydrogénation du trans-1,3-pentadiène (a) sur l'aluminate cuivrique réduit à 573K et (b) sur le "chromite de cuivre" CuCr-1 réduit à 423K.

CONVERSION %

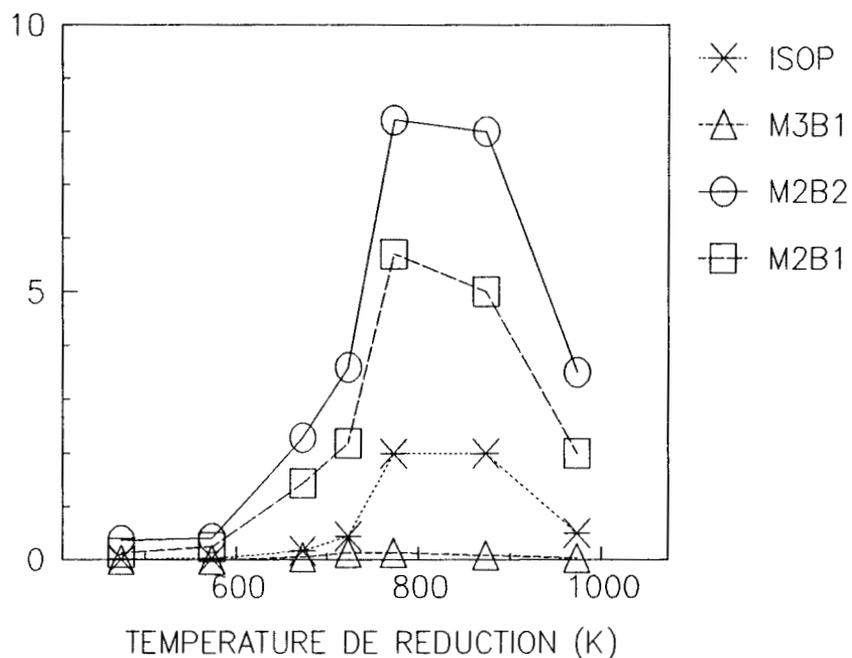


Figure 2-16: Evolution de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la température de réduction du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,3% Mo).

CONVERSION %

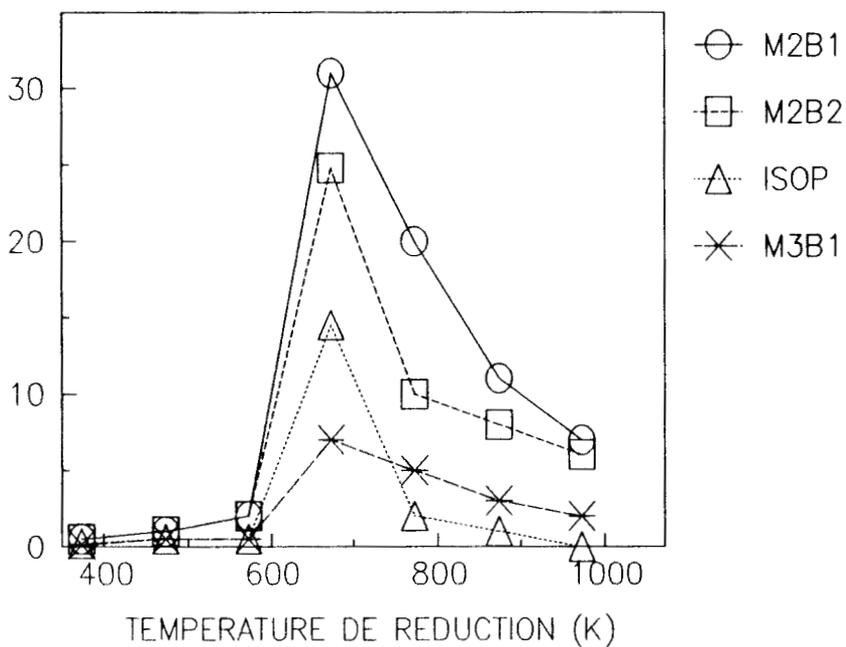


Figure 2-18: Evolution de la distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène à 373K en fonction de la température de réduction du catalyseur MoS_2 massique.

CONVERSION %

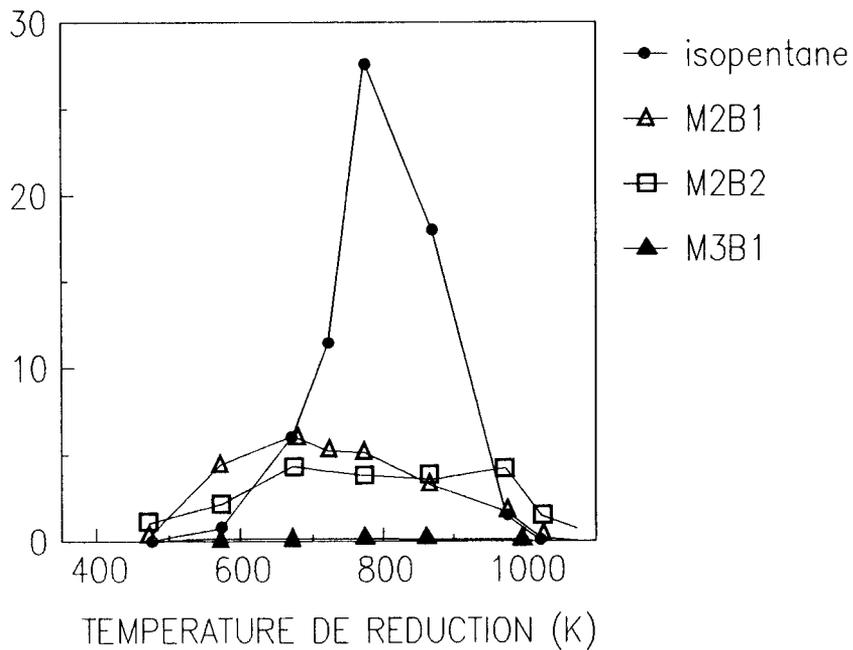


Figure 2-17a: Distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène à 323K en fonction de la température de réduction du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2 % pds Mo).

CONVERSION %

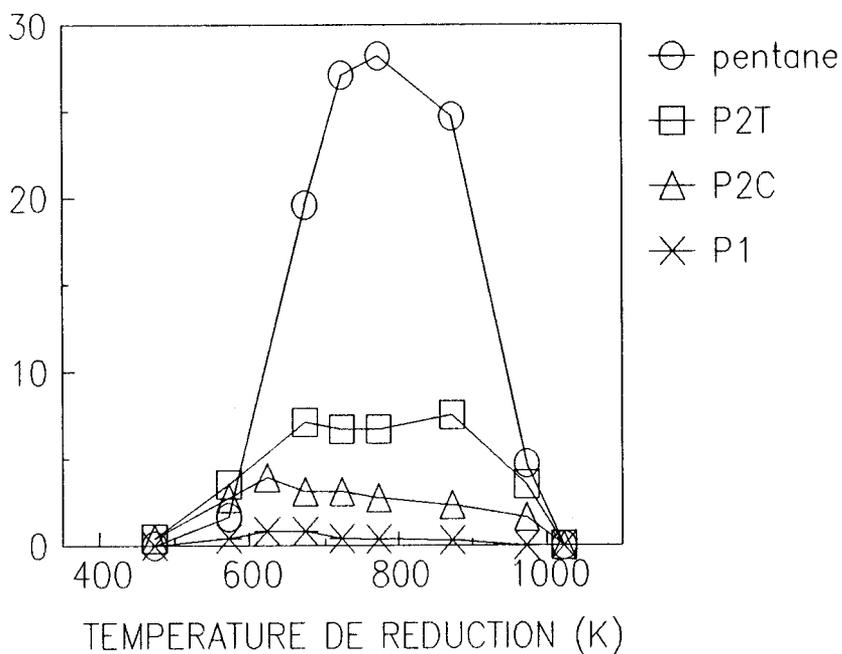


Figure 2-17b: Distribution des produits d'hydrogénation du cis-1,3-pentadiène à 323K en fonction de la température de réduction du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2 % pds Mo).

Des différences importantes sont constatées:

- tout d'abord dans l'allure des courbes. L'évolution est beaucoup plus fine dans le cas du catalyseur à 9,2% Mo car les divers produits formés présentent des maximums pour des températures de réduction différentes, alors que le catalyseur à très faible teneur et le massif présentent des courbes en cloche pour chacun des produits avec un maximum pour la température de réduction correspondant à l'optimum en activité hydrogénante.

- ensuite, dans l'ordre d'importance des produits formés. Au maximum d'hydrogénation, le produit principal est le produit dihydrogéné: l'isopentane, pour le catalyseur à 9,2% en Mo alors que ce sont des monoènes pour les deux autres: le méthyl-2-butène-2 pour $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,3% Mo) et le méthyl-2-butène-1 pour MoS_2 massif, l'isopentane étant relégué à la troisième position par rapport à ces deux derniers.

Sur le catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% pds Mo), les produits d'hydrogénation du cis-1,3-pentadiène ont été reportés sur la figure 2-17b, on constate que l'évolution des différents monoènes est similaire, en fonction de la température de réduction, à celle observée avec l'isoprène. Le produit principal pour la température de réduction optimale est le composé dihydrogéné: ici, le pentane. Et, la courbe obtenue pour le pentène-2-trans est analogue à celle du méthyl-2-butène-2.

2.2.2. Effet de la teneur en Mo de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La distribution des produits d'hydrogénation de diènes a été suivie pour deux températures de réduction donnée: 823K (maximum), et 773K sur des catalyseurs à teneurs variables en Mo (figures 2-19 et 2-20).

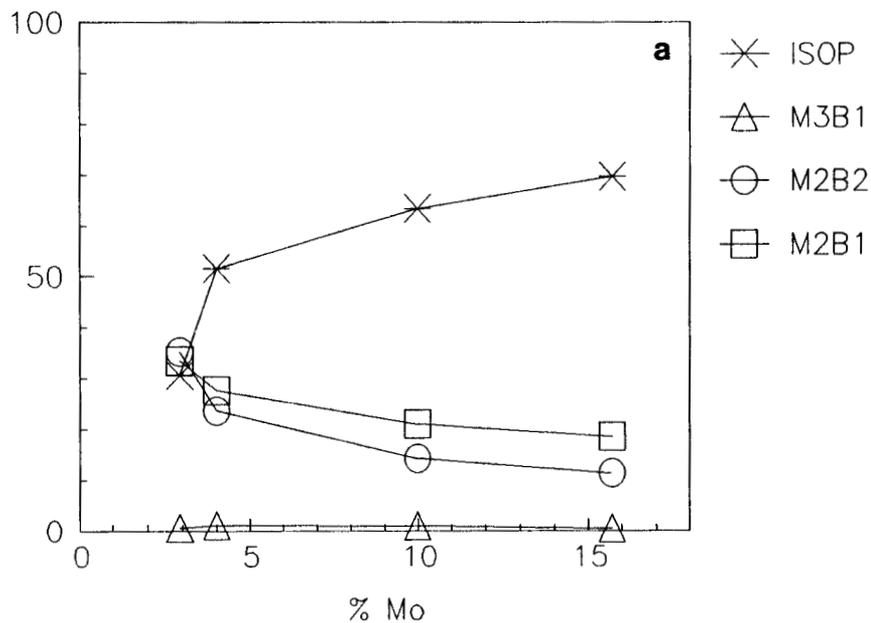
Un changement dans la sélectivité se manifeste pour une teneur en Mo de 5% en poids.

Pour les très faibles teneurs, proches de 3%, l'ordre d'importance des différents produits d'hydrogénation de l'isoprène et du trans-1,3-pentadiène sont respectivement:

méthyl-2-butène-2 > méthyl-2-butène-1 > isopentane > méthyl-3-butène-1
et, pentène-1 > pentène-2-trans > pentène-2-cis > pentane

Ainsi, la sélectivité en monohydrogénation est nettement favorisée dans ce domaine par rapport à l'hydrogénation totale.

SELECTIVITE %



SELECTIVITE %

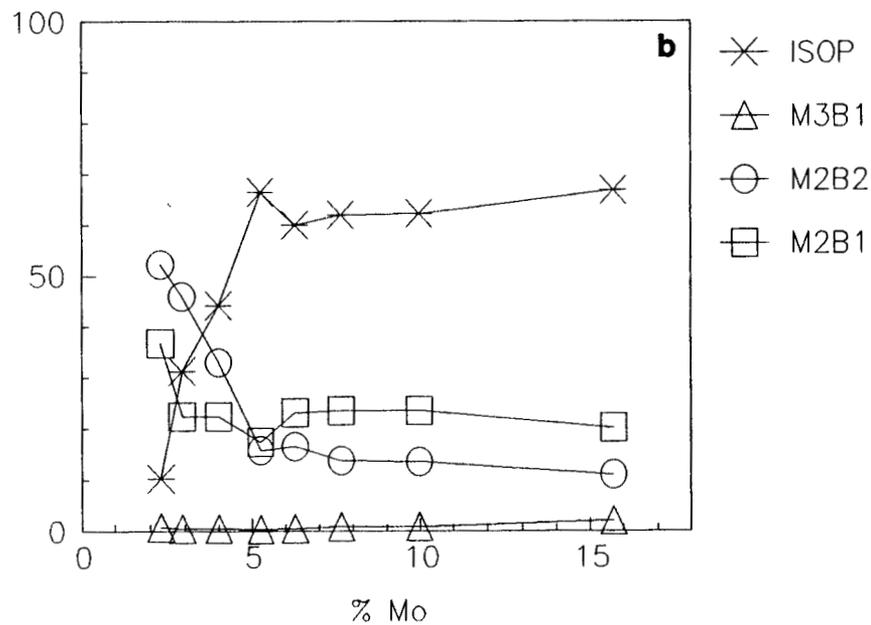


Figure 2-19: Evolution de la sélectivité des produits d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la teneur en Mo du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ réduit à a) 823K et b) 773K.

SELECTIVITE %

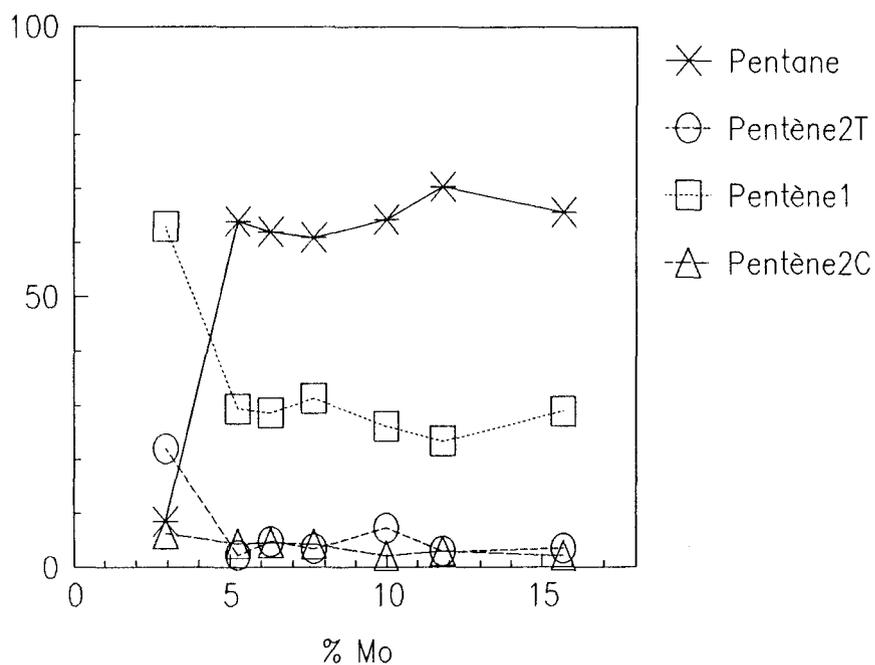


Figure 2-20: Evolution de la sélectivité des produits d'hydrogénation à 323K du trans-1,3-pentadiène en fonction de la teneur en Mo du catalyseur MoS₂/Al₂O₃ réduit à 773K.

Tableau 2-11: Distributions isotopiques obtenues sur le catalyseur CuCr-1.

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

Pour des teneurs > 5%, la sélectivité se stabilise, la dihydrogénation devient largement majoritaire et l'ordre d'importance des produits formés devient respectivement pour l'isoprène et le trans-1,3-pentadiène:
isopentane > méthyl-2-butène-1 > méthyl-2-butène-2 > méthyl-3-butène-1
et, pentane > pentène-1 > pentène-2-trans > pentène-2-cis

On remarque que les produits issus de l'hydrogénation du trans-1,3-pentadiène sont légèrement différents comparativement à ceux dûs au cis-1,3-pentadiène (cf. figure 2-17b), le pentène 1 se trouvant être le produit minoritaire. Outre la plus grande réactivité du cis-1,3-pentadiène, la conformation de la molécule a par conséquent également de l'importance dans la sélectivité obtenue, en accord avec ce qui a déjà été observé sur les catalyseurs oxydes ⁽¹¹⁾.

3. ROLE DE L'ESPECE HYDROGENE REACTIVE DANS LA REACTION D'HYDROGENATION

3.1. Participation de l'espèce H* à la réaction d'hydrogénation.

La réaction d'hydrogénation n'est observée dans les conditions catalytiques (323K) qu'en présence d'hydrogène gazeux. Le seul cycle, qui puisse être étudié, est représenté par le schéma 2-4.

Les résultats obtenus pour l'activité catalytique (à 323K) sous H₂(g) avant et après consommation par l'isoprène de l'espèce H* sous hélium à 423K sont identiques: les activités d'hydrogénation (HYD) et d'isomérisation (I) sont égales:

$$\text{HYD}_1 = \text{HYD}_2 \quad \text{et} \quad \text{I}_1 = \text{I}_2$$

Les espèces H* de surface, participant à la réaction d'isomérisation sont, par conséquent, rapidement régénérées par l'hydrogène gazeux à 323K et ceci en accord avec la réversibilité totale du réservoir d'hydrogène sous H₂ (cf. partie 1 chapitre 2). Dans le cas où l'espèce H* participe, non seulement à la réaction d'isomérisation (comme nous l'avons vu précédemment), mais aussi à la réaction d'hydrogénation; il est probable que le même phénomène se produit pour l'hydrogénation.

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

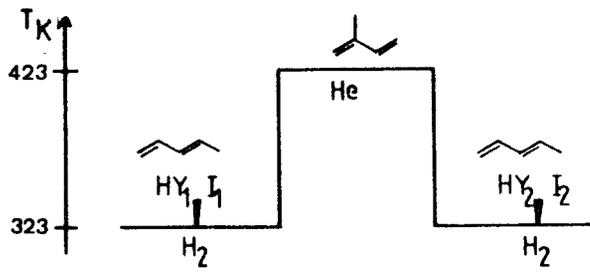


Schéma 2-4

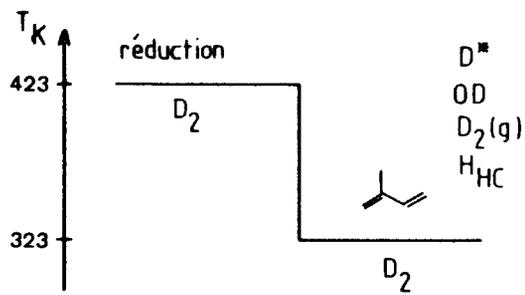


Schéma 2-5a

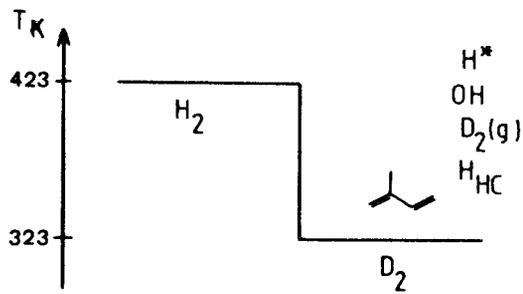


Schéma 2-5b

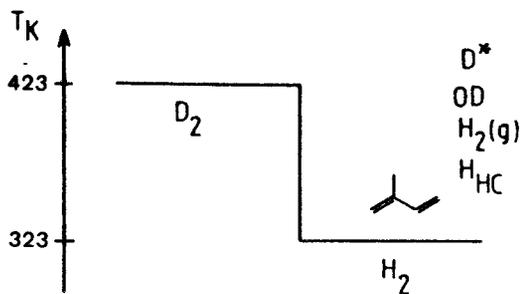


Schéma 2-5c

Nous avons choisi dans ce but un catalyseur oxyde CuCr-1 réduit à 423K. Les différents types d'hydrogène présents au cours de la réaction susceptibles d'intervenir sont:

- les groupements hydroxyles OH
- l'hydrogène de la phase gaz $H_2(g)$
- l'hydrogène du solide H^*
- les hydrogènes échangeables de l'hydrocarbure H_{HC} .

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

1° - Réduction du catalyseur sous $D_2(g)$ et réaction catalytique sous $D_2(g)$, schéma 2-5a, le système est D^* , OH, $D_2(g)$, H_{HC} .

2° - Réduction du catalyseur sous $H_2(g)$ et réaction catalytique sous $D_2(g)$, schéma 2-5b, le système est H^* , OH, $D_2(g)$, H_{HC} .

3° - Réduction du catalyseur sous $D_2(g)$ et réaction catalytique sous $H_2(g)$, schéma 2-5c, le système est D^* , OH, $H_2(g)$, H_{HC} .

Dans le tableau 2-11, nous avons reporté les distributions isotopiques des différents produits obtenus au cours de la réaction.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Burwell et coll. pour la deutérogénéation du 1-héxène ⁽²⁵⁾.

Nous constatons que, pour les expériences a et c, la marque des produits hydrogénés est éloignée de celle attendue sur des catalyseurs oxydes (c'est-à-dire un fort maximum en d_2 ^(25,26)). Alors que, dans l'expérience b, la valeur est plus proche de la théorie ($d_0 = 100\%$), les distributions obtenues pour a et c sont généralement celles que l'on observe sur les catalyseurs métalliques ⁽²⁷⁾.

Bien que la distribution observée en c ne présente pas le maximum attendu en d_2 , la marque de l'isoprène laisse apparaître une réaction d'échange qui provoque certainement une dilution isotopique au niveau du solide. Ce phénomène a déjà été suggéré sur l'oxyde de chrome et le chromite de cuivre ^(25,28).

Pour s'abstraire de la réaction d'échange, le paramètre significatif est le nombre moyen d'atomes de deutérium introduits par molécule hydrogénée n_D (annexe). Dans ce cas, la distribution observée s'explique entièrement par la réaction d'échange et une conclusion, quant au caractère métallique ou non de notre catalyseur, serait par conséquent non fondée.

La valeur du n_D , obtenue pour l'expérience (a), est de 2 et correspond à la valeur théorique attendue lorsque seules les espèces deutérées que nous avons considérées interviennent dans la réaction. Ceci montre:

- qu'il n'existe pas d'auto-hydrogénation, comme il a été observé avec l'hydrogénation de l'éthylène sur le palladium ⁽²⁹⁾ et pas de formation de polymères hydrogénants. En effet, dans ce cas, la valeur de n_D serait inférieure à 2.

- qu'une réaction d'échange entre H^*_S et la phase gaz ou de recombinaison de deux espèces H^* pour former de l'hydrogène gazeux est négligeable à 323K, comme cela a été suggéré par Burwell pour l'hydrogénation du 1-hexène ⁽²⁵⁾. Dans ce cas, la valeur de n_D serait supérieure à 2. Ce résultat confirme d'autre part l'absence de perte d'hydrogène par la phase gaz en thermogravimétrie (cf. partie 1 chapitre 2).

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

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

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

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

alors que le rapport de n_D entre l'expérience (b) et (c) est:

$$n_D(b)/n_D(c) = 6,2$$

Cette valeur est beaucoup trop grande pour que l'on puisse interpréter ce phénomène seulement par un effet isotopique, la vitesse de migration de l'espèce D^* du réseau vers la surface étant probablement plus lente que celle de l'espèce H^* ; il s'y ajoute vraisemblablement un effet de dilution des

espèces H^* et D^* par la phase gaz à la surface du solide. Cet effet est d'autant plus important que les n_D sont des valeurs intégrées et non pas des valeurs instantanées.

3.2. Régénération des sites actifs par l'espèce H^* du réseau.

Un test catalytique à 323K permet de contrôler l'activité d'isomérisation et d'hydrogénation, si l'hydrocarbure utilisé est par exemple le trans-1,3-pentadiène.

Le catalyseur partiellement oxydé n'est plus actif à 323K sous $H_2(g)$, aucune activité d'hydrogénation ou d'isomérisation n'est observée (cf. A 1.1.). Si l'expérience, suivant le schéma 2-6 est réalisée, le catalyseur oxyde CuCr-1 partiellement oxydé, laissé deux heures à 423K (température de réduction optimale de ce solide sous H_2) sous hélium, retrouve une activité d'hydrogénation et d'isomérisation sous H_2 à 323K.

REMARQUE: Dans le cas de l'isomérisation, la même expérience peut être faite en contrôlant l'activité d'isomérisation sous hélium à 323K (schéma 2-7). Dans ce cas, également, l'activité d'isomérisation est à nouveau régénérée.

Une propriété intrinsèque du réservoir d'hydrogène intervient, l'hydrogène du réseau régénère à 423K sous hélium les sites d'hydrogénation et d'isomérisation de surface qui ont été oxydés.

Dans le cas d'une oxydation complète, consommant la totalité des espèces H^* , une réduction du solide CuCr-1 sous hydrogène gazeux à 423K est nécessaire.

3.3. Comparaison entre l'activité d'hydrogénation et le réservoir d'hydrogène.

3.3.1. Catalyseurs oxydes.

L'activité d'hydrogénation des différents solides dépend de la concentration en espèces hydrogène réactives qu'ils contiennent.

Le tableau 2-12 montre nettement que plus le réservoir d'hydrogène est important et plus l'activité d'hydrogénation est élevée. Etant donné que l'hydrogène de surface augmente avec la concentration totale en espèces H^* extractibles, cette évolution reste vraie également avec l'espèce H^* de surface.

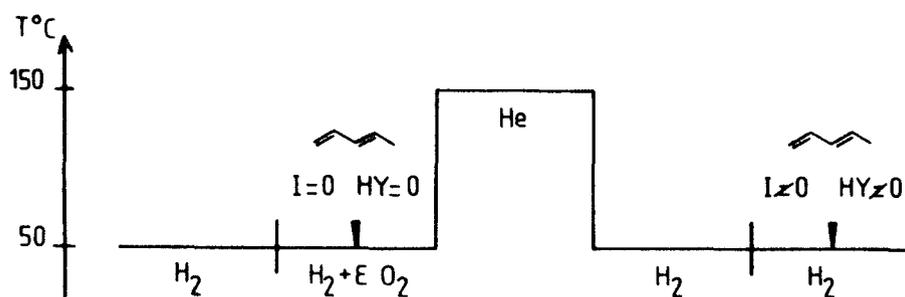


Schéma 2-6

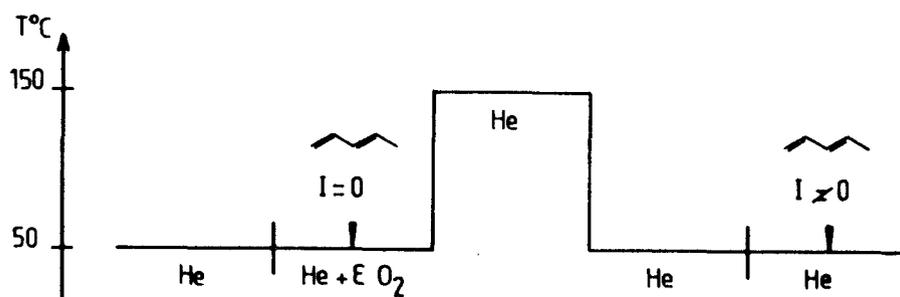


Schéma 2-7

TABLEAU 2-12

	CuCr-1	CuCr-0.5	CuCr-0.5*	CuCr-0.5**	CuAl-0.5
H^*_{TOTAL} 10^3 $mol.g^{-1}$	4,7	3,0	1,5	0,5	0,7
$H^*_{SURFACE}$ 10^3 $mol.g^{-1}$	0,46	0,38	0,14	0,08	0,08
HYD 10^3 $mol.g^{-1}h^{-1}$	19,9	9,9	2,1	0,3	1,9

La figure 2-21 présente l'évolution de l'activité d'hydrogénation en fonction de la concentration en espèces H^* extractibles totales et de surface. On constate que la courbe passe par l'origine et que la corrélation n'est pas vraiment linéaire, l'allure correspond plutôt au début d'une courbe en cloche. Les résultats expérimentaux sont cependant trop peu nombreux et les solides trop différents pour une exploitation plus approfondie.

3.3.2. Catalyseurs sulfures.

L'exploitation est meilleure avec les catalyseurs de type MoS_2 car l'évolution de H^* et de l'activité sont obtenues sur un même solide.

Les figures 2-22 et 2-23 montrent respectivement les résultats obtenus avec les solides supporté (9,2% pds Mo) et massique.

La corrélation la meilleure est obtenue entre l'activité d'hydrogénation et la concentration en espèces H^* de surface sous la forme d'une courbe en cloche avec un maximum pour une certaine valeur de H^*_s (figure 2-22b).

Maximum d'activité hydrogénante:

sur MoS_2/Al_2O_3 avec $H^*_s = 0,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$
sur MoS_2 avec $H^*_s \approx 0,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$

Cette corrélation plus particulière avec H^*_s s'explique par le fait que l'activité d'hydrogénation est un phénomène lié à la surface du solide tout comme l'hydrogène de surface.

L'hydrogène H^* extractible de surface et total sont liés mais la dépendance dans ce cas n'est pas forcément linéaire.

Nous avons vu dans la première partie de l'étude que les espèces hydrogène réactives H^* dépendent de la création de lacunes anioniques dans le solide et qu'elles sont liées à différents types de sites (1M , 2M , 3M). Les résultats obtenus sur les catalyseurs sulfures sont donc cohérents avec le modèle de Siegel qui relie respectivement les activités d'hydrogénation et d'isomérisation aux sites à 3 et 2 insaturations de coordination.

HYD 1000 mol/gh

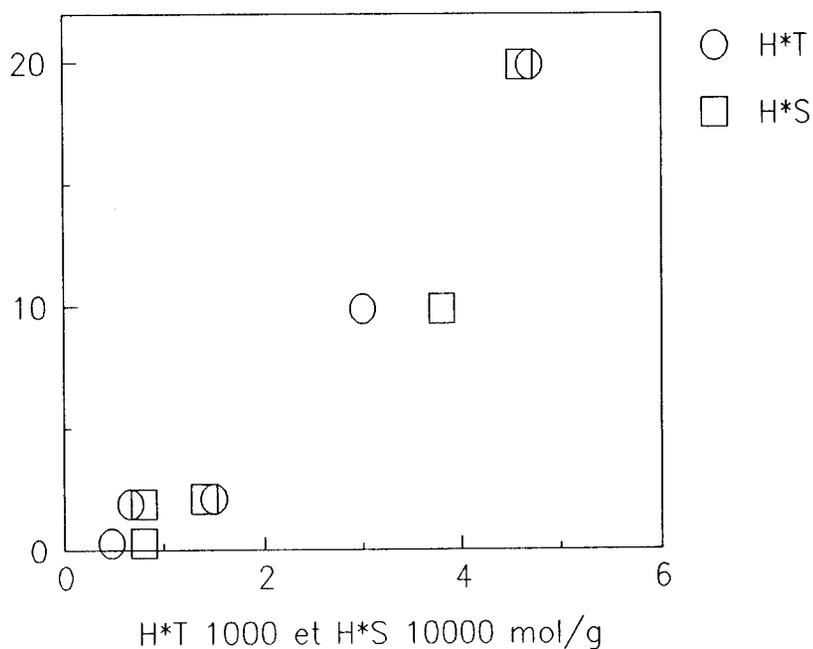


Figure 2-21: Corrélation entre l'activité d'hydrogénation et la concentration en espèces hydrogène H^* totale (H^*_T) et de surface (H^*_S) des catalyseurs oxydes spinelles étudiés.

HYD 1000 mol/g.h

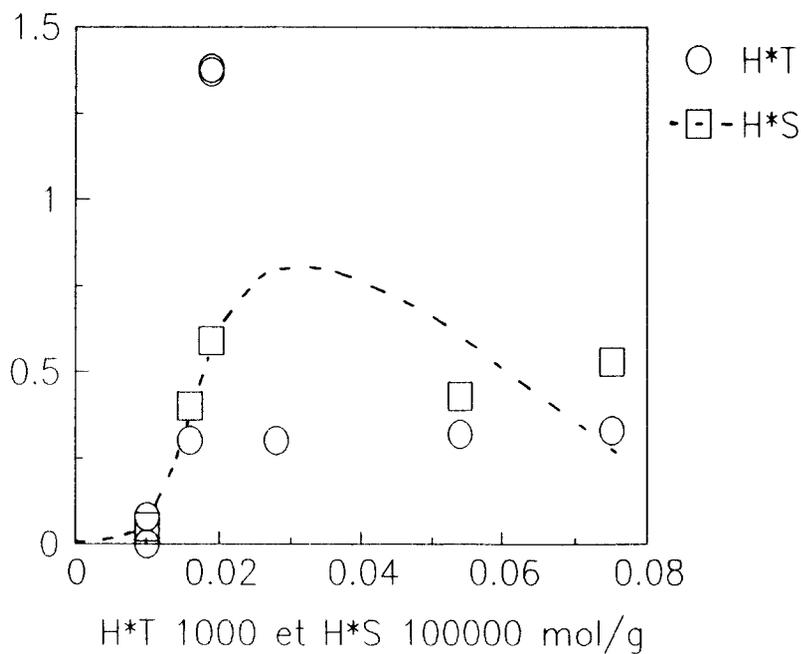
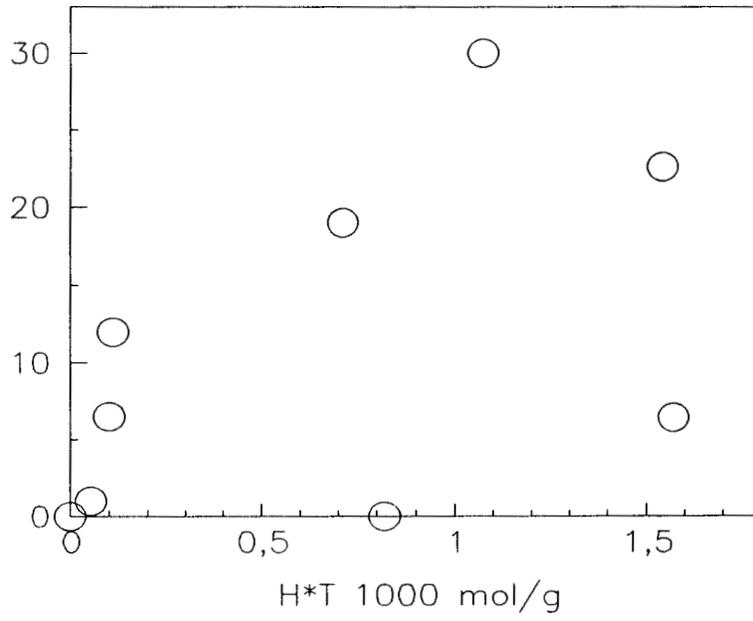


Figure 2-23: Evolution de l'activité d'hydrogénation en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* totale (H^*_T) et de surface (H^*_S) du catalyseur MoS_2 massique.

HYD 1000 mol/gh



HYD 1000 mol/gh

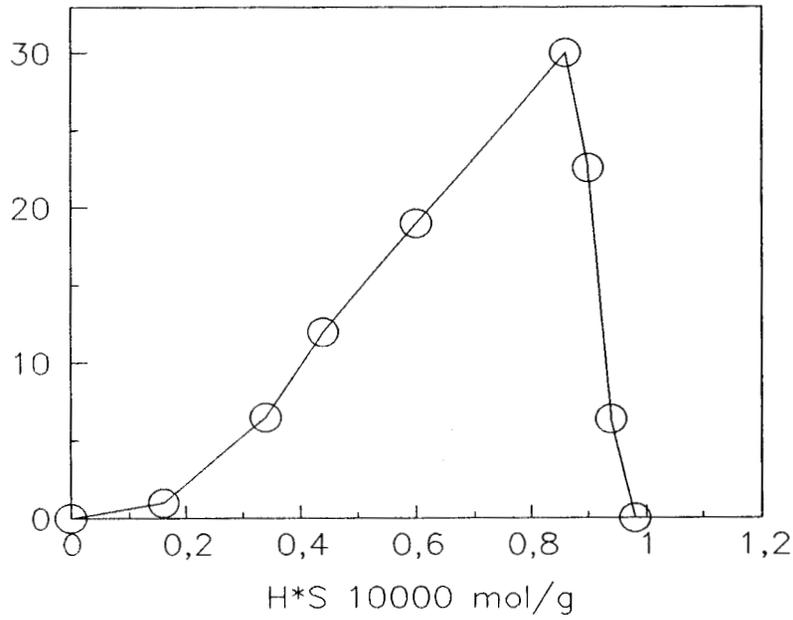


Figure 2-22: Evolution de l'activité d'hydrogénation en fonction de la concentration en espèces hydrogène H^* totale (H^*_T) et de surface (H^*_S) du catalyseur MoS_2/Al_2O_3 (9,2% Mo).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. W. SELWOOD. J. Amer. Chem. Soc. 92, 39, (1970).
- (2) S. SIEGEL. J. Catal. 30, 139, (1973).
- (3) S. SIEGEL, J. OUTLAW, and N. GARTI. J. Catal. 52, 102, (1978).
- (4) A. TAKEUCHI, K. I. TANAKA, and K. MIYAHARA. Chem. Lett. 411, (1974).
K. TANAKA. J. Catal. 37, 558, (1975).
A. TAKEUCHI, K. TANAKA, I. TOYOSHIMA and K. MIYAHARA. J. Catal. 40, 94, (1975).
A. TAKEUCHI, K. TANAKA and K. MIYAHARA. J. Catal. 40, 101, (1975).
T. OKUHARA and K. TANAKA. J. Amer. Chem. Soc. 98, 7884, (1976).
H. HATTORI, Y. TANAKA and K. TANABE. J. Amer. Chem. Soc. 98, 4652, (1976).
K. TANAKA, T. OKUHARA, S. SATO and K. MIYAHARA. J. Catal. 43, 360, (1976).
K. I. TANAKA and T. OKUHARA. Catal. Rev. Sci. Eng. 15, 24, (1977).
- (5) K. I. TANAKA. Adv. Catal. 33, 99, (1985).
- (6) K. I. TANAKA and T. OKUHARA
"In Proc. of 3rd International Conference on the chemistry and uses of molybdenum". Ann Arbor, Mich (H. F. Barry and P. C. H. Mitchell, eds.) p.170, (1980).
- (7) D. G. KATHOD and S. W. WELLER. J. Catal. 98, 572, (1986).
- (8) C. VOGDT, T. BUTZ, A. LERF and H. KNÖTZINGER. Polyhedron 5, n° 112, 95, (1986).
- (9) F. E. MASSOTH. J. Catal. 36, 164, (1985).
- (10) T. OKUHARA, H. ITOH, K. MIYAHARA and K. I. TANAKA. J. Phys. Chem. 82, 678, (1978).

- (11) M. DAAGE, and J. P. BONNELLE. *Appl. Catal.* **16**, 335 (1985).
- (12) P. MASCLET, G. MOUVIER, J. F. BOCQUET. *J. de Chim. Phys.* **78**, 99, (1981).
- (13) M. DAAGE. Thèse d'état Lille (1983).
- (14) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE et J. P. BONNELLE. *Appl. Catal.* **16**, 15, (1985).
- (15) a) A. WAMBEKE. Thèse d'université, Lille (1987).
b) S. KASZTELAN, L. JALOWIECKI, A. WAMBEKE, J. GRIMBLOT et J. P. BONNELLE. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **96** n° 11-12 (1987).
- (16) L. JALOWIECKI, A. ABOULAZ, S. KASZTELAN, J. GRIMBLOT et J. P. BONNELLE. *J. Catal.* acceptée.
- (17) a) H. R. GERBERICH, W. K. HALL. *J. Catal.* **5**, 99 (1966).
b) J. L. SLAGER et C. H. AMBERG. *Can. J. Chem.* **50**, 3416 (1972).
c) J. B. PERI. *J. Phys. Chem.* **69**, 220 (1965).
- (18) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J. P. BONNELLE et A. H. TCHEN. *Appl. Catal.* **16**, 1 (1985).
- (19) K. KLIER. *Adv. Catal.* **31**, 243 (1982).
- (20) NISHIMURA, Y INOUE and I. YASUMORI. *Bull. of Chem. Soc. Japan* **48**, 803, (1975).
- (21) M. B. TAGHAVI, K. TANABE and H. HATTORI. *J. Catal.* **56**, 303, (1979).
- (22) J. W. GEUS. "Surface properties on catalysis by non-metals" NATO ASI, Lille (1982).
- (23) J. VAN DE MEIJDEN. Thèse, Utrecht (1981).
- (24) C. OKKERSE, A. DEJONGE, J. W. E. COENEN and A. ROZENDAAL. *J.A.O.C.S.* **44**, 152, (1967).
- (25) I. MATSUZAKI and R. L. BURWELL. *J. Chem. Soc.* **67**, 608, (1983).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. W. SELWOOD. J. Amer. Chem. Soc. 92, 39, (1970).
- (2) S. SIEGEL. J. Catal. 30, 139, (1973).
- (3) S. SIEGEL, J. OUTLAW, and N. GARTI. J. Catal. 52, 102, (1978).
- (4) A. TAKEUCHI, K. I. TANAKA, and K. MIYAHARA. Chem. Lett. 411, (1974).
K. TANAKA. J. Catal. 37, 558, (1975).
A. TAKEUCHI, K. TANAKA, I. TOYOSHIMA and K. MIYAHARA. J. Catal. 40, 94, (1975).
A. TAKEUCHI, K. TANAKA and K. MIYAHARA. J. Catal. 40, 101, (1975).
T. OKUHARA and K. TANAKA. J. Amer. Chem. Soc. 98, 7884, (1976).
H. HATTORI, Y. TANAKA and K. TANABE. J. Amer. Chem. Soc. 98, 4652, (1976).
K. TANAKA, T. OKUHARA, S. SATO and K. MIYAHARA. J. Catal. 43, 360, (1976).
K. I. TANAKA and T. OKUHARA. Catal. Rev. Sci. Eng. 15, 24, (1977).
- (5) K. I. TANAKA. Adv. Catal. 33, 99, (1985).
- (6) K. I. TANAKA and T. OKUHARA
"In Proc. of 3rd International Conference on the chemistry and uses of molybdenum". Ann Arbor, Mich (H. F. Barry and P. C. H. Mitchell, eds.) p.170, (1980).
- (7) D. G. KATHOD and S. W. WELLER. J. Catal. 98, 572, (1986).
- (8) C. VOGDT, T. BUTZ, A. LERF and H. KNÖTZINGER. Polyhedron 5, n° 112, 95, (1986).
- (9) F. E. MASSOTH. J. Catal. 36, 164, (1985).
- (10) T. OKUHARA, H. ITOH, K. MIYAHARA and K. I. TANAKA. J. Phys. Chem. 82, 678, (1978).

- (26) Y. IMIZU, K. SATO and H. HATTORI. *J. Catal.* **76**, 65, (1982).
- (27) G. C. BOND and P. B. WELLS. *Adv. Catal.* **3**, 187, (1982).
- (28) R. L. BURWELL, A. B. LITTLEWOOD, M. CARDEW, G. PASS and C. T. M. STODDART.
J. A. C. S. **82**, 6272, (1960).
- (29) D. W. KEE. *J.A.C.S.* **84**, 1109, (1962).

PARTIE 2

Chapitre 2

MODELISATION DE SITES ACTIFS

Siegel, a utilisé la comparaison entre la catalyse hétérogène et homogène, pour proposer une relation entre le degré d'insaturation d'un cation et la réaction élémentaire, impliquant l'hydrogène, qui lui est associée (1).

Cette proposition est fondée sur différentes constatations:

- La description des mécanismes réactionnels, existants à la surface des métaux de transition ou de leurs composés, est basée sur la connaissance de la chimie de coordination de ces éléments (2-9).
- Les réactions élémentaires utilisées pour représenter une réaction de catalyse de surface particulière sont souvent écrites de manière analogue à celles connues en catalyse homogène où la connection entre la cinétique et le mécanisme est assez directe (3,7-9).
- L'importance des insaturations de coordination sur un atome de métal de transition, défini comme étant le site actif, a souvent été remarquée. La localisation de ces sites peut être déduite de la structure cristalline. La création et la structure des sites actifs sur les oxydes et les sulfures de métaux de transition (4), sur l'oxyde de chrome (10,11) ou sur l'oxyde de zinc (8b) ont été décrites.

Il est largement reconnu que l'insaturation de coordination est nécessaire à l'obtention de l'activité catalytique. Dans ce chapitre, nous montrerons la relation entre le degré d'insaturation du cation et le type de réaction élémentaire en accord avec le modèle de Siegel et les nombreux travaux de Tanaka (12).

Le manque de sélectivité d'un catalyseur, reflète l'existence à sa surface de différents types de sites (qui peuvent correspondre au même cation comportant divers degrés d'insaturation) impliquant chacun ses caractéristiques d'adsorption et de réaction. Pour jouer sur la sélectivité d'un catalyseur, il est donc primordial de connaître la relation structure-sélectivité d'un site.

Cependant, l'étude structurale montre que les sites isolés définis par Siegel n'existent pas, et le site actif correspond plutôt à un ensemble faisant intervenir les proches voisins. Nous proposerons donc dans cette étude une corrélation entre un type de site (définis structuralement par plusieurs cations comportants chacun un certain taux d'insaturation et faisant intervenir l'hydrogène) et la sélectivité qu'il induit.

A. IDENTIFICATION DU SITE ISOMERISANT.

1. DEGRE D'INSATURATION DU CATION.

1.1. Catalyseurs oxydes.

Une étude cherchant à corrélérer l'activité d'isomérisation avec les paramètres caractéristiques du solide sur des catalyseurs oxydes CuCr-O a montré une relation linéaire entre l'activité par m² d'oxyde et l'inverse du nombre de groupements hydroxyles par m² ⁽¹³⁾. Ceci implique que les groupes hydroxyles sont des poisons des sites d'isomérisation.

Ces groupements hydroxyles peuvent être aussi bien fixés sur le cuivre (Cu⁺) que sur le chrome Cr³⁺. Toutefois ceux fixés sur le cuivre, contrairement à ceux fixés sur le chrome, sont labiles. Les ions Cr³⁺ sont en effet plus acides que les ions Cu⁺ ⁽¹⁴⁾ et peuvent fixer les groupes OH plus fortement que ces derniers.

Ainsi la réaction d'isomérisation a été corrélée aux ions Cr³⁺ non hydroxylés ⁽¹⁵⁾.

Les résultats d'activité catalytique obtenus dans cette étude vont également dans ce sens. Le solide CuCr-0.5* dont l'activité d'isomérisation intrinsèque est la plus élevée contient le plus d'ions Cr³⁺. De plus l'activité isomérisante du catalyseur CuCr-1 est très proche de celle de CuCr-0.5 tout comme la quantité d'ions Cr³⁺.

Il apparaît également que l'activité d'isomérisation intrinsèque des catalyseurs CuCr-0.5 et CuAl-0.5 est similaire ainsi les ions Cr³⁺ et Al³⁺ jouent le même rôle.

Cependant, l'écart observé entre les activités d'isomérisation de CuCr-0.5 et CuCr-0.5* est nettement plus important que la différence entre la quantité d'ions Cr³⁺ de ces deux solides. Il en résulte donc qu'un autre paramètre intervient également. Etant donné que la température de calcination de CuCr-0.5 est de 643K alors qu'elle est de 773K pour CuCr-0.5*, CuCr-0.5 est plus lacunaire que CuCr-0.5*. Ainsi la présence d'insaturations de coordination du solide est très importante mais le degré d'insaturation du site doit correspondre à un taux particulier.

Ces résultats sont donc tout à fait cohérents avec le modèle de Siegel qui postule que l'activité d'isomérisation est liée à un site comportant 2 insaturations de coordination ⁽¹⁾.

1.2. Catalyseurs sulfures.

L'activité d'isomérisation a été étudiée sur les catalyseurs sulfurés en fonction de la température de réduction (chap. 1 A 2) ceci pour 2 solides MoS₂ massique et MoS₂/Al₂O₃ (9,2% Mo).

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce travail, le traitement réducteur génère des insaturations de coordination par élimination de soufre sous forme d'H₂S, sur les bords des feuillets de MoS₂. L'évolution de la stoechiométrie en soufre des catalyseurs a donc été étudiée et la localisation des lacunes anioniques ainsi créées a été proposée.

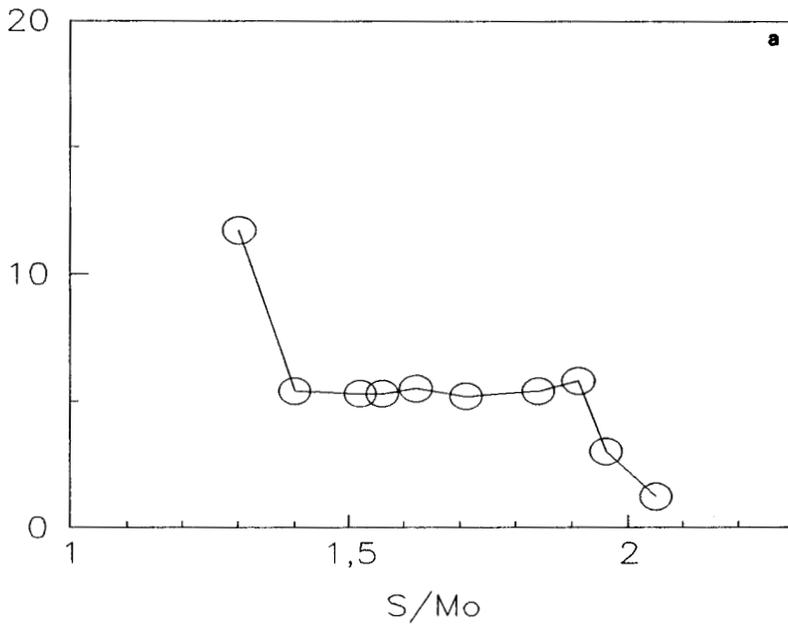
La figure 2-24 montre l'évolution de l'activité d'isomérisation en fonction du rapport S/Mo pour MoS₂ massique (a) et supporté sur alumine (b).

L'activité d'isomérisation, des sulfures étudiés, évolue avec la création de lacunes anioniques. Ces lacunes ont été localisées sur les bords de type II (lacunes pontées) des feuillets de MoS₂ (cf. partie 1 chapitre 1). Les soufres terminaux, sur les bords de type I, sont beaucoup plus labiles et éliminés rapidement c.a.d. pour des températures de réduction basses (< 373K). Cependant, comme l'activité isomérisante existe à des rapports S/Mo élevés (>2), la participation éventuelle des bords de type I à l'isomérisation ne peut être exclue.

Il semble que deux types de sites sont concernés par l'activité d'isomérisation. L'un avec un degré d'insaturation faible et vraisemblablement comportant deux lacunes en accord avec le modèle de Siegel ⁽¹⁾ et l'étude menée par Tanaka ⁽¹¹⁾. L'autre, avec un degré d'insaturation plus élevé, pourrait correspondre à un site comportant 4 lacunes. En effet, toujours d'après Siegel, les ions à 3 insaturations sont liés à la réaction d'hydrogénation et, l'isomérisation reste constante pour la plage de stoechiométrie en soufre qui correspondrait à la transformation des sites à 2 lacunes en sites à 3 lacunes alors qu'ensuite elle augmente.

Ainsi, que ce soit sur les catalyseurs oxydes ou sulfures, la réaction d'isomérisation nécessite un ion comportant 2 ou 4 insaturations de coordination.

I 1000 mol/gh



I 1000 mol/gh

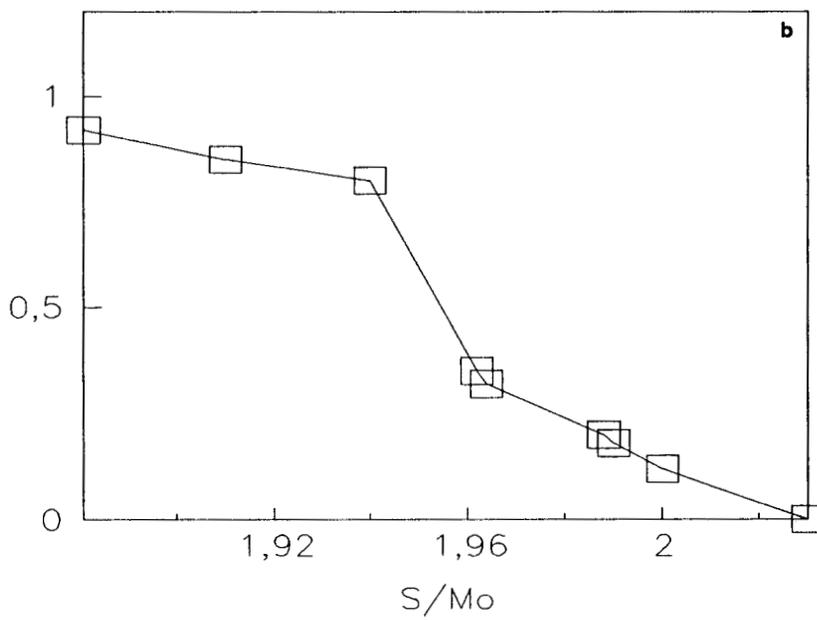


Figure 2-24: Activité en isomérisation du cis-1,3-pentadiène en fonction du rapport S/Mo des catalyseurs a) $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et b) MoS_2 massique.

2. SITE ACTIF - MECANISME.

La participation de l'espèce hydrogène réactive du solide (H^*), à la réaction d'isomérisation de diènes, a été mise en évidence dans le premier chapitre de cette partie. De plus, il a été trouvé que l'activité d'isomérisation est liée à la taille du réservoir d'hydrogène (cf. chapitre 1 figure 2-5).

Par conséquent, le site actif en isomérisation peut être défini comme étant constitué d'un cation comportant 2 ou 4 insaturations de coordination dont 1 remplie par une espèce hydrogène qui est liée, comme nous l'avons vu au cours de cette étude, à la création de lacune anioniques dans le solide.

Le site isomérisant peut être schématisé par:



Ce qui correspond au site BH selon Siegel

où $X = O$ ou S

et $M = Cr^{3+}$, Al^{3+} ou Mo^{x+}

La paire $Al^{3+}-H^-$ est le site actif existant sur le catalyseur CuAl-0.5 mais également sur le support alumine en accord avec différents travaux de la littérature ⁽¹⁶⁾.

Le site comportant 4 insaturations de coordination n'a pas été envisagé par Siegel. Il est fortement improbable que ce type de site existe sur les catalyseurs oxydes du fait de leur manque de stabilité en cas de déshydroxylation trop poussée ⁽¹⁷⁾. En ce qui concerne l'étude présente nous nous sommes arrêtés à des températures de traitement correspondant à un pouvoir hydrogénant maximal, c'est-à-dire à un taux d'insaturation vraisemblablement inférieur.

Le mécanisme réactionnel présenté sur le schéma 2-8 est proposé, en accord avec les résultats obtenus par M. Daage sur un solide CuCr-1 montrant que la première espèce hydrogène introduite dans le diène lors de l'hydrogénation, est de type hydruure avec formation de carbanions II allyl ⁽¹⁸⁾.

La réaction d'isomérisation correspond donc à l'introduction dans le diène de l'espèce H^- du solide suivie de sa "récupération".

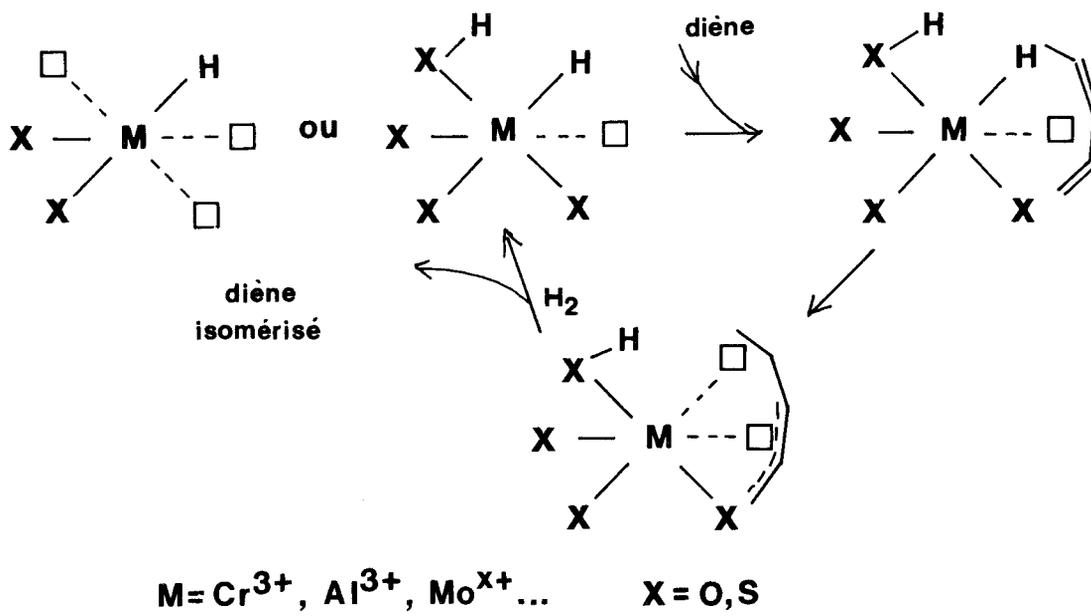


Schéma 2-8: Mécanisme d'isomérisation de diène

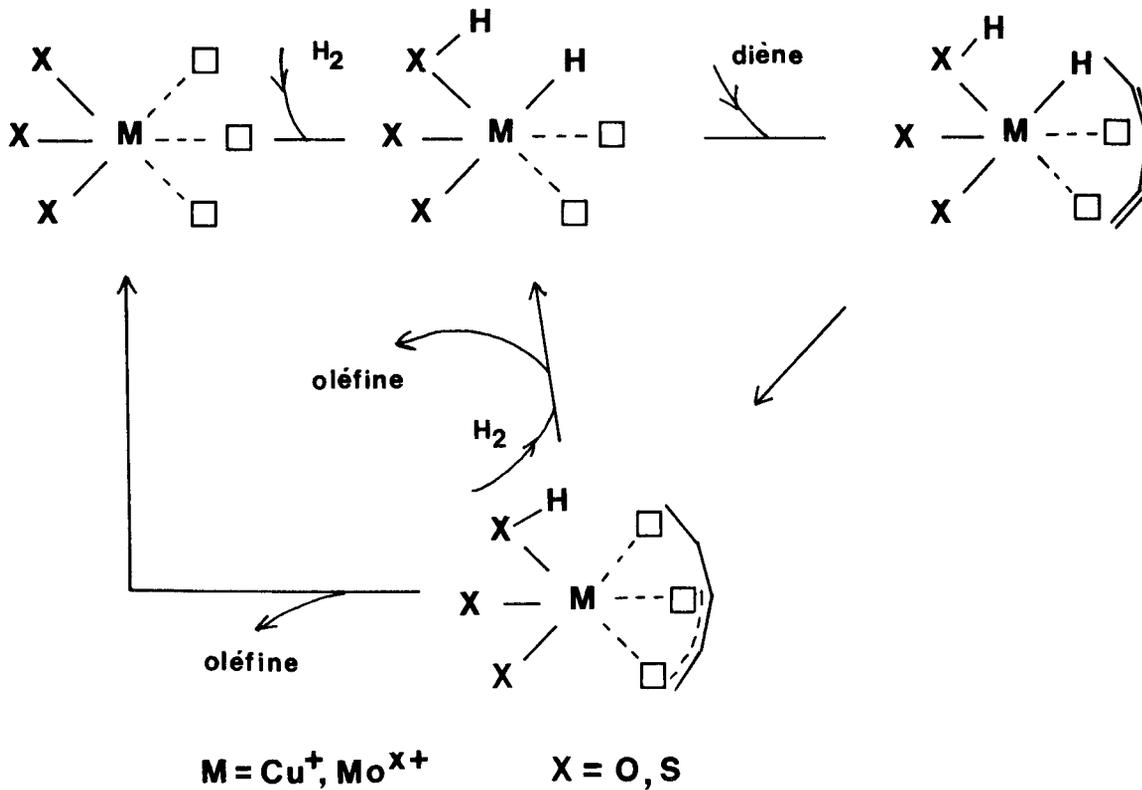


Schéma 2-9: Mécanisme d'hydrogénation de diène

B. IDENTIFICATION DES SITES HYDROGENANTS.

1. ENVIRONNEMENT DU CATION.

1.1. Catalyseurs oxydes.

Au laboratoire, une étude sur des catalyseurs CuCr-O a permis de corréler l'activité d'hydrogénation à la présence d'ions Cu⁺ en site octaédrique (13).

Il est connu que les ions Cu⁺ existent aussi bien en sites octaédrique que tétraédrique et que leur distribution dépend du rapport Cu/Cr et de la température de calcination.

Dans la partie 1 chapitre 1, les formules des différents solides CuCr-O ont été proposées. La concentration des cations Cu²⁺ en site octaédrique décroît lorsque le rapport Cu/Cr décroît et/ou que la température de calcination augmente.

Il apparaît que la concentration en ions Cu⁺ en site octaédrique est directement liée à l'inversion partielle du précurseur spinelle et ceci est particulièrement vrai pour la forte activité intrinsèque du catalyseur CuCr-1 pour lequel l'inversion partielle est maximale.

L'activité intrinsèque dépend également de la température de calcination comme cela a été observé avec les différents catalyseurs CuCr-0.5, CuCr-0.5*, CuCr-0.5**. Cet effet est relié à la concentration en Cu⁺, car la température de calcination élevée provoque une cristallisation du solide plus importante et diminue l'effet de l'inversion partielle (cf. les distributions ioniques présentées dans le tableau 1-5)

Dans le cas de l'aluminate cuivrique, la situation est similaire du fait de la structure spinelle, mais, il existe toutefois des différences. L'inversion partielle plus importante de l'aluminate provoque une augmentation des sites actifs Cu⁺ et on constate que l'activité intrinsèque est élevée.

La similitude des activités intrinsèques de CuCr-1 et CuAl-0.5 semble dire que le "turnover" du site Cu⁺ est plus faible dans l'aluminate. Alors que les énergies d'activation apparentes (B 1.1.1.) montrent que l'effet de synergie bien connu avec les ions Al est important.

Il y a deux explications possibles pour un "turnover" plus faible:

- La température de réduction de l'aluminate (573K) est supérieure à celle du "chromite de cuivre" (423K) et suggère que la stabilisation

des ions Cu^+ en site octaédrique est plus importante en présence d'ions aluminium. La réduction des ions Cu_2O^{2+} en Cu_2O^+ sera moins effective lorsque la stabilisation est plus élevée.

- La stabilisation plus importante va provoquer une diminution de la possibilité d'avoir des insaturations de coordination. Ces insaturations étant le site prioritaire de l'adsorption de la molécule organique.

Le manque d'activité du chromite cuivreux montre clairement que l'environnement quasi linéaire de l'ion Cu^+ n'est pas adéquat. Ce catalyseur se comporte comme l'oxyde cuivreux Cu_2O qui est connu pour sa faible activité⁽¹⁹⁾. Le chromite cuivreux réduit à 473K n'existe plus. Le catalyseur correspond à du cuivre métal sur oxyde de chrome et l'activité est comparable à celle du cuivre métal⁽²⁰⁾. Ainsi, l'activité du cuivre métal est nulle à 323K dans les conditions de tests que nous utilisons.

Ces résultats montrent que l'ion Cu^+ en site octaédrique est essentiel à l'obtention de l'activité catalytique mais également que le degré d'insaturation du solide influence l'activité catalytique en accord avec la modélisation de Siegel.

De plus, l'activité catalytique croît en fonction de la température de réduction pour atteindre un maximum, c'est ensuite pour cette température de traitement que l'activité hydrogénante des solides est comparée. Il semble donc que pour cette température de réduction optimale, dépendante du solide, le maximum de sites hydrogénants, c'est-à-dire à 3 insaturations de coordination selon Siegel, est obtenu.

1.2. Catalyseurs sulfures.

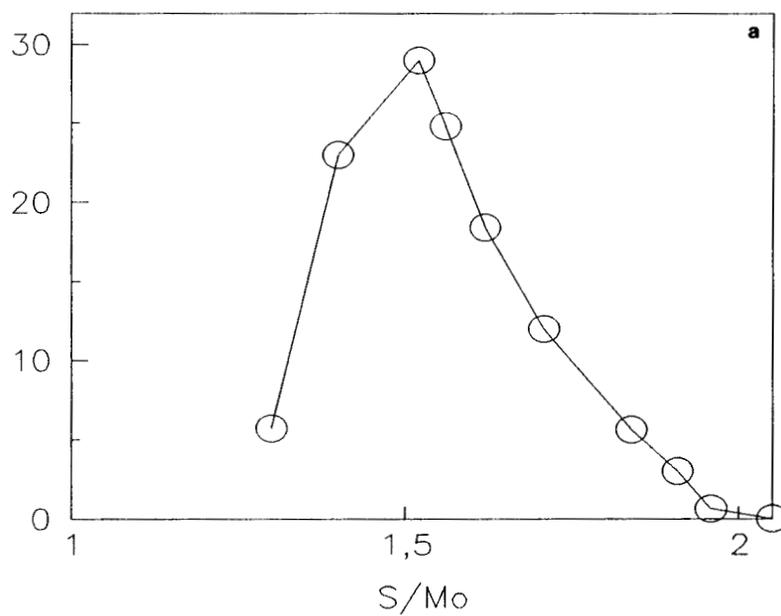
L'évolution de l'activité d'hydrogénation en fonction du rapport S/Mo des différents catalyseurs MoS_2 massique et supporté (9,2% pds Mo) sur alumine, est présentée sur la figure 2-25 a et b respectivement. Ces courbes correspondent à la variation de l'activité hydrogénante en fonction de la création de lacunes anioniques sur les bords des feuillets de MoS_2 .

Des courbes en cloche sont obtenues avec un maximum pour un certain rapport S/Mo:

- 1,96 pour MoS_2 massique
- 1,5 pour $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

ce qui correspond à un degré d'insaturation particulier.

HYD 1000 mol/gh



HYD 1000 mol/gh

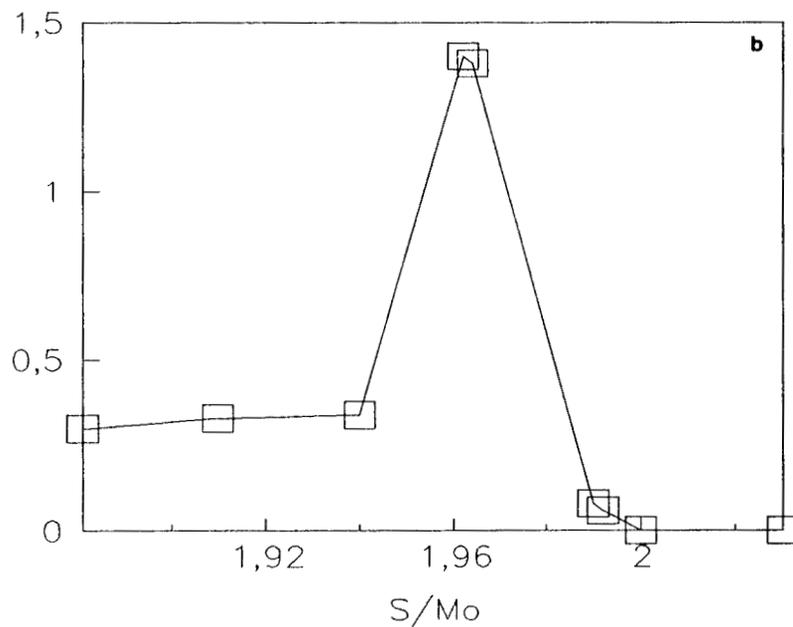


Figure 2-25: Activité en hydrogénation du cis-1,3-pentadiène en fonction du rapport S/Mo des catalyseurs a) $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% Mo) et b) MoS_2 massique.

L'augmentation importante de l'activité d'hydrogénation en fonction du rapport S/Mo correspond au domaine de stoechiométrie en S pour laquelle l'isomérisation reste quasi constante. Ensuite, lorsque l'activité d'hydrogénation diminue, le domaine de stoechiométrie en S concerné correspond à une activité d'isomérisation qui augmente (cf. figure 2-24).

Le modèle de Siegel, reliant l'hydrogénation aux sites à 3 insaturations de coordination, se trouve encore conforté.

De plus, seuls les ions Mo de bords localisés dans le plan (1010) peuvent présenter 3 insaturations de coordination car les ions soufre y sont pontés. Dans le plan (1010) où les ions soufre sont terminaux, un ion Mo de bord ne peut avoir qu'au maximum 2 insaturations (Cf. partie 1 chapitre 1).

Au maximum d'activité hydrogénante correspond donc un maximum d'ions Mo de bord à 3 lacunes. Alors que le degré d'insaturation augmente par la suite l'activité d'hydrogénation diminue et il semble par conséquent qu'un ion soufre soit indispensable. Ceci serait cohérent avec une rupture hétérolytique de l'hydrogène moléculaire déjà proposée dans la littérature comme étant la forme la plus stable ⁽²¹⁾.

La localisation du site actif sur le plan de bord de MoS₂ a fait la conclusion de nombreux travaux, en particulier pour l'hydrogénation de diènes sur MoS₂, Tanaka a défini le site hydrogénant d'une manière analogue ⁽¹¹⁾.

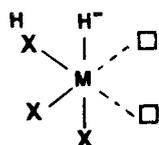
La similitude des activités intrinsèques des deux MoS₂ massiques, d'aires spécifiques différentes, peut trouver une explication dans une étude publiée récemment. Il a été montré, par des résultats de microscopie électronique, que le rapport entre les surfaces des plans de base et celles des plans de bord est proche de 1 ⁽²²⁾.

2. SITE ACTIF - MECANISME.

Le rôle de l'espèce hydrogène du solide H* a été étudié dans le chapitre 1 de cette partie. Sa participation à la réaction d'hydrogénation a été mise en évidence sur un catalyseur oxyde CuCr-1 en utilisant un marquage au deutérium approprié.

Il a été trouvé, tout comme pour l'isomérisation, que l'activité hydrogénante dépend de la taille du réservoir d'hydrogène du catalyseur, lui-même étant lié à la création de lacunes anioniques.

Une description du site actif en hydrogénation peut donc être proposée comme étant constitué d'un cation à 3 insaturations de coordination dont une remplie par une espèce hydrogène et, schématisé de la manière suivante:



Un mécanisme réactionnel, basé sur les mêmes critères que ceux utilisés pour expliciter la réaction d'isomérisation, est présenté sur le schéma 2-9. Il tient compte des diverses corrélations obtenues dans cette étude entre l'activité, le stockage d'hydrogène réactif et la création de lacunes anioniques.

C. MODELISATION - NOTION D'ENSEMBLE ACTIF.

Dans le chapitre consacré à la structure (partie 1 chapitre 1), nous avons vu que des sites isolés n'existent pas, ceux définis par Siegel comme étant de type BH ou CH donnent une pauvre description de la surface catalytique en négligeant les proches voisins.

1. CATALYSEURS OXYDES.

Les plans de plus grande densité (111), (110), et (100) sont les plus probables en surface pour des spinelles de grande aire spécifique.

Dans le plan (110), pour une position donnée de l'ion Cu^+ en environnement octaédrique, l'arrangement minimum décrivant la structure du site est présenté par le schéma. Ainsi, un site de type C ou CH peut être représenté dans le plan (110) par le schéma 1-4 (noté α).

Dans le plan (100), 3 types de sites C ou CH peuvent être obtenus (schéma 1-6) notés β . Dans le plan (111) les sites C et CH correspondant aux structures γ sont présentés sur le schéma 1-8.

Pour les systèmes CuCr-O et CuAl-O , la concentration relative d'ions cuivre (Cu^+ ou Cu^{2+}) en sites octaédriques est toujours inférieure à 0,25. Ainsi la majeure partie des lacunes anioniques créées seront "pontées" entre l'ion Cu^+ et l'ion Cr^{3+} ou Al^{3+} . La probabilité d'existence de ces lacunes

communes à 2 cations (BMV) peut être estimée en considérant une distribution statistique de l'ion Cu et de l'autre cation M^{3+} autour de l'atome central Cu^+ (cf. annexe).

Les probabilités d'existence des différentes structures (α , β , γ) correspondant aux plans (110), (100) et (111) sont présentées dans le tableau 2-12 pour différents catalyseurs étudiés (i représente le nombre de lacunes pontées (BMV), impliquées dans les sites catalytiques).

On constate que pour tous les catalyseurs la probabilité d'avoir 1 BMV par site est supérieure à 97,5%, pour 2 BMV la probabilité est supérieure à 72,7%.

De plus, au moins 44% des sites C localisés dans les plans (100) et (111) sont constitués uniquement de BMV.

Il est important de remarquer que ces probabilités sont indépendantes du plan cristallographique. Ainsi la taille et la forme du cristal auront peu d'influence sur les propriétés catalytiques (exception faite de l'aire spécifique).

l'ion hydrure impliqué dans la réaction d'hydrogénation et d'isomérisation sera localisé dans une lacune pontée (BMV) plutôt que dans une lacune liée uniquement à un seul cation.

Les ions hydrures sont donc pontés entre l'ion Cu^+ et l'ion Cr^{3+} ou Al^{3+} . Les structures CH sont dérivées des structures C (α , β , γ) en remplaçant 1 des lacunes par un ion H^- . Le schéma 2-10 représente la structure du système actif.

De telles structures sont cohérentes avec l'effet de synergie reporté généralement pour les catalyseurs mixtes CuCr-O ou CuAl-O ainsi que l'effet de support observé sur les catalyseurs supportés sur alumine (23,24).

De plus, des résultats similaires ont été obtenus par Berg et al. (25) et Meijden (26) et attribués à la formation de sites particuliers contenant à la fois des ions cuivre et chrome.

On peut spéculer, et supposer que des conclusions analogues seront obtenues pour tous les catalyseurs au cuivre pour lesquels une espèce hydrure peut être obtenue avec le second cation. En particulier, pour les catalyseurs CuZn-O, utilisés dans la synthèse du méthanol, ces espèces hydrures doivent exister avec la formation de paires bien connues Zn^{2+}, H^- dans les oxydes réduits. Car les catalyseurs CuZn-O:

Tableau 2-12

Sites	Concentration	Cu-Cr-0.5*	Cu-Cr-0.5	Cu-Cr-1	Cu-Al-0.5
		x = 0.05	x = 0.075	x = 0.24	x = 0.20
α_3	$(1-x)^3$	0.857	0.791	0.439	0.512
α_2	$3x(1-x)^2$	0.135	0.193	0.416	0.384
α_1	$3x^2(1-x)$	0.007	0.016	0.131	0.096
α_0	x^3	<0.001	<0.001	0.014	0.008
β_2	$1/3 [(1-x)^2(x^2+3x+3)]$	0.948	0.921	0.727	0.777
β_1	$1/3 [x(1-x)(2x^2+4x+3)]$	0.051	0.077	0.248	0.207
β_0	$1/3 [x^2+x^3+x^4]$	<0.001	0.002	0.025	0.017
γ_3	$(1-x)^3(1+x)$	0.900	0.851	0.544	0.614
γ_2	$x(1-x)^2(3x+2)$	0.097	0.143	0.377	0.333
γ_1	$x^2(1-x)(1+3x)$	0.003	0.006	0.075	0.051
γ_0	x^4	<0.001	<0.001	0.003	0.002

(x = relative concentration of copper atoms in octahedral sites)

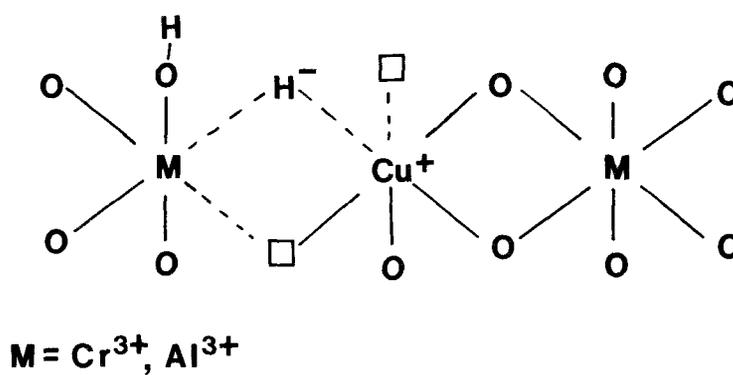


Schéma 2-10

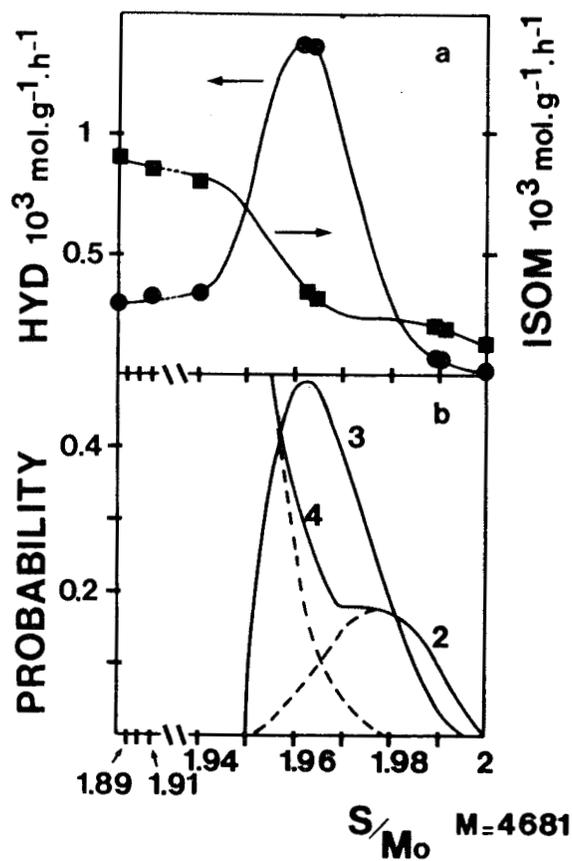


Figure 2-26: a) Activités d'hydrogénation et d'isomérisation du cis-1,3-pentadiène à 373K en fonction du rapport S/Mo du catalyseur MoS_2 . b) Evolution statistique des sites $2M$, $3M$ et $4M$ en fonction du rapport S/Mo d'un feuillet MoS_2 modèle hexagonal constitué de $M=4681$ ions Mo ($n=40$ ions Mo par bord).

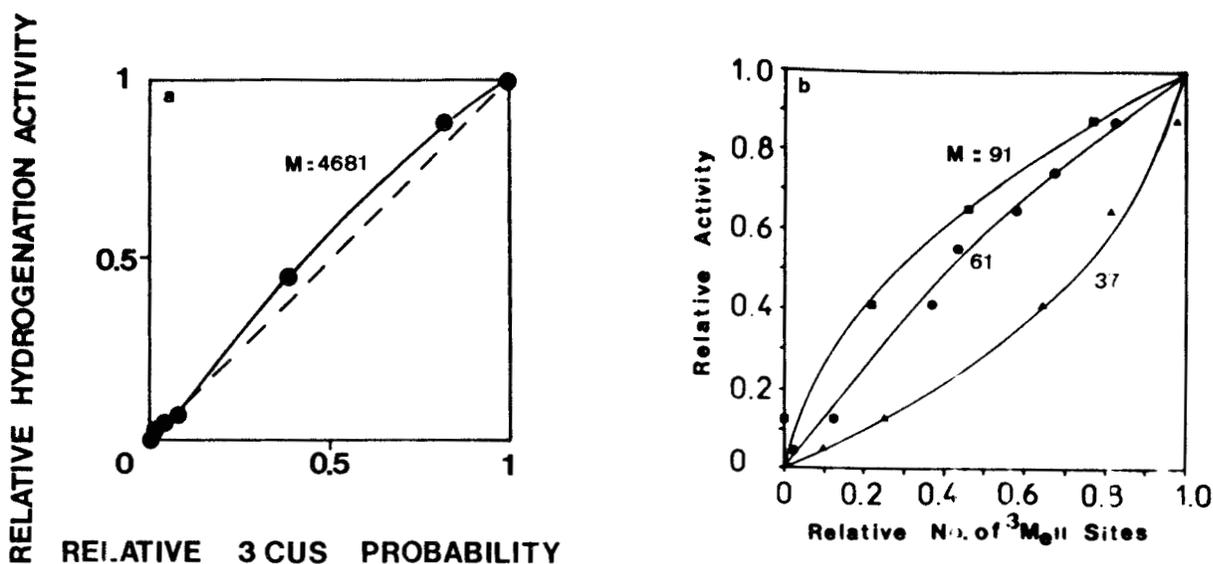


Figure 2-28: Activité d'hydrogénation relative en fonction du nombre statistique d'ions $3M$ des catalyseurs MoS_2 massique (a) et supporté sur alumine (b).

- sont des réservoirs d'hydrogène
- et l'espèce active reportée par de nombreux auteurs est l'ion Cu^+ (l'ion Cu^+ a également été corrélé à l'activité dans la synthèse du méthanol pour les catalyseurs CuCr-O ⁽²⁷⁾).

2. CATALYSEURS SULFURES.

2.1. Description des sites hydrogénants et isomérisants.

La création de lacunes anioniques sur les bords des feuillets de MoS_2 a été modélisée dans la partie chapitre 1. L'évolution statistique des ions Mo de bords comportant 2 (2^{M}), 3 (3^{M}), ou 4 (4^{M}) insaturations de coordination a été proposée indépendamment de la taille des cristallites.

Les courbes de probabilité peuvent, cependant, être rapportées à une évolution de la stoechiométrie en soufre du feuillet pour une taille de cristallite donnée.

Il est alors intéressant de comparer les activités d'hydrogénation et d'isomérisation des sulfures de molybdène aux courbes modèles présentées sur la figure 1-8. Le rapport S/Mo théorique est choisi le plus proche possible des valeurs expérimentales et il correspond à une certaine taille de cristallite. Les figures 2-26 et 2-27 présentent les résultats obtenus respectivement avec les catalyseurs MoS_2 massique et supporté sur alumine (9,2% pds Mo).

Il apparaît clairement que l'isomérisation est liée aux sites comportant 2 et/ou 4 insaturations de coordination, alors que l'hydrogénation est liée aux sites en comportant 3. En effet, lorsque l'activité hydrogénante est reportée en fonction du nombre d'ions Mo de bords 3^{M} (figure 2-28), de bonnes corrélations sont obtenues aussi bien sur le catalyseur massique que supporté.

De plus, la comparaison des courbes expérimentales et statistiques conduit à un autre résultat: l'estimation de la taille des cristallites de MoS_2 .

Pour $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% pds Mo), la taille d'un feuillet moyen est estimée:

- à un pavé constitué de 37 atomes de Mo à partir des courbes présentées sur la figure 2-27
- à un pavé constitué de 61 atomes de Mo à partir des corrélations présentées sur la figure 2-28.

L'ordre de grandeur obtenu est correct car des feuillets de 30 Å sont observés par microscopie électronique ⁽²⁸⁾. Il existe une distribution de taille de cristallites et la modélisation possède des limites. En fonction de la

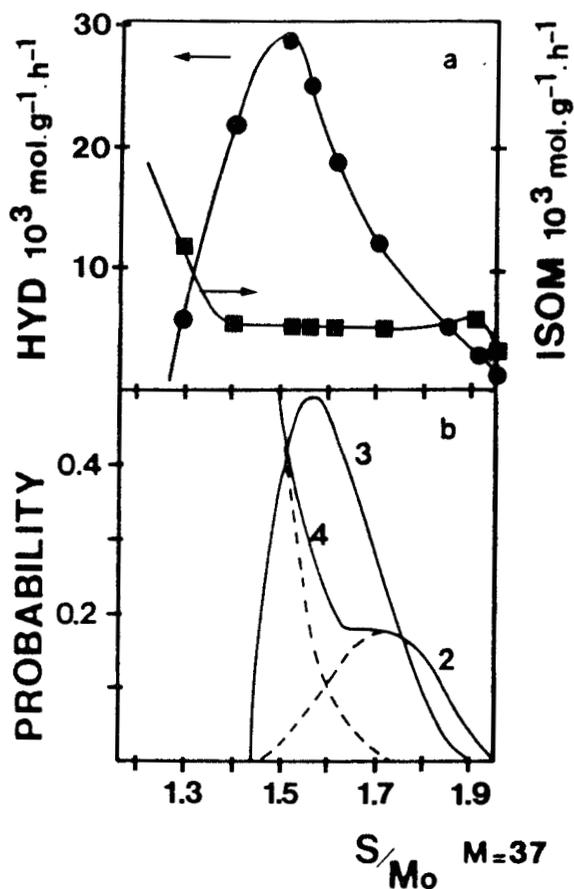


Figure 2-27: a) Activités d'hydrogénation et d'isomérisation du cis-1,3-pentadiène à 323K en fonction du rapport S/Mo du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% pds Mo).
 b) Evolution statistique des sites ^2M , ^3M et ^4M en fonction du rapport S/Mo d'un feuillet MoS_2 modèle hexagonal constitué de $M=37$ ions Mo ($n=4$ ions Mo par bord).

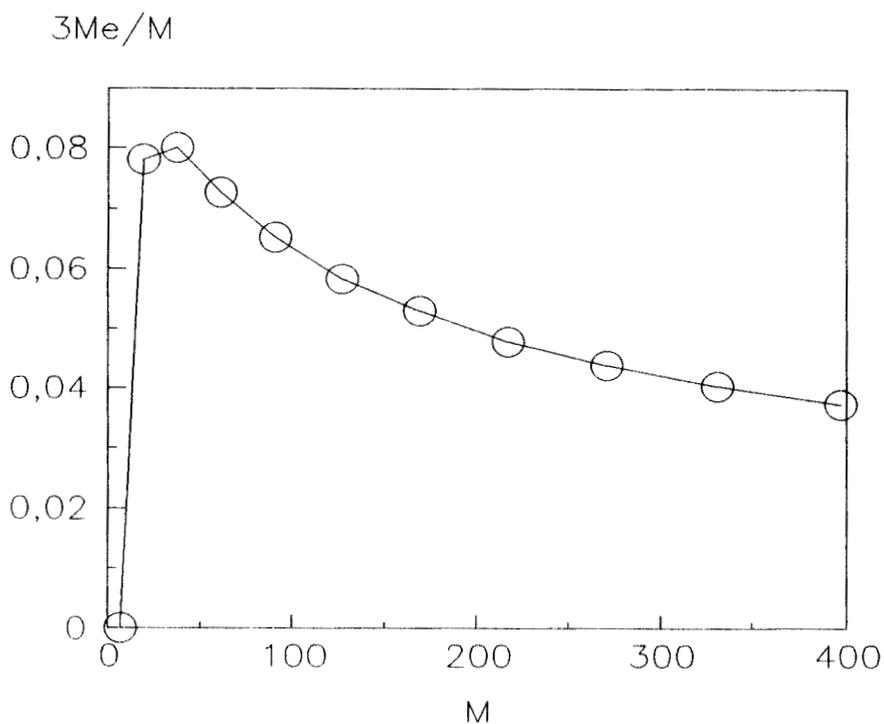


Figure 2-29: Evolution du nombre maximum d'ions ^3Mo en fonction de la taille du feuillet MoS_2 représentée par le nombre d'ions Mo total par feuillet: M .

température de réduction, la distribution de taille peut également s'accroître, surtout pour les hautes températures, d'où un élargissement des courbes expérimentales vers des rapports S/Mo plus faibles c.a.d. vers des feuillets "cassés" plus petits.

En ce qui concerne le solide massif (figure 2-26), la taille obtenue correspond à des feuillets comportants 4681 atomes de Mo (40 atomes de Mo par bord de feuillet). Un résultat analogue a déjà été obtenu, lors de la comparaison entre la quantité d'espèces hydrogène de surface (H^*S) et la stoechiométrie en S du feuillet MoS_2 (partie 1 chapitre 2). Alors qu'une taille beaucoup plus petite résulte de la prise en compte de la quantité totale d'espèces hydrogène extractibles H^* : $M = 919$ ions Mo (18 atomes de Mo par bord).

La différence masse-surface avait alors été soulevée, elle est ici confirmée car les tests catalytiques sont aussi représentatifs de la surface.

Ainsi la taille de cristallite de MoS_2 massif "vue" par le diène et H^*_S est de l'ordre de 240 Å ($M = 4681$ Mo) et celle des feuillets de "masse", estimée par l'espèce H^* , c.a.d. par diffusion, est environ de 120 Å ($M = 919$ Mo).

Pour des rapports S/Mo faibles ($\leq 1,94$), un état d'équilibre de la surface est observé en fonction de la stoechiométrie en S du catalyseur MoS_2 massif (figure 2-26). La pression partielle de soufre à la surface se stabilise vraisemblablement, et l'évolution du rapport S/Mo correspond à la perte de soufre dans la "masse" du solide c.a.d. comme nous l'avons vu précédemment au soufre des bords des feuillets inaccessibles au diène.

2.2. Activité du site hydrogénant.

L'activité d'hydrogénation est maximale lorsque le solide de type MoS_2 possède un maximum d'ions Mo de bords à 3 insaturations de coordination (3M) (figures 2-27 et 2-28). De plus nous venons de constater que si la stoechiométrie en S du feuillet est connue, il est possible d'évaluer la taille de cristallite. Ainsi, le catalyseur MoS_2/Al_2O_3 à 9,2% en poids de Mo possède une taille de feuillet d'environ $M = 61$ Mo.

La teneur en Mo du catalyseur en $at.nm^{-2}$ de support, divisée par le nombre estimé de Mo par cristallite, donne le nombre de "sites d'encrage" de feuillets MoS_2 à la surface de l'alumine utilisée ⁽²⁹⁾. Une valeur de 0,043 $at.nm^{-2}$ est ainsi obtenue.

L'activité d'hydrogénation au maximum de pouvoir hydrogénant (c.a.d. au maximum d'ions ^3Mo) a été étudiée en fonction de la teneur en Mo du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et reportée sur la figure 2-13. Le support alumine est rigoureusement identique dans tous les cas, le nombre de sites d'encrage reste donc le même. En fonction de la teneur en Mo, c'est la taille des cristallites qui croît ⁽²⁹⁾, ceci est vrai dans un domaine de teneurs pour lequel l'empilement des feuillets reste faible.

Dans le cadre de cette hypothèse, la teneur en Mo du catalyseur (at.nm^{-2}), divisée par le nombre de "sites d'encrage" de l'alumine permet d'obtenir une taille de cristallite M. Connaissant la taille du feuillet, le nombre maximum d'ions Mo de bord comportant 3 lacunes (^3Mo) peut être facilement obtenu (figure 2-29) et, l'activité d'un site (le "turnover") résulte du rapport entre l'activité hydrogénante et la proportion d'ions $^3\text{Mo}/\text{M}$.

La courbe déduite de ce calcul est présentée sur la figure 2-30. La structure du site est indépendante de la taille du feuillet et on aurait pu observer une constante. Pour des feuillets variant de $n = 3$ à $n = 5$ ions Mo par bord, l'activité du site hydrogénant varie entre 475 et 450 h^{-1} . La différence n'est pas significative, et l'activité du site ^3Mo hydrogénant l'isoprène peut être considérée comme égale à environ 460 h^{-1} pour des teneurs en Mo comprises entre 4 et 10%.

Pour des tailles de cristallites plus petites, le site n'existe sans doute plus d'où la nette diminution de l'activité. Ceci en accord avec un modèle géométrique des feuillets de MoS_2 , valable uniquement pour des feuillets dont les bords contiennent plus de $n = 2$ ions Mo ⁽²⁹⁾.

La courbe présente toutefois un maximum pour une taille de $M = 37$ ions Mo ($n = 4$ ions Mo par bord) et ensuite une décroissance quasi linéaire en fonction de la taille. A l'extrême, MoS_2 massique peut être positionné avec une activité d'environ 20 h^{-1} (la taille prise en compte est $M = 4681$ Mo).

Par conséquent, pour des teneurs intermédiaires, qui n'ont pas encore été étudiées, la pente de la décroissance doit vraisemblablement s'adoucir.

Gardant en mémoire, le problème "masse" (^3Mo de bord inaccessibles au diène) et surface (ions ^3Mo de bord accessibles au diène) du solide MoS_2 massique discuté plus avant dans ce travail. La décroissance observée de l'activité du site peut vraisemblablement s'expliquer non pas par une diminution de l'activité de l'ion ^3Mo mais plutôt par une diminution plus ou moins régulière de l'accessibilité des ions ^3Mo de bord lorsque la teneur en Mo est supérieure à 10%.

HYD/3M/M h-1

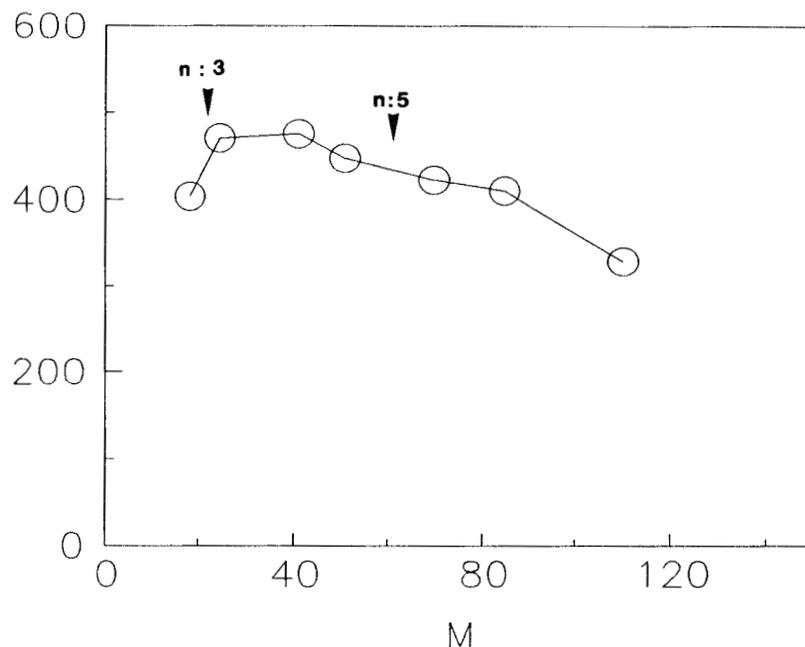


Figure 2-30: Activité du site hydrogénant en fonction de la taille d'un cristallite MoS_2 modèle, de forme hexagonale, représentée par M: le nombre d'ions Mo du feuillet.

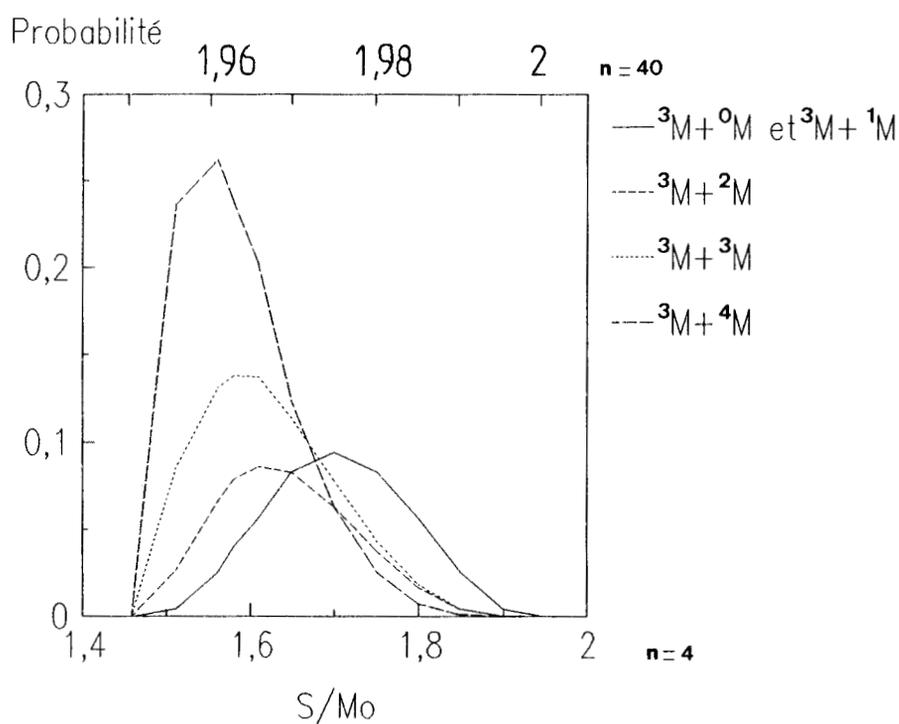


Figure 2-32: Probabilité d'existence des sites constitués d'un ensemble de deux ions Mo: (${}^3\text{M}+{}^0\text{M}$ et ${}^3\text{M}+{}^1\text{M}$), (${}^3\text{M}+{}^2\text{M}$), (${}^3\text{M}+{}^3\text{M}$) et (${}^3\text{M}+{}^4\text{M}$) en fonction du rapport S/Mo de feuillets MoS_2 hexagonaux modèles comportant M=37 et M=4681 ions Mo (c.à.d. respectivement n=4 et n=40 ions Mo par bord).

Bien entendu, cette étude aurait grand intérêt à être poursuivie en vue d'une confirmation ou non de cette hypothèse, en analysant par exemple, le comportement de solides à teneur en Mo supérieure à 15%. Cependant pour l'étayer, on peut remarquer tout d'abord que le rapport des activités de site existant entre $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (pour n compris entre 3 et 5) et MoS_2 massique est $R = 23$. Et ensuite que le rapport des aires spécifiques théorique: $158 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (en prenant des feuilletts contenant $M = 4681 \text{ Mo}$) et expérimentale (BET): $8 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de MoS_2 massique est du même ordre de grandeur: $R = 20$.

2.3. Ensemble actif.

L'étude de la distribution de produits formés lors de la réaction d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la stoechiométrie en soufre du feuillet MoS_2 montre que le phénomène d'évolution du site actif est plus fin que ce qui a été présenté jusqu'à maintenant (figure 2-31).

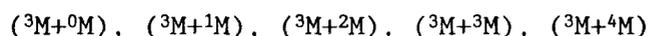
De manière équivalente aux catalyseurs oxydes, l'espèce active n'existe pas isolée. La structure du feuillet MoS_2 montre que les ions Mo localisés dans le plan de bord ($\bar{1}010$), qui peuvent posséder jusqu'à 4 insaturations de coordination, sont reliés entre eux par des ponts soufre. Ainsi les lacunes anioniques existantes sont pontées et communes à 2 ions Mo.

L'ion Mo à 2, 3 ou 4 insaturations de coordination isolé n'existe pas et l'ion Mo proche voisin doit être pris en compte.

Les produits issus de l'hydrogénation présentent des maximums pour des rapports S/Mo différents. Pour des degrés d'insaturations croissants, c'est tout d'abord le maximum de méthyl-2-butène-1 qui est observé, puis le méthyl-2-butène-2 passe par un léger optimum, ensuite l'isopentane et à nouveau le méthyl-2-butène-2. Sachant que le méthyl-2-butène-2 est issu d'une hydrogénation suivie d'une isomérisation et l'isopentane d'une double hydrogénation.

Il apparaît que la sélectivité dans la réaction d'hydrogénation dépend du proche voisin de l'ion Mo à 3 insaturations indispensables.

Différents ensembles de combinaisons peuvent alors être envisagés, basés sur les réactions élémentaires (hydrogénation liée à ^3M et isomérisation liée à ^2M et ^4M):



Au cours de l'étude, ces diverses possibilités n'avaient pas été envisagées. Seule l'hydrogénation globale était prise en compte.

CONVERSION %

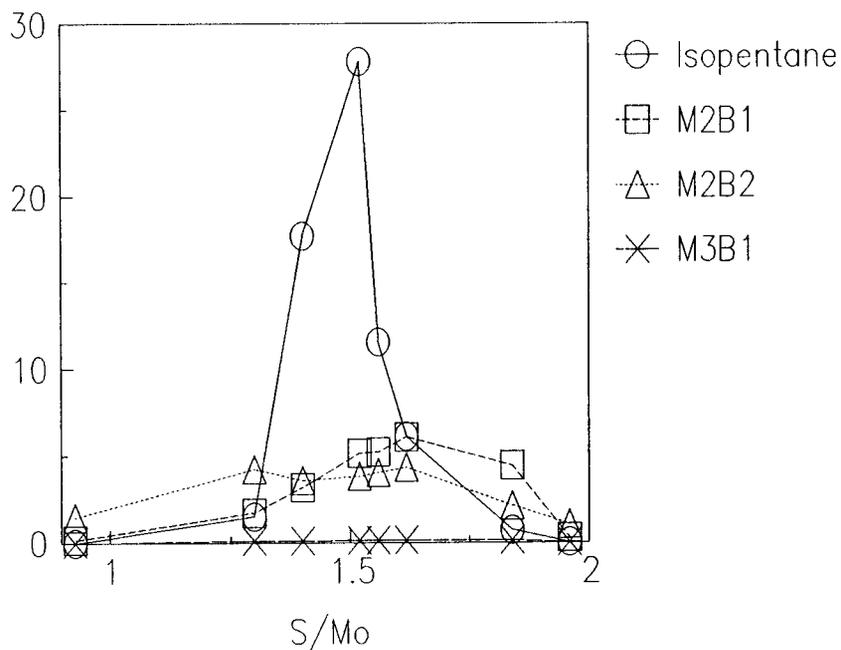


Figure 2-31a: Distribution des produits d'hydrogénation de l'isoprène à 323K en fonction du rapport S/Mo du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% pds Mo).

CONVERSION %

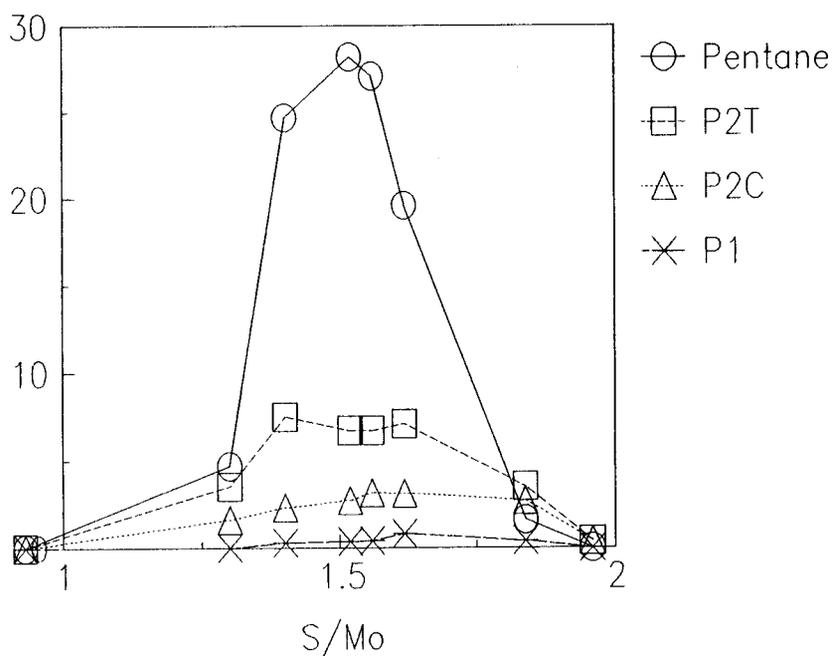


Figure 2-31b: Distribution des produits d'hydrogénation du cis-1,3-pentadiène à 323K en fonction du rapport S/Mo du catalyseur $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (9,2% pds Mo).

La probabilité d'existence de ces sites d'un ensemble de 2 ions Mo peut être facilement calculée (cf. partie annexe). Les courbes résultantes sont présentées sur la figure 2-32. De manière qualitative, la correspondance entre les courbes expérimentales et théoriques est satisfaisante. Chaque "ensemble site" est relié à la réaction et au produit qu'il engendre: tableau 2-13.

Le site doublement hydrogénant serait constitué d'un ensemble de deux ions Mo comportant chacun 3 insaturations de coordination. Ce résultat est fortement appuyé par l'étude de l'évolution de la sélectivité en fonction de la teneur en Mo (cf. chapitre 1 B 2.2.2). L'isopentane devient le produit majoritaire uniquement à des teneurs en Mo supérieures à 5%. Pour des teneurs inférieures, le site engendrant l'isopentane, n'existe pas. Le catalyseur à 5% en poids de Mo est constitué de feuillets de MoS₂ comportant environ 37 atomes de Mo c'est-à-dire $n = 4$ atomes de Mo par côté et donc 2 atomes de Mo de bord.

Une bonne correspondance existe aussi de manière quantitative entre les courbes expérimentales (figure 2-31) et modèles (figure 2-32) sauf pour les forts taux d'insaturations. Cependant l'évolution statistique des sites ne tient pas compte de différents paramètres pouvant influencer l'expérience:

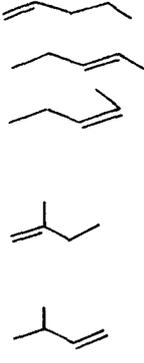
- destruction possible des feuillets pour des degrés d'insaturation trop élevés.
- turnover différents des divers types de site. Par exemple, on constate que le turnover du site isomérisant est nettement inférieur à celui du site hydrogénant par la différence de rapport entre les courbes expérimentales et statistiques: hydrogénation comparée à isomérisation.

Par la réaction de molécules modèles à basse température, ce qui implique un système figé descriptif de l'état de surface créé sous H₂ à différentes températures, nous avons montré que l'activité d'hydrogénation est liée aux sites à 3 insaturations de coordination alors que l'isomérisation résulte des sites à 2 et/ou 4 insaturations de coordination.

Le site ne peut cependant pas être constitué d'un ion isolé du fait même que les lacunes sont communes à plusieurs cations. Il serait plus proche de la réalité de considérer un ensemble constitué de plusieurs cations pour lequel le traitement et les conditions de travail imposent un degré d'insaturation de coordination.

TABLEAU 2-13

REACTIFS: CIS-1,3-PENTADIENE, ISOPRENE

SITES	$2M+0M$ $2M+1M$ $2M+2M$	$3M+0M$ $3M+1M$	$3M+2M$	$3M+3M$	$3M+4M$	$4M+0M$ $4M+1M$ $4M+2M$
PRODUITS						

De plus, les molécules utilisées, par leur nature même, limitent ou imposent certaines réactions. Elles peuvent y ajouter des effets stériques, d'encombrement ou de taille et même si le système de base reste le même, le site actif à considérer est différent car évolutif et dépendant de ces conditions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. SIEGEL. *J. Catal.* **30**, 139 (1973).
- (2) S. WELLER and G. A. MILLS. *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 769 (1953).
- (3) R. L. BURWELL Jr, A. B. LITTLEWOOD, M. CARDEW, G. PASS, and C. T. H. STODDART. *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6272 (1960).
- (4) D. A. DOWDEN and D. WELLS. "Actes du deuxième congrès international de catalyse, 1960" vol. 2, 1499. Editions Technips, Paris, (1961).
- (5) J. W. GERMAIN. "Catalytic conversion of hydrocarbons" Chap. 2 Academic Press, London, (1969).
- (6) J. J. ROONEY, F. G. GAULT, and C. KEMBALL. *Proc. Chem. Soc., London*, 407 (1960).
- (7) R. G. SCHULTZ, J. M. SCHUCK, B. S. WILDI. *J. Catal.* **6**, 385 (1966).
- (8) a) A. L. DENT, R. J. KOKES. *J. Phys. Chem.* **73**, 3772 (1969). b) **73**, 3781 (1969).
- (9) a) P. COSSEE. *J. Catal.* **3**, 80 (1964).
b) E. J. ARLMAN. *J. Catal.* **3**, 89 (1964).
c) E. J. ARLMAN, and P. COSSEE. *J. Catal.* **3**, 99 (1964).
- (10) R. L. BURWELL Jr, G. L. HALLER, K. C. TAYLOR, and J. F. READ. *Adv. in Catal.* vol. 20 p. 1 (1969).
- (11) S. R. DINES, J. B. BUTT and G. L. HALLER. *J. Catal.* **25**, 378, 391 (1972).
- (12) a) K. I. TANAKA and T. OKUHARA. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **15** (2), 249 (1977).
b) K. I. TANAKA and T. OKUHARA
J. Catal. **78**, 155, (1982).
c) K. I. TANAKA and T. OKUHARA
J. Catal. **78**, 155, (1982).
- (13) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE and J. P. BONNELLE
Appl. Catal. **16**, 15, (1985).
- (14) R. L. BURWELL, G. L. HALLER, K. C. TAYLOR et J. F. READ. *Adv. in Catal.*

20, 1 (1969).

- (15) R. HUBAUT, M. DAAGE, et J. P. BONNELLE. *Appl. Catal.* **22**, 243 (1986).
- (16) P. P. MARDILOVIC, V. N. ZELENKOVSII, G. N. LYSENKO, A. I. TROKHIMETZ et G. M. ZHIDOMIROV. *React. Kinet. Catal. Lett.* vol. **36**, n°1, 107 (1988).
- (17) G. WROBEL. Thèse d'état, Lille (1983).
- (18) M. DAAGE and J. P. BONNELLE. *Appl. Catal.* **16**, 335, (1985).
- (19) E. NISHIMURA, Y. INOUE and I. YASUMORI. *Bull. Chem. Soc. Japan* **48**, 803, (1975).
- (20) J. D. STROUPE. *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 569, (1949).
- (21) A. B. ANDERSON, Z. Y. AL SAIGH et W. K. HALL. *J. Phys. Chem.* **92**, 803 (1988).
- (22) C. MAUCHAUSSE. Thèse d'université, Lyon I (1988).
- (23) C. OKKERSE, A. DEJONGE, J. W. E. COENEN and A. ROZENDAHL. *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **44**, 152, (1967).
- (24) V. N. IPATIEFF, B. B. CORSON and J. D. KURBATOV. *J. Phys. Chem.* **44**, 670, (1960).
- (25) J. BERG, A. J. DILLEN, J. MEIJDEN and J. W. GEUS. *Nato Adv. Study Inst. Ser. Ser. C* **105**, 493, (1982).
- (26) J. MEIJDEN. Thèse, Utrecht, Pays-Bas (1981).
- (27) R. BECHARA. Thèse d'état Lille (1986).
- (28) A. WAMBEKE. Thèse d'université, Lille (1987).
- (29) S. KASZTELAN, H. TOULHOAT, J. GRIMBLOT, et J. P. BONNELLE. *Appl. Catal.* **13**, 127 (1984).

CONCLUSION

Des tests catalytiques réalisés à basse température avec des molécules modèles, telles que l'isoprène et le cis ou trans-1,3-pentadiène ont montré une grande similitude de comportement des catalyseurs oxydes et sulfures.

Pour être actif en hydrogénation ou isomérisation de diènes, le catalyseur doit subir un traitement réducteur sous hydrogène qui définit un état structural comportant de nombreuses lacunes dont le nombre dépend entre autre de la température de réduction. En particulier, des lacunes anioniques sont créées par la perte d' H_2O sur les catalyseurs oxydes et d' H_2S sur les catalyseurs sulfures. Une modélisation de la structure permet d'aboutir à une localisation des lacunes anioniques ainsi générées.

Lors du traitement réducteur sous H_2 la composition du catalyseur est également modifiée par l'introduction dans le solide d'espèces hydrogènes réactives H^* . Une méthode dynamique de dosage, permettant de faire varier et de contrôler la concentration en espèces hydrogène réactives, a pu être appliquée aux différents solides étudiés, de type oxyde ou sulfure. Les espèces H^* sont différentes des espèces OH ou SH, elles sont directement liées à l'existence des lacunes anioniques, et leur nature est très vraisemblablement de type hydrure. De plus, ces espèces hydrogène sont localisées dans la "masse" et à la surface du catalyseur qui se comporte comme un réservoir d'hydrogène. Dans le cas d'un catalyseur supporté, l'existence et la capacité du réservoir d'hydrogène est dépendante du support qui peut lui aussi stocker l'hydrogène.

Les réactions catalytiques de diènes à basse température et sous pression atmosphérique permettent de caractériser les fonctions hydrogénantes et isomérisantes d'un catalyseur. Celles-ci sont liées à la température de réduction du solide et il existe une température optimale de traitement pour chacune de ces fonctions.

Ainsi, en accord avec le modèle de Siegel l'activité hydrogénante est liée aux sites comportant 3 insaturations de coordination (3M) alors que l'isomérisation résulte des sites à 2 et/ou 4 insaturations de coordination (2M , 4M). Le site actif fait également intervenir l'espèce hydrogène réactive H^* en ce sens que les activités d'hydrogénation et d'isomérisation peuvent être corrélées plus particulièrement à la concentration en espèces hydrogène de surface H^*_s . Cette corrélation ne peut cependant pas être toujours linéaire,

car l'hydrogène H* existe sur différents types de sites c.a.d. comportant des degrés d'insaturation divers (1M , 2M et 3M) alors que l'hydrogénation ou l'isomérisation sont liées à un type de site défini.

L'analyse de la structure du solide montre toutefois qu'il faut considérer plutôt un ensemble de deux cations car les lacunes anioniques sont communes à au moins deux éléments métalliques. La sélectivité des produits d'hydrogénation de diènes est alors liée à la réactivité particulière de chaque ensemble formant un site, comme par exemple: $^3M+^0M$, $^3M+^1M$, $^3M+^2M$, $^3M+^3M$, $^3M+^4M$... Il s'agit donc d'une extension du modèle de Siegel qui fait le lien entre la catalyse homogène "site isolé" et la catalyse hétérogène qui fait intervenir un ensemble d'éléments métalliques comportant un nombre variable de lacunes et orientant la réaction vers tel ou tel produit.

Au cours de ce travail nous avons obtenu des courbes d'étalonnage donnant la correspondance entre le traitement réducteur, la composition du catalyseur (degré d'insaturation, concentration en H*), la probabilité d'existence des différents types de sites et par conséquent la sélectivité pour un type de réaction.

Ces résultats fournissent une base de travail pour permettre l'identification des sites actifs dans des réactions plus complexes. Comme par exemple, en hydrotraitement, les réactions d'HDN ou d'HDM dont l'étude est actuellement en cours au laboratoire.

ANNEXE

1 PREPARATION DES CATALYSEURS.

1.1 Oxydes mixtes de cuivre et de chrome

Les solides sont obtenus par coprécipitation des hydroxydes de cuivre et de chrome par l'ammoniaque ⁽¹⁾.

La coprécipitation est effectuée à partir d'un mélange de solutions de nitrates de cuivre et de chrome 0,1 M et 0,2 M, dans des proportions désirées, à 333K, sous agitation constante par addition d'ammoniaque 2,89 M, de façon à maintenir la valeur du pH de fin de précipitation aux alentours de 6,2. Le précipité lavé est séché en étuve à 353K, pendant 12 heures, puis décomposé pendant 4 heures sous flux d'azote sec à 643K. Des catalyseurs de rapports Cu/Cr variables ont été préparés : 0,5, 1 et 1,4.

Le composé CuCr-O de rapport Cu/Cr = 0,5 a subi une décomposition thermique à différentes températures :

CuCr 0,5 à 643K

CuCr 0,5* à 773K

CuCr 0,5** à 923K

Le chromite cuivreux $\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ est obtenu par décomposition thermique à 1073K toujours sous flux d'azote sec.

1.2. Aluminate cuivrique CuAl_2O_4

CuAl_2O_4 est préparé par coprécipitation à 293K de nitrates de cuivre et d'aluminium en milieu ammoniacal (pH = 6,5), suivie d'une décomposition thermique à 1173K sous flux d'air pendant 4 heures.

1.3 Oxydes mixtes de cuivre et de zinc

Les solides sont obtenus par coprécipitation de nitrates de cuivre et de zinc 1M par Na_2CO_3 1M à 353K jusqu'à pH = 7 dans des conditions analogues à celles de Hermann et Klier ^(2,3). Les précipités sont lavés et séchés en étuve pendant 16 heures à 373K. Ils sont décomposés sous air ou sous azote pendant 4 heures à 623K. Deux composés de rapport Cu/Zn différents ont été préparés : 30-70 et 70-30.

1.4 Sulfures de molybdène

1.4.1. MoS₂ supporté sur alumine

MoS₂/γAl₂O₃ est préparé de manière classique par imprégnation d'heptamolybdate d'ammonium, maturation une nuit sous atmosphère humide, séchage à 373K en étuve et calcination sous air à 773K pendant 4 heures. Ceci conduit à l'obtention du précurseur oxyde MoO₃/γAl₂O₃. Des solides de différentes teneurs en poids de Mo ont été préparés.

Le composé sulfuré MoS₂/γAl₂O₃ est obtenu par sulfuration sous H₂/H₂S à 623K pendant 4 heures.

1.4.2. MoS₂ massique

i) MoS₂* est obtenu par décomposition du tétrathiomolybdate d'ammonium (ATTM) sous H₂/H₂S (10%) à 673K pendant 4 heures. Ce solide possède une aire spécifique de 47 m²g⁻¹.

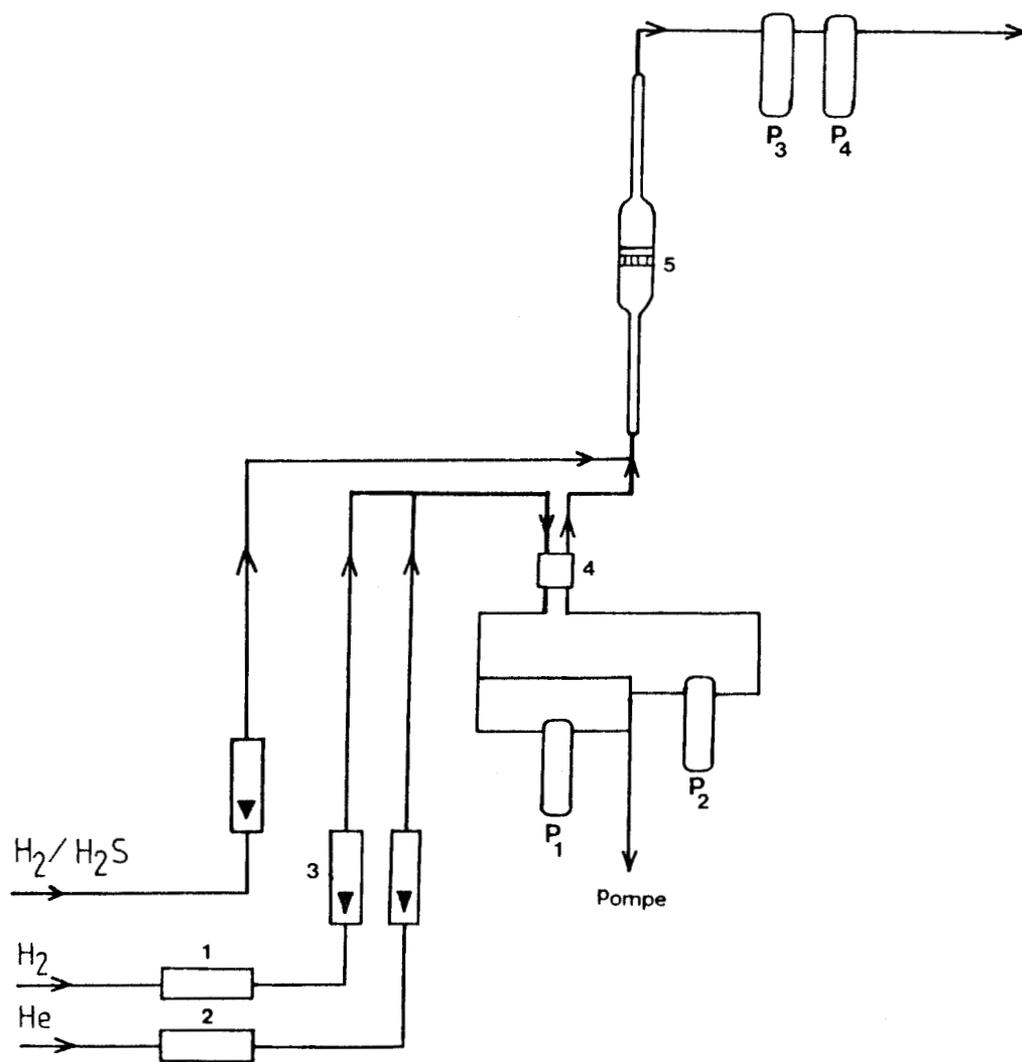
ii) MoS₂ correspond au MoS₂* massique précédemment obtenu traité sous H₂ pendant 14 heures à 773K et resulfuré sous H₂/H₂S (10%) à 673K pendant 4 heures. Ce solide possède une aire spécifique faible mais stable de 7 m²g⁻¹.

2 PRODUITS

- L'heptamolybdate d'ammonium est un produit Merck.
- Le tétrathiomolybdate d'ammonium est un produit Alfa (Mallet)
- Les caractéristiques de l'alumine sont les suivantes :

- . alumine
- . présentation : extrudé de 1,2 mm de diamètre
- . volume poreux : 0,57 cm³.g⁻¹
- . aire spécifique : 246 m².g⁻¹
- . densité apparente : 1,11 g.cm⁻³
- . densité vraie : 3,40 g.cm⁻³
- . impuretés : Na₂O < 50 ppm; CoO < 100 ppm; MgO < 50 ppm; Fe₂O₃ < 150 ppm ; SiO₂ < 300 ppm.

- les hydrocarbures utilisés : isoprène (méthyl-2-1,3-butadiène), cis-1,3-pentadiène, trans-1,3-pentadiène sont des produits Fluka dont la pureté est supérieure à 99%.



- 1 platine sur alumine
- 2 four à cuivre
- 3 rotamètres
- 4 catharomètre
- 5 microréacteur

Figure A.1: Montage catalytique

- les gaz hydrogène et hélium sont d'une pureté supérieure à 99,95%. Le deutérium N24 est pur à 99,4%. Le mélange sulfurant H₂/H₂S est de composition 90-10. Tous ces gaz proviennent de l'Air Liquide.

3 MONTAGES EXPERIMENTAUX

3.1 Tests catalytiques

Les expériences catalytiques sont effectuées à basse température (323K à 373K) et à pression atmosphérique dans un système à flux utilisant un microréacteur à impulsion (figure A.1).

3.1.1 Purification des gaz

Les gaz utilisés sont purifiés de toute trace d'oxygène. Du Pt déposé sur Al₂O₃ est utilisé pour l'hydrogène et un four à cuivre (673K) pour l'hélium. Ces gaz sont desséchés sur un piège à carboglace à 193K composé d'un mélange carboglace-acétone.

3.1.2. Microréacteur en quartz

Il contient les grains de catalyseurs, non tassés, au-dessus d'un verre fritté. La masse de solide utilisé varie suivant les catalyseurs de 40 à 800 mg.

3.1.3. Injection des produits

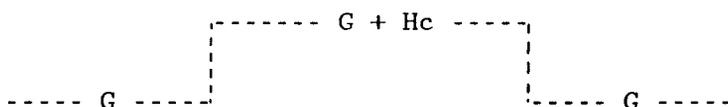
Le piège à injection d'hydrocarbure (P₁), constitué d'un tube en U, peut être isolé par un jeu de vannes sans rupture du flux gazeux dans le reste du circuit. La pompe à vide permet d'y faire le vide et d'éliminer ainsi toute trace d'air emprisonné en même temps que l'hydrocarbure. Le piège est plongé dans l'azote liquide pour y maintenir l'hydrocarbure et remplacé par de l'eau à température ambiante au moment de l'injection, après que le flux gazeux soit rétabli dans cette partie de circuit.

La pression partielle de l'hydrocarbure est imposée par un mélange réfrigérant (alcool-azote liquide). Il s'agit d'une distillation à basse température (P₂).

3.1.4. Détection

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

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



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

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

3.1.5. Récupération des produits

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

- soit à l'aide d'une seringue à gaz, ceci en vue d'une analyse chromatographique
- soit par un système de pièges refroidis à l'azote liquide (P_3 , P_4) ; dans ce cas, la quantité de produits peut être plus importante et permet une analyse par spectrométrie de masse.

3.2. Thermogravimétrie et mesure de l'aire spécifique

Le montage de thermogravimétrie a été décrit de manière détaillée par ailleurs ⁽¹⁾. Il comporte un système d'introduction et de purification des gaz employés purs ou dilués et d'une partie mesure qui comprend une balance Sartorius type 4102. Le montage est symétrique au niveau de la balance. Les gaz utilisés sont extrêmement purs, grade N45 pour l'oxygène et qualité U pour l'hydrogène et l'hélium.

L'hélium est purifié de toutes traces d'oxygène grâce à un piège contenant 2% de platine sur tamis moléculaire 13X. Pour la purification de l'hydrogène, on utilise du platine sur alumine. Les différents gaz sont desséchés par passage dans des pièges à 193K composés de mélange carboglace-acétone.

La méthode B.E.T est utilisée pour la détermination des aires spécifiques. La molécule sonde étant l'argon à la température de l'azote liquide.

3.3. Dosage du soufre

Le montage a été décrit par ailleurs (4). L'hydrogène et l'hélium sont purifiés sur du platine sur zéolithe et desséchés par des pièges à carboglace à 193K. L'agent sulfurant est un mélange H₂/H₂S à 10%. Le réacteur comporte un fritté sur lequel est déposé le solide, il est de taille suffisamment importante pour permettre l'utilisation de masses de l'ordre de 5g.

Deux vases de Duran en série sont placés en sortie de réacteur. Ils contiennent 150 cm³ d'une solution titrée d'iode (0,050 N).

4 TECHNIQUES D'ANALYSE

4.1. Diffraction X

Le diffractomètre Philips PW 1008, équipé d'une anticathode de cuivre, fournit les résultats d'analyses systématiques.

4.2. Chromatographie en phase gaz

La chromatographie en phase gaz permet une analyse qualitative et quantitative des produits de réactions catalytiques prélevés à l'aide d'une seringue à gaz sur le montage test.

La colonne utilisée est une plot alumine capillaire de 50 m ($\phi=0,32$) maintenue à 398K. Les températures d'injection et de détection sont respectivement de 373K et 433K. La détection est l'ionisation de flamme (FID). Le gaz vecteur utilisé est l'azote U.

4.3. Analyse élémentaire

La teneur en métaux et en soufre est déterminée par absorption atomique au Service Central d'Analyse du C.N.R.S.. Des valeurs de stoechiométrie S/Mo sont nécessaires comme valeurs de référence pour obtenir l'évolution en stoechiométrie des échantillons à partir des dosages de soufre par iodométrie.

4.4. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de relever les caractéristiques et la structure spécifique d'une substance. L'analyse qualitative et quantitative de molécules deutérées nous permet de déterminer

la distribution isotopique pour chaque molécule. Le paramètre intéressant, qui peut en être déduit, est le nombre moyen en atomes de deutérium introduits sur les produits hydrogénés au cours de la réaction catalytique.

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

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

Caractéristiques chromatographiques :

- . Colonne capillaire squalane 100m
 $\phi_{\text{int.}} = 0,2 \text{ mm}$, $L = 100\text{m}$
température : isotherme 313K
- . Injecteur diviseur Pyrex. Rapport de division 1,5%.
température injecteur : 333K
- . Pression du gaz vecteur constante = 0,9 bar.

Caractéristiques du spectromètre de masse :

- . Température de transfert : 333K
- . Energie des ions : 7,5 eV
- . Energie des électrons : 80 eV

5 DETERMINATION DE LA STOECHIMETRIE EN S

Sur des catalyseurs de type MoS_2 , l'évolution de la teneur en soufre d'un échantillon soumis à un traitement réducteur à différentes températures est déterminée en dosant la quantité d' H_2S désorbé.

La réaction est la suivante :



la quantité d' H_2S est dosée par iodométrie.

5.1. Traitements de l'échantillon

Le solide (5g) est tout d'abord sulfuré sous flux d' $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ (10%) dans les conditions suivantes :

- . débit : 10 l.h⁻¹
- . montée en température : 993K. h⁻¹
- . palier de 4 heures à 623K pour les catalyseurs supportés, 673K pour le massique.

La redescente en température jusqu'à la température ambiante s'effectue sous H₂/H₂S.

Le circuit est ensuite purgé sous hydrogène purifié pendant 16 heures afin d'éliminer toute trace de soufre excédentaire susceptible de perturber le dosage.

Le catalyseur peut alors être réduit sous hydrogène purifié (3 l.h⁻¹) pendant 16 heures à température choisie. Les études sont toujours faites en variation de température de réduction croissante.

5.3. Dosage du soufre dégagé

Le principe repose sur la fixation de H₂S dégagé par une solution d'iode suivant la réaction :



L'iode excédentaire est titrée en retour par une solution de thiosulfate



L'amidon en solution est utilisé comme indicateur de fin de réaction. La limite de détection est de l'ordre de 5.10⁻⁵ mole.l⁻¹.

Le titre exact de la solution de thiosulfate est obtenu par dosage en utilisant l'iodate de potassium comme étalon primaire. La réaction de dosage est la suivante :



Pour une température de réduction sous hydrogène donnée, le nombre de moles d'H₂S dégagé est obtenu par la relation :

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = 1/2 \cdot 150/1000 (N_1 + N_2)$$

où N est la variation de la normalité de la solution d'iode, relative aux pièges (1) et (2).

La faible quantité d'H₂S retenue dans le second piège (0 à 0,5%) prouve que la fixation d'H₂S est pratiquement totale dans le premier. Le solide est pesé après réduction afin de ramener la quantité de soufre dégagé au gramme de solide.

La stoechiométrie S/Mo du solide est obtenue par comparaison aux valeurs de référence obtenues par absorption atomique.

6 DETERMINATION DES ACTIVITES CATALYTIQUES

6.1. Traitement des solides

Le solide est préalablement réduit in situ sous hydrogène à température adéquate. Quand il ne s'agit pas d'une étude en fonction de la température de réduction, la température de traitement appliquée est celle pour laquelle le catalyseur se situe à son optimum d'activité et/ou celle qui est généralement utilisée pour l'activer.

Ce qui correspond pour les différents solides aux températures suivantes:
 composés : CuCrO : 423K
 : CuAlO : 573K
 : CuZnO : 433K ou 523K
 : MoS₂/γAl₂O₃ : 773K après sulfuration préalable sous H₂/H₂S à 623K
 : MoS₂ massique: 673K après sulfuration préalable sous H₂/H₂S à 623K

La réaction catalytique est effectuée sous flux d'hydrogène dans les conditions suivantes :

- . pression : 1 atm.
- . dH₂ = 3,4 l.h.-1
- . température de réaction: 323K pour tous les solides (sauf MoS₂ massique: 373K)
- . pression d'hydrocarbure: 20 torr
- . masse de catalyseur: 50-70 mg; sauf MoS₂ massique: 800 mg

Une légère désactivation est généralement observée en début de test, suivie ensuite d'une stabilisation. L'activité est mesurée à l'état stationnaire.

La détermination de l'activité est effectuée de la manière suivante :

6.2. Conversion

La conversion d'une espèce i est déterminée par le dépouillement des chromatogrammes. Sachant que la surface d'un pic (S), représentatif d'une espèce i , est proportionnelle à sa concentration, la conversion de i est :

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

i représentant les espèces en présence
la conversion des produits hydrogénés est :

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

j représentant les produits hydrogénés.

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

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

k représentant les produits isomérisés.

6.3. Activité

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

$$a = v/m$$

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

$$V_H = \frac{\alpha_H d_{H_2}}{P_{H_2}} P_{HC} \cdot \frac{1}{V_M}$$

d_{H_2} =débit d'hydrogène

P_{H_2} =pression d'hydrogène = 1 atm

P_{HC} =pression d'hydrocarbure

V_M = volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante

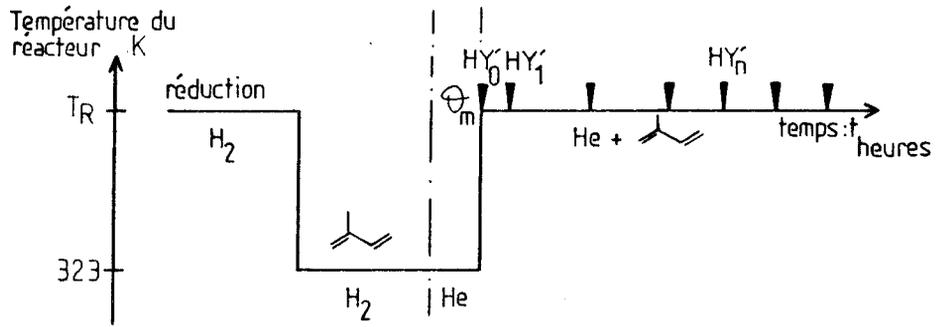


Schéma A.1

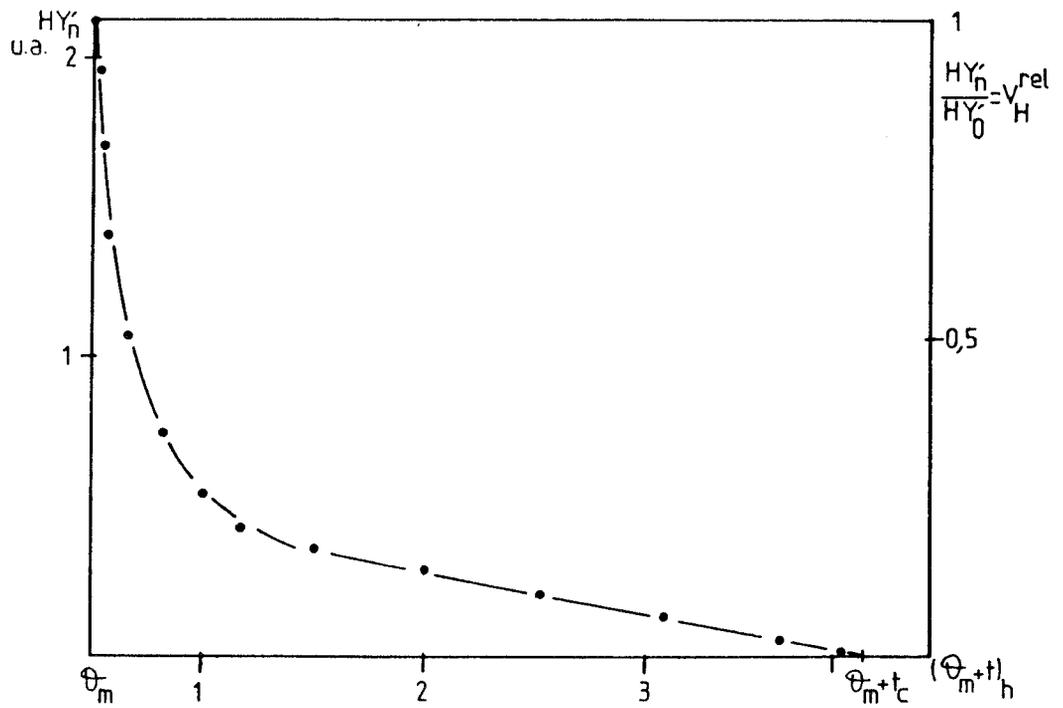


Figure A.2: Consommation de l'espèce H^* sous flux d'hélium-diène à 423K.

7 DOSAGE DU RESERVOIR D'HYDROGENE

7.1. Principe

Le montage expérimental est celui utilisé pour les tests catalytiques. La méthode consiste à hydrogéner l'isoprène sous hélium à 423K en absence d'hydrogène dans la phase gaz, en utilisant par conséquent les espèces hydrogène réactives du solide (H^*).

La séquence expérimentale est résumée par le schéma A.1. Le solide est réduit au préalable sous hydrogène à température adéquate. L'activité du catalyseur peut être contrôlée sous hydrogène à 323K (373K pour certains solides). Le circuit est ensuite purgé sous flux d'hélium 1/4 d'heure à 323K. Dans ces conditions, le signal du catharomètre inséré sur la ligne de flux est stabilisé et la concentration de l'hydrogène résiduel est inférieure à 0,5%. La montée et la stabilisation en température nécessitent aussi 1/4 d'heure.

Par conséquent, le temps minimum Q_m durant lequel le catalyseur est uniquement sous flux d'hélium est d'une demi-heure. Sous flux d'un mélange diène-hélium (0,5% isoprène) $d = 2.4 \text{ l.h}^{-1}$ à 423K, une activité d'hydrogénation est observée lorsque le solide contient des espèces hydrogène réactives. Cette activité varie avec le temps sous flux d'hydrocarbure jusqu'à s'annuler au bout d'un temps, t_c , lorsque les espèces hydrogène extractibles sont épuisées.

7.2. Dosage

En considérant que la vitesse d'hydrogénation est une fonction de la concentration des espèces H^* de surface du catalyseur, le rapport HY'_n/HY'_0 (où HY'_0 et HY'_n sont respectivement l'activité d'hydrogénation initiale extrapolée au temps $t = \text{zéro}$ et celle à un temps t) donne une valeur relative de la vitesse de disparition de l'hydrogène H^* de surface v_H^{rel} . (figure A.2), l'intégrale entre Q_m et $Q_m + t_c$ de la courbe qui en résulte est proportionnelle au nombre total de molécules hydrogénées.

En utilisant le système dynamique, nous pouvons donc connaître à chaque instant la quantité d'hydrogène H^* extractibles en intégrant la courbe de consommation par l'isoprène, représentant la vitesse de disparition de l'espèce H^* de surface en fonction du temps :

$$H_* = n_{HC} \times \alpha_m \times 2 \times l/m \text{ moles } H^*.g^{-1}$$

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

m = masse du catalyseur en g
 α_m = conversion moyenne en produits hydrogénés

$$H_* = d_T P_{HC}/P_T \times 1/V_M \times t_c \times \alpha_m \times 2 \times 1/m \text{ moles } H^* \cdot g^{-1}$$

V_M = volume molaire à pression atmosphérique et température ambiante
 d_T = débit total
 P_T = Pression Totale : 760 torrs
 P_{HC} = Pression d'Hydrocarbure en torr
 t_c = temps de la consommation totale

8 TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE

8.1. Utilisation des intégrales

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

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

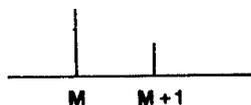
8.2. Cas des molécules légères

8.2.1. Isotopie naturelle

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

Les tables numériques de Beynon ⁽⁵⁾ affectent un pourcentage de 1,085 pour ^{13}C et 0,016 pour 2D .

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



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

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

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

8.2.2. Fragmentation

L'ion parent M est accompagné de pics aux masses M-1 et M-2 dus à la perte d'un ou deux hydrogènes (on ne considère pas les autres fragmentations du type $-CH_3$):



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

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

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

8.3. Cas des molécules deutérées

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

8.3.1. Isotopie naturelle

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

$$IN_{C_nH_{m-x}D_x} = IN_{C_nH_{m-x}}$$

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

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

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

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

I' : valeur corrigée de l'isotopie naturelle.

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

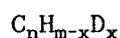
8.3.2. Formulation de la fragmentation d'une espèce M

La méthode est basée sur les approximations suivantes :

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

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

- . Les sensibilités des pics parents des différents deutéro-isomères sont les mêmes.
- . La perte d'un hydrogène, de deux hydrogènes ou d'un deutérium, est calculée sur une base statistique des atomes d'hydrogène ou de deutérium dans la molécule :



La probabilité de perdre 1H = $m-x/m$

La probabilité de perdre 2H = $m-x/m (m-x-1)/m-1$

La probabilité de perdre 1D = x/m

Pour une perte de masse de:

Les coefficients de correction de fragmentation sont :

$$1 \quad m-x/m f_{-H}$$

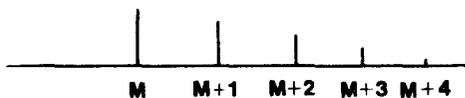
$$2 \quad m-x/m (m-x-1)/m-1 f_{-2H} + x/m f_{-D}$$

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

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

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

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



8.3.3. Distribution ionique

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

d_x , la distribution isotopique pour une molécule donnée,

d_x , le pourcentage de molécules ayant x deutérium :

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

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

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

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

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

$$\bar{n}_D = \frac{\sum_i \bar{n}_i \alpha_i}{\alpha_H}$$

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

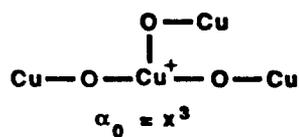
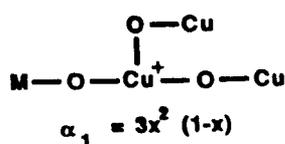
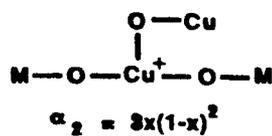
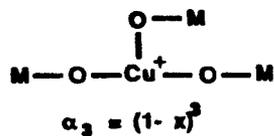
α_H : conversion des produits hydrogénés

9 CALCUL STATISTIQUE DE LA PROBABILITE D'EXISTENCE DE SITE C DANS LA STRUCTURE SPINELLE

Les différentes structures des sites catalytiques dans un plan cristallographique donné peuvent être décrites par le nombre de lacunes pontées sur l'ion Cu^+ central et l'ion Cr^{3+} ou Al^{3+} (BMV).

Pour le plan (110), toutes les lacunes possibles sont pontées entre deux cations en site octaédrique.

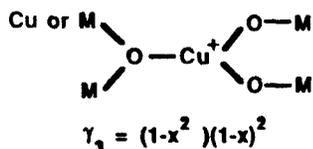
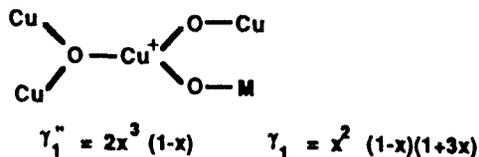
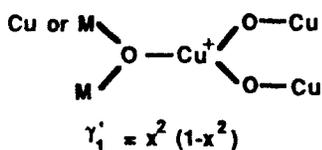
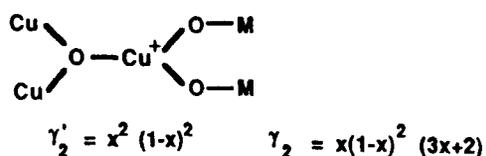
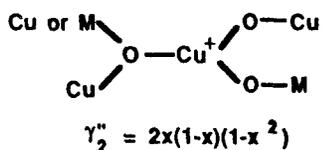
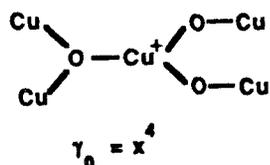
La distribution des différentes structures α_i , où i est le nombre de BMV, suit une loi de distribution binomiale : (cf. schéma 1-4)



où x et (1-x) sont les concentrations relatives en ions cuivre (Cu^+ et Cu^{2+}) et Cr^{3+} ou Al^{3+} en sites octaédriques.

Dans les structures β ou γ , certaines lacunes possibles sont communes à trois cations. Ainsi, la probabilité d'avoir au moins un ion Cr^{3+} ou Al^{3+} impliqué est $(1 - x^2)$ à la place de $(1 - x)$ pour 1 BMV.

Pour les sites γ , la distribution est donnée par les schémas suivants : (cf. schéma 1-8)



Pour les structures β , une lacune ne sera pas forcément pontée et deux lacunes doivent être choisies parmi quatre oxygène possibles.

Parmi ces quatre possibilités de création de lacunes, deux sont pontées entre deux cations et les deux autres sont communes à trois cations. Les trois types de structures possibles correspondant aux structures β' , β'' et β''' sont présentés par le schéma 1-6 (cf. partie 1 chapitre 1).

Pour une première approche, nous avons supposé que ces trois structures ont la même probabilité d'existence et une distribution moyenne a été calculée suivant les formules :

$$\beta_2 = 1/3 [(1 - x)^2 (x^2 + 3x + 3)]$$

$$\beta_1 = 1/3 [x(1 - x) (2x^2 + 4x + 3)]$$

$$\beta_0 = 1/3 [x^2 + x^3 + x^4]$$

10 PROBABILITE D'EXISTENCE DES DIFFERENTS TYPES DE SITES SUR LES BORDS DES FEUILLETS DE MoS₂.

La perte des ions soufre sur les bords de type II du feuillet de MoS₂ (cf schéma 1-2) peut être modélisée en utilisant une loi statistique binomiale à condition d'émettre l'hypothèse que tous les ions soufre sont éliminés avec la même probabilité.

Etant donné que sur le bord de type II les ions soufre sont pontés, un ensemble de deux ions molybdène et donc six ions soufre doit être pris en compte. La probabilité d'avoir une lacune c'est-à-dire un trou, sur un ensemble de six ions soufre, est appelée q et les différents cas de figure ainsi obtenus sont :

La probabilité d'avoir des sites à 1 insaturation de coordination (¹M) est:

$$p(1) = q(1-q)^5$$

La probabilité d'avoir des sites à 2 insaturations de coordination (²M) est donc:

$$p(2) = 5q^2(1-q)^4 + 4q^3(1-q)^3 + 2q^4(1-q)^2$$

La probabilité d'avoir des sites à 3 insaturations de coordination (³M) tient compte de l'ensemble des sites dont un ion au moins sur les deux possède 3 insaturations de coordination:

$$p(3) = 6q^3(1-q)^3 + 8q^4(1-q)^2 + 5q^5(1-q)$$

La probabilité d'avoir des sites à 4 insaturations de coordination (⁴M) est:

$$p(4) = q^6$$

La probabilité d'avoir des sites à 3 insaturations de coordination p(3) correspond à un site constitué d'un ensemble qui est hydrogénant mais qui, au niveau de la sélectivité, peut créer des différences, ainsi on obtient les ensembles suivants:

$$({}^3M+{}^0M) + ({}^3M+{}^1M) : 6q^3(1-q)^3 \quad \text{monohydrogénation}$$

$(^3M+^2M) + (^3M+^4M) : 4q^4(1-q)^2 + 4q^5(1-q)$ hydrogénation + isomérisation

$(^3M+^3M) : 4q^4(1-q)^2 + q^5(1-q)$ double hydrogénation

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. WROBEL, thèse d'Etat n° 570, Lille (1983).
- (2) G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BULKO et T.P. KOBYLINSKI, J. Catal. 407, 56 (1979).
- (3) K. KLIER, Adv. Catal. 243, 31 (1982).
- (4) A. WAMBEKE, thèse Lille (1987).
- (5) J.H. BEYNON, "Mass spectrometry and its application to organic chemistry", Elsevier Publishing Company (1960).

TABLE DES MATIERES

PARTIE 1 : STRUCTURE ET COMPOSITION DES CATALYSEURS

CHAPITRE 1 : STRUCTURE DES SOLIDES

1. PRECURSEURS

1.1. Composés spinelles

1.1.1. Structure spinelle

1.1.2. Composés CuCr-O

1.1.3. Composés CuAl-O

1.2. Composés à base de cuivre de structure différente

1.2.1. Chromite de cuivre CuCrO₂

1.2.2. Composés CuZn-O

1.3. Composés lamellaires MoS₂

1.3.1. Modélisation structurale du feuillet MoS₂

1.3.2. Variation de la taille des cristallites

1.3.3. MoS₂ massif

2. CARACTERISATION DES COMPOSES REDUITS SOUS HYDROGENE

2.1. Composés spinelles

2.1.1. Composés CuCr-O

2.1.2. Composés CuAl-O

2.1.3. Modélisation structurale

2.2. Autres composés à base de cuivre

2.2.1. CuCrO₂

2.2.2. CuZn-O

2.3. Composés lamellaires : MoS₂

2.3.1. Stoechiométrie en S du feuillet MoS₂

- 2.3.1.1. MoS₂/Al₂O₃
- 2.3.1.2. MoS₂ massique

2.3.2. Localisation des lacunes anioniques

- 2.3.2.1. MoS₂/Al₂O₃
- 2.3.2.2. MoS₂ massique
- 2.3.2.3. Modélisation

CHAPITRE 2 : ESPECES HYDROGENE REACTIVES H^{*} DU SOLIDE

1. RESERVOIR D'HYDROGENE DES CATALYSEURS REDUITS

1.1. Dosage du réservoir par un hydrocarbure

- 1.1.1. Oxydes spinelles réduits
- 1.1.2. Oxydes CuZn-O réduits
- 1.1.3. Sulfures réduits

- 1.1.3.1. MoS₂/Al₂O₃
- 1.1.3.2. MoS₂ massique

1.2. Dosage du réservoir par deutération de l'isoprène

1.3. Régénération du réservoir

1.4. Evolution de la quantité d'espèces hydrogène extractibles

2. REACTIVITE DE L'ESPECE HYDROGENE DU SOLIDE

2.1. Diffusion de l'espèce hydrogène de la masse vers la surface

2.2. Diffusion des espèces hydrogènes réactives lors du dosage par l'hydrocarbure

- 2.2.1. Mise en évidence du phénomène
- 2.2.2. Modèles cinétiques

3. DISCRIMINATION DES ESPECES HYDROGENE REACTIVES DE SURFACE ET DE MASSE

3.1. Catalyseurs oxydes

3.2. Catalyseurs sulfures

3.3. Rôle du support dans le stockage de l'hydrogène

3.4. Influence des espèces H⁺ réactives sur la mesure de l'aire métallique du cuivre

4. NATURE ET LOCALISATION DES ESPECES HYDROGENE REACTIVES

4.1. Catalyseurs oxydes

4.1.1. Nature des espèces H⁺

4.1.2. Localisation

4.1.2. Modélisation

4.2. Catalyseurs sulfures

4.2.1. Localisation des espèces H⁺

4.2.1.1. MoS₂ massique

4.2.1.2. MoS₂/Al₂O₃

4.2.2. Modélisation

PARTIE 2 : CARACTERISATION DE SITES ACTIFS EN HYDROGENATION ET ISOMERISATION DE DIENES

CHAPITRE 1 : REACTIONS DE MOLECULES MODELES A PRESSION ATMOSPHERIQUE

A. ISOMERISATION DE DIENES

1. IMPORTANCE DE LA PHASE GAZ

1.1. Phase gaz inerte

1.2. Oxydation partielle du catalyseur

2. ACTIVITE D'ISOMERISATION CIS-TRANS DU PENTADIENE 1-3

2.1. Catalyseur oxydes

2.2. Catalyseurs sulfures

2.2.1. Influence de la température de réduction

2.2.2. Influence de la teneur en Mo de MoS₂/Al₂O₃

3. ROLE DE L'ESPECE H* DANS LA REACTION D'ISOMERISATION

3.1. Participation de l'espèce H* à la réaction d'isomérisation

3.2. Comparaison entre l'activité d'isomérisation et le réservoir d'hydrogène

3.2.1. Catalyseurs oxydes

3.2.2. Catalyseurs sulfures

B. HYDROGENATION DE DIENES

1. ACTIVITE D'HYDROGENATION DE L'ISOPRENE ET DU CIS OU TRANS 1-3 PENTADIENE

1.1. Catalyseurs oxydes

1.1.1. Comparaison des activités

1.1.2. Energie d'activation

1.1.3. Influence de la température de réduction

1.2. Catalyseurs sulfures

1.2.1. Influence de la température de réduction

1.2.2. Influence de la teneur en Mo de MoS₂O₃

2. SELECTIVITE EN PRODUITS HYDROGENES DE L'ISOPRENE ET DU CIS OU TRANS 1-3 PENTADIENE

2.1. Catalyseurs Oxydes

2.2. Catalyseurs sulfures

2.2. Catalyseurs sulfures

2.2.1. Effet de la température de réduction

2.2.2. Effet de la teneur en Mo de MoS₂/Al₂O₃

3. ROLE DE L'ESPECE HYDROGENE REACTIVE H⁺ DANS LA REACTION D'HYDROGENATION

3.1. Participation de l'espèce H⁺ à la réaction d'hydrogénation

3.2. Régénération des sites actifs par l'espèce H⁺ du réseau

3.3. Comparaison activité d'hydrogénation et réservoir d'hydrogène

3.3.1. Catalyseurs oxydes

3.3.2. Catalyseurs sulfures

CHAPITRE 2 : MODELISATION DES SITES ACTIFS

A. IDENTIFICATION DES SITES ISOMERISANTS

1. DEGRE D'INSATURATION DU CATION

1.1. Catalyseurs oxydes

1.2. Catalyseurs sulfures

2. SITE ACTIF - MECANISME

B. IDENTIFICATION DES SITES HYDROGENANTS

1. ENVIRONNEMENT DU CATION

1.1. Catalyseurs oxydes

1.2. Catalyseurs sulfures

2. SITE ACTIF - MECANISME

C. MODELISATION : Notion d'ensemble actif

1. CATALYSEURS OXYDES

2. CATALYSEURS SULFURES

2.1. Description des sites hydrogénants et isomérisants

2.2. Activité du site hydrogénant

2.3. Ensemble actif

ANNEXE : PREPARATION DES CATALYSEURS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. PREPARATION DES CATALYSEURS

1.1. Oxydes mixtes de cuivre et de chrome

1.2. Aluminate cuivrique

1.3. Oxydes mixtes de cuivre et de zinc

1.4. Sulfure de molybdène

1.4.1. MoS₂ supporté sur alumine

1.4.2. MoS₂ massique

2. PRODUITS

3. MONTAGES EXPERIMENTAUX

3.1. Tests catalytiques

3.1.1. Purification des gaz

3.1.2. Microréacteur

3.1.3. Injection

3.1.4. Détection

3.1.5. Récupération des produits

3.2. Thermogravimétrie

3.3. Dosage du soufre

4. TECHNIQUES D'ANALYSE

4.1. Diffraction X

4.2. Chromatographie en phase gaz

4.3. Analyse élémentaire

4.4. Spectrométrie de masse

5. DETERMINATION DE LA STOECHIMETRIE EN S

5.1. Traitements de l'échantillon

5.2. Dosage du soufre dégagé

6. DETERMINATION DES ACTIVITES CATALYTIQUES

6.1. Traitements des solides

6.2. Conversion

6.3. Activité

7. DOSAGE DU RESERVOIR D'HYDROGENE

7.1. Principe

7.2. Dosage

8. TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE

8.1. Utilisation des intégrales

096 117 072

8.2. Cas des molécules légères

8.3. Cas des molécules deutérées

9. CALCUL STATISTIQUE DE LA PROBABILITE D'EXISTENCE DE SITES DE TYPE C
DANS LA STRUCTURE SPINELLE

10. PROBABILITE D'EXISTENCE DES DIFFERENTS TYPES DE SITES SUR LES BORDS
DES FEUILLETS DE MoS₂.

