

N° d'ordre : 367

50376
1989
75

50376
1989
75

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Spectrochimie

par

Haiqiang FENG



CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU SYSTEME CATALYTIQUE
 Cu^{2+} /ZEOLITHE A ET ETUDE DU COMPORTEMENT "Red-Ox" DU
CUIVRE LORS DE L'HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE.

Soutenue le 07 Juin 1989, devant la comission d'Examen :

J.M. LEROY	Président
H. BAUSSART	Rapporteur et Examineur
J.L. HOUZELOT	Rapporteur et Examineur
M. GUELTON	Rapporteur et Examineur
J.P. BRUNELLE	Examineur

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué au Laboratoire de physicochimie des solides de l'E.N.S.C.L..

Je tiens à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur J.M. LEROY, ma profonde gratitude pour m'y avoir accueilli, je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à, Monsieur H. BAUSSART, Professeur à l'E.N.S.B.A.N.A. de Dijon, non seulement pour m'avoir initié à la recherche et avoir suivi mon travail en me faisant bénéficier de ses précieux conseils, mais aussi, pour m'avoir énormément facilité le problème de la langue. Effectivement sans lui ce travail n'aurait pas été mené à bout.

Mes vifs remerciements vont à, Monsieur J.L. HOUZELOT, Professeur à l'E.N.S.I.C. de Nancy, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de siéger à ce jury.

Monsieur M. GUELTON, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, a bien voulu examiner ce travail. Je le remercie pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury.

Mes remerciements vont à, Monsieur J.P. BRUNELLE, Ingénieur à la Direction des Recherches Rhône-poulenc, qui m'a fait l'honneur de faire partie du jury.

Je tiens à remercier, Monsieur M. LE BRAS, Ingénieur de Recherches à l'E.N.S.C.L., pour son aide et les précieux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens tout particulièrement à remercier et à associer au présent travail, Monsieur Rifang CHI, Chercheur au Laboratoire de Chimie Appliquée, pour sa participation à l'étude de diffraction RX., Madame Béatrice BAILLEUL, Technicienne à l'Université de Lille I, pour sa contribution à l'étude R.P.E., Monsieur J.F. PAUWELS, chargé de Recherches au C.N.R.S., pour ses conseils et ses critiques judicieuses et bienveillantes et Monsieur P. THOMAS, Ingénieur de l'Institut Pasteur (LILLE), pour la mise au point et la réalisation des analyses chimiques par absorption atomique.

Je remercie, Monsieur R. DELOBEL, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L., pour ses encouragements. J'associe à ces remerciements mes camarades du Laboratoire, notamment Messieurs M. AGUNAOU, M. BAROUD, avec qui j'ai eu énormément de plaisir à travailler.

Je remercie sincèrement, Mademoiselle Isabelle ROQUE, qui a effectué la frappe de cette thèse et Madame Martine BEAUMARETZ, qui en a fait la reliure, ainsi que l'ensemble du personnel de l'E.N.S.C.L., qui, par sa collaboration m'a apporté une aide appréciable lors du présent travail.

Enfin, je ne saurais oublier tous mes amis chinois et "étrangers" qui ont partagé mon séjour en France. Je leur en saurais gré, mais je n'en citerais aucun de peur d'en oublier.

INTRODUCTION GENERALE

La conjecture économique du carbone fossile (réserve et approvisionnement en pétrole et en charbon) conduit à reconsidérer l'origine de l'approvisionnement énergétique et, en particulier à rechercher de nouvelles voies de synthèse de carburant.

Le dioxyde de carbone représente une source de carbone non fossile abondante (calcaire, gaz résiduaux de diverses industries, gazéification de la houille...). Actuellement, il reste néanmoins peu exploité comme source de "carbone" dans les procédés de chimie industrielle. Quelques utilisations peuvent cependant être citées: les synthèses d'acides carboxyliques (aspirine), de carbonates organiques et de l'urée (1). Son abondance naturelle ainsi que sa purification aisée conduisent à s'intéresser à sa valorisation par un procédé d'hydrogénation catalytique conduisant à des carburants ou des grands intermédiaires de la Chimie Organique. L'éventuelle disponibilité de nouvelles sources d'hydrogène (électrolyse éventuelle de l'eau) est un autre élément en faveur du choix de cette réaction test.

Les recherches antérieures sur la chimie du CO₂, particulièrement abondantes cette dernière décennie, concernent principalement la catalyse homogène et la chimie des organométalliques. Par ailleurs, cette matière première a fait l'objet d'études dans des procédés de catalyse hétérogène, notamment en hydrogénation. La réaction conduit à diverses distributions des produits selon les catalyseurs utilisés. Les quatre types principaux de distributions des produits ressortant d'une compilation de la Littérature sont:

- le méthane seul,
- un mélange d'hydrocarbures,
- un mélange d'hydrocarbures et d'alcools (le méthanol étant souvent cité comme produit principal),
- un mélange d'hydrocarbures, d'alcools et d'autres produits organiques oxygénés.

A côté de ces produits, le monoxyde de carbone est quelquefois le produit principal résultant de l'hydrogénation.

A chaque classe de répartitions correspondent des formulations catalytiques distinctes:

-les catalyseurs au nickel (2), au ruthénium (3) et au rhodium ((4),(5)) conduisent à la méthanation,

-le système catalytique $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ permet d'obtenir des longueurs de chaîne inférieures ou égales à 12 C à la pression atmosphérique (M. Pijolat (6)), la distribution observée suit la loi de Schulz-Flory. Par ailleurs, les systèmes $\text{Co}/\text{Cu}/\text{K}$ (H. Baussart et al. (7)), $\text{Rh}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $\text{Rh}/\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ (F. Nozaki et al. (8)) conduisent à une sélectivité importante en méthane. Aux pressions supérieures, l'obtention des hydrocarbures (méthane, autres hydrocarbures saturés et oléfines) est par ailleurs possible (9).

-les catalyseurs de méthanolation sont les oxydes métalliques (soit utilisés seuls, soit en mélange avec d'autres oxydes) (10), le palladium supporté sur différents oxydes (E. O. Ramarosan et al. (11)) et le rhénium supporté (T. Iizuka et al. (12)). Le mélange hydrocarbures-méthanol étant obtenu sur $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (M. Pijolat (6)). Les autres systèmes étudiés sont $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (13), $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (14), $\text{Zn}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ((15),(16)), ZnO (17), Cu/ZnO (18) et $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{oxyde(s)}$ ((16),(19),(20)). Parmi ces derniers, le système $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{oxyde(s)}$ conduit aux valeurs optimales des sélectivités pour le méthanol, le cuivre étant considéré comme l'espèce active (21). Il est remarquable que les catalyseurs industriels d'hydrogénation des oxydes de carbone ("syngaz" ou $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) contiennent l'espèce Cu (en particulier les systèmes $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (22)).

Le rôle du support sur les performances des systèmes catalytiques a fait l'objet de nombreuses études ; les oxydes étant généralement utilisés. L'emploi de zéolithes comme support a, en particulier, été reporté dans un certain nombre de travaux ((23),(24)).

Il doit être rappelé que les zéolithes sont des aluminosilicates poreux de grande surface dont les particularités cristallines permettent une sorption géométriquement sélective de molécules très diverses conduisant à un effet de tamisage moléculaire. Les propriétés de ces matériaux, en particulier leurs possibilités d'échanges qui permettent l'introduction de l'espèce catalytiquement active, nous ont conduit à les étudier en tant que matrices hôtes de l'espèce active cuivre. Parmi les nombreuses formes des zéolithes susceptibles d'être choisies (Annexe 1), la zéolithe A a été retenue. En effet, son diamètre critique d'ouverture relativement petit doit conduire à une

sélectivité de forme pour l'hydrogénation catalytique du CO_2 en petites molécules.

Une étude récente conduite au Laboratoire (P. Thomas (25)) traite de l'hydrogénation catalytique du CO_2 par un système Cu/zéolithe A et pose le problème de la localisation du cation dans le matériau. En effet, deux types d'espèces cuivre sont caractérisés dans le catalyseur initial: le nitrate basique de cuivre déposé sur les faces des cristaux de la zéolithe et l'espèce $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ localisée dans la supercage. Le présent travail s'attache tout particulièrement à la définition des conditions de préparation, et à la caractérisation physico-chimique jointe à l'étude des performances catalytiques d'un tel système: Cu/Zéolithe A exempt de nitrate basique de cuivre en surface. Son objectif consiste à déterminer le (ou les) site(s) actif(s) qui participe(nt) à la synthèse des différents produits "utiles" de la réaction (alcanes, alcools et diméthyl-éther).

Une zéolithe du type A possède un rapport Si/Al relativement faible et est peu stable au contact de solutions faiblement acides. L'échange des ions Na^+ par les ions Cu^{2+} altère de ce fait la charpente aluminosilicique (26) alors qu'un maintien est assuré par un échange des Na^+ par des Ca^{2+} (27).. La première partie du présent travail concerne, de ce fait, l'étude des conditions permettant le maintien de cette charpente lors de l'échange par Cu^{2+} .

Dans un deuxième temps, la déshydratation et la stabilité thermique du matériau sont étudiées. En effet, l'élimination de l'eau, dont la présence est liée à la capacité d'adsorption (ou d'absorption) de la zéolithe, laisse des "espaces vides" susceptibles d'être occupés par d'autres molécules relativement petites. Nous nous attachons tout particulièrement à caractériser le cuivre (degré d'oxydation réel, coordination et position dans le réseau) introduit dans la zéolithe.

La dernière partie du présent travail concerne, dans une phase initiale, l'étude des performances du système catalytique, en fonction des paramètres opératoires et de la teneur en cuivre. Ces performances sont ensuite discutées en tenant compte des caractéristiques physico-chimiques du solide et , tout particulièrement, des modifications liées à l'espèce cuivre (déplacement éventuel et phénomènes "Red-Ox"), fonction des traitements du matériau (réduction et tests catalytiques).

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Préparation des zéolites échangées.

I-1 : Introduction,

I-2 : Conditions des échanges et résultats,

I-3 : Discussion.

CHAPITRE II : Etude physico-chimique des zéolites échangées.

II-1 : Introduction,

II-2 : Structure, cristallinité,

II-3 : Influence de l'échange sur la teneur en eau et la stabilité thermique,

II-4 : Localisation du cuivre dans les zéolites.

CHAPITRE III : Hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone.

III-1 : Introduction,

III-2 : Moyens d'étude,

III-3 : Etude comparée des catalyseurs CuCaNaA,

III-4 : Etude de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

III-4-1 : Influence de la température,

III-4-2 : Influence du temps de contact,

III-4-3 : Modifications structurales résultantes,

III-4-4 : Critique des résultats.

III-5 : Etude spécifique du comportement "Red-Ox" du cuivre dans $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES :

ANNEXE I : Généralités sur les zéolites,

ANNEXE II : Hydrogénation du dioxyde de carbone - données thermo-dynamiques,

ANNEXE III : Techniques expérimentales,

ANNEXE IV : Les réacteurs,

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

RESUME EN FRANCAIS

RESUME EN ANGLAIS

CHAPITRE I
PREPARATION DES ZEOLITHES ECHANGEES

I - 1 - Introduction

La zéolithe de type A (Figure 1) qui fait l'objet de ce travail appartient au 3e groupe de la classification structurale D4R S.B.U. (Secondary Bulding Units) qui définit les zéolithes à partir des modes de liaison des polyèdres primaires : "SiO₄" "AlO₄" reliés les uns aux autres par des oxygènes communs.

Sa maille élémentaire contient 192 tétraèdres : 96 "SiO₄" et 96 "AlO₄" ; 216 molécules d'eau dans le cas de l'hydratation complète. Si l'on ne distingue pas aluminium et silicium dans le réseau, il est alors possible de considérer uniquement le 1/8 de la maille élémentaire comme une pseudo-maille. Par unité de cette dernière la formule idéale s'écrit alors :

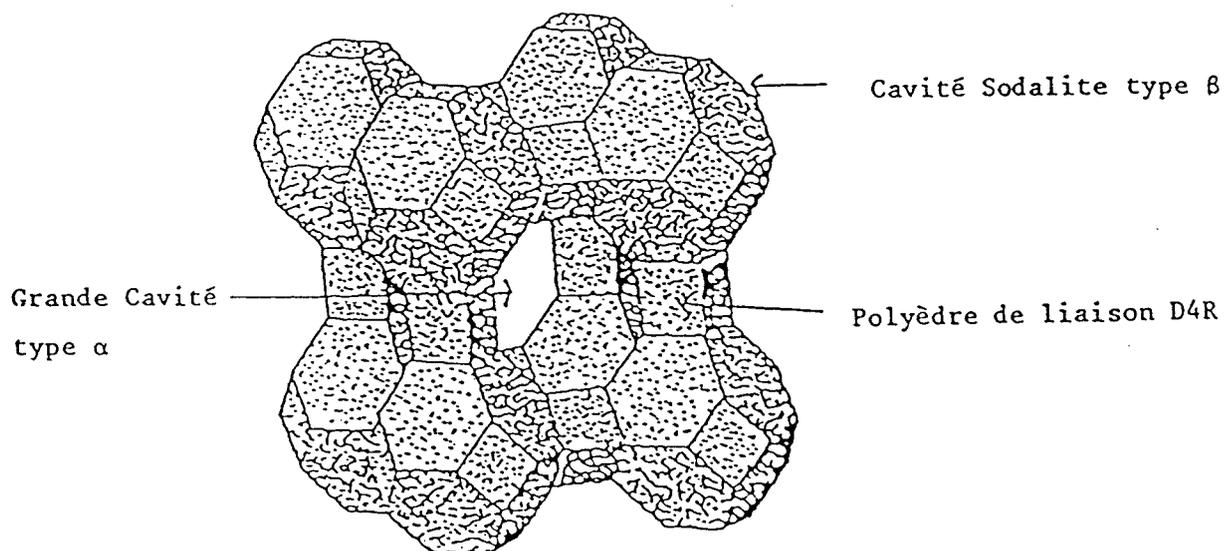
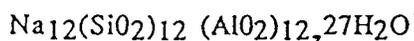


Figure 1 : Charpente de la zéolithe A.

Le rapport atomique Si/Al (L) est donc égal à 1, il faut toutefois remarquer que, selon Breck (28), il peut varier entre 0,7 et 1,2.

Dans la zéolithe, les cations compensateurs de charge et les molécules présentes dans les cages ne sont pas fixés de manière définitive et peuvent diffuser au sein du cristal dans un certain nombre de directions. La possibilité d'extraire les cations compensateurs de charge Na^+ et de les remplacer par d'autres cations par simple échange est une des caractéristiques des zéolithes. L'échange à l'aide d'une solution saline aqueuse est de loin le plus utilisé (29), (30) . Le but principal de ce chapitre est de fixer différentes teneurs en Ca^{2+} et (ou) en Cu^{2+} dans les sites échangeables de la zéolithe de type A par échange entre ces ions et les ions Na^+ .

I - 2 - Conditions des échanges et résultats

Toutes les zéolithes sont préparées selon l'enchaînement défini ci-dessous :

Réaction d'échange,
Séparation des phases,
Lavage du solide,
Séchage,

L'application de ce protocole permet par modification des valeurs des paramètres opératoires de standardiser la zéolithe commerciale de départ (Tableau I) et d'obtenir les échantillons CaNaA (Tableau II) CuNaA (Tableau III) CuCaNaA (Tableau IV).

Dans ces derniers cas la zéolithe échangée est soit NaA qui permet l'obtention de CaNaA ou de CuNaA, soit CaNaA qui permet d'accéder à CuCaNaA. (Il convient de remarquer que les formules employées ne correspondent qu'à un symbolisme destiné à alléger l'écriture et non à la formule chimique).

TABLEAU I
Standardisation de la zéolithe NaA.

Symbole	Concentration de NaCH ₃ COO (mol. x l ⁻¹)		Analyse chimique (10 ⁻³ g x g ⁻¹)				
	Na	K	Si	Al	SiO ₂	AlO ₂	
NaA	1	130	<1,1	162	153,9	346	336

Symbole	Caractérisation du solide		
	L	Δ*	Formule
NaA	1,01	- 0,24 - 0,10	Na _{11,76} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,86} .22H ₂ O

(Résultats de l'échange entre 10g de zéolithe CECA et 1 litre de solution d'acétate de sodium à la température de 25°C durant 24h).

- * Δ : Déficit de charge calculé de deux façons :
- nombre d'atomes (ou nombre d'atomes équivalents) de sodium par pseudo-maille - 12 atomes
 - nombre d'atomes (ou nombre d'atomes équivalents) de sodium - nombre d'atomes d'aluminium par pseudo-maille.

TABLEAU II

Synthèse des zéolithes CaNaA

Symbole	Concentration		Analyse chimique					
	de CaCl ₂		Na	Ca	Si	Al	SiO ₂	AlO ₂
	(mol. x l ⁻¹)		(10 ⁻³ g x g ⁻¹)					
Ca _{0,5} NaA	2 x 10 ⁻³		120	8	159	148	340	323
Ca _{1,3} NaA	8 x 10 ⁻³		107	24	164	154	351	336
Ca _{2,3} NaA	12 x 10 ⁻³		83	43	160	154	342	337
Ca _{3,2} NaA	16 x 10 ⁻³		63	60	162	152	346	330
Ca _{4,6} NaA	80 x 10 ⁻³		30	86	160	151	342	329
Ca ₆ A	*80 x 10 ⁻³		< 1,1	110	157	144	336	315

Caractérisation du solide			
Symbole	L	Δ	Formule
Ca _{0,5} NaA	1,01	-0,04 +0,04	Na _{11,1} Ca _{0,43} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,92} .25H ₂ O
Ca _{1,3} NaA	1,01	+0,05 +0,13	Na _{9,57} Ca _{1,24} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,92} .21H ₂ O
Ca _{2,3} NaA	1	+0,31 +0,31	Na _{7,61} Ca _{2,35} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ .23H ₂ O
Ca _{3,2} NaA	1,03	-0,04 +0,31	Na _{5,72} Ca _{3,12} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,65} .24H ₂ O
Ca _{4,6} NaA	1,02	-0,12 +0,12	Na _{2,79} Ca _{4,55} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,76} .26,5H ₂ O
Ca ₆ A	1,05	-0,18 -0,37	Ca _{5,91} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,45} .30H ₂ O

(Résultats de l'échange de 20g de NaA et 1 litre de solution de CaCl₂ à la température de 25°C durant 24h).

* Pour obtenir l'échange maximal, la même opération est ensuite répétée à 25°C, puis 2 fois à 70°C.

TABLEAU III
Synthèse des zéolithes CuNaA

Symbole	Concentration de Cu(NO ₃) ₂ (mol. x l ⁻¹)	Analyse chimique					
		Cu	Na	Si	Al	SiO ₂	AlO ₂
							(10 ⁻³ g x g ⁻¹)
Cu _{0,3} NaA	1 x 10 ⁻³	7,9	20	156	147	334	321
Cu _{1,1} NaA	5 x 10 ⁻³	32	87	155	143	331	313
Cu ₆ NaA	20 x 10 ⁻³	170	15	147	121	314	265

Caractérisation du solide			
Symbole	L	Δ	Formule
Cu _{0,3} NaA	1	-0,18 -0,18	Na _{11,28} Cu _{0,27} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ .26H ₂ O
Cu _{1,1} NaA	1,04	-0,31 +0,15	Na _{9,45} Cu _{1,12} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,54} .29H ₂ O
Cu ₆ NaA	1,17	+1,78 +3,52	Na _{1,5} Cu _{6,14} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{10,26} .29H ₂ O

(Résultats de l'échange entre 10g de NaA et 1 litre de solution de Cu(NO₃)₂ à la température de 25°C durant 24h).

TABLEAU IV

Synthèse des zéolites CuCaNaA

Symbole	Concentration de Cu(NO ₃) ₂ (mol. x 1 ⁻¹)	Zéolites		Analyse chimique					
		échangées	Cu	Na	Ca	Si	Al	SiO ₂	AlO ₂
				(10 ⁻³ g x g ⁻¹)					
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	2 x 10 ⁻³	Ca _{4,6} NaA	14	21	84,4	157	145	336	317
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	5 x 10 ⁻³	Ca _{4,6} NaA	34,4	10	81	156	144	334	315
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	20 x 10 ⁻³	Ca _{4,6} NaA	45	4,7	79	158	150	338	328
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	*35 x 10 ⁻³	Ca _{4,6} NaA	71	1,6	64	154	144	329	315
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	2 x 10 ⁻³	Ca _{0,5} NaA	15	104	8	154	148	329	323
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	2 x 10 ⁻³	Ca _{1,3} NaA	15,6	91	23	159	147	340	321
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	2 x 10 ⁻³	Ca _{2,3} NaA	16	70	42	159	150	340	328
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	2 x 10 ⁻³	Ca _{3,2} NaA	14	47	57	155	147	332	321
Cu _{0,5} Ca ₆ A	2 x 10 ⁻³	Ca ₆ A	12,5	<1,1	103	158	149	338	326

Caractérisation du solide

Symbole	L	Δ	Formule
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	1,04	-0,04	Na _{1,96} Ca _{4,52} Ca _{0,48} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,54} .28H ₂ O +0,42
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	0,96	+0,02	Na _{0,94} Ca _{4,37} Cu _{1,17} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{12,54} .27H ₂ O -0,52
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	1,01	-0,14	Na _{0,44} Ca _{4,19} Cu _{1,52} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,88} .25H ₂ O -0,02
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	0,99	+0,67	Na _{0,15} Ca _{3,82} Cu _{2,44} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{12,13} .27H ₂ O +0,54
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	0,99	-0,12	Na _{9,92} Ca _{0,45} Cu _{0,53} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{12,07} .27H ₂ O -0,19
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	1,04	-0,15	Na _{8,37} Ca _{1,22} Cu _{0,52} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,52} .25H ₂ O +0,33
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	0,98	+0,03	Na _{6,43} Ca _{2,26} Cu _{0,54} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{12,25} .24H ₂ O -0,22
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	1,01	-0,44	Na _{4,42} Ca _{3,08} Cu _{0,49} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,88} .27H ₂ O -0,32
Cu _{0,5} Ca ₆ A	1,02	-0,20	Ca _{5,48} Cu _{0,42} (SiO ₂) ₁₂ (AlO ₂) _{11,77} .28H ₂ O +0,03

(Résultats de l'échange entre 10 g de CaNaA et 1 litre de solution de Cu(NO₃)₂ à la température de 25 °C durant 24h).

* Echange effectué à la température de 70°C.

I - 3 - Discussion

Les critères : rapport atomique $L = \text{Si/Al}$ et déficit de charge Δ permettent les déductions suivantes :

- dans le cas de NaA, L est proche de l'unité et Δ très faible. La désalumination (ou son contraire : l'inclusion de groupements AlO_2^-) est donc évitée. D'autre part, le seul cation étranger détecté (K^+) ne l'est qu'à la limite de résolution de l'appareil. L'objectif d'obtention d'une zéolithe standardisée semble donc atteint.

- après échange entre NaA et les solutions calciques ou cuivriques, les valeurs de L restent de l'ordre de l'unité, à l'exception de Cu_6NaA . Dans ce cas, une désalumination nette est notée susceptible d'entraîner une destruction de la charpente zéolithique (26). La valeur du déficit de charge est également maximale. Parmi les interprétations présentées par différents auteurs pour expliquer ce phénomène, on peut noter la formation de complexes polynucléaires de cuivre (31) et la formation de sels basiques sur les faces de la zéolithe (25). Pour tous les autres échantillons le déficit de charge Δ est peu différent de zéro.

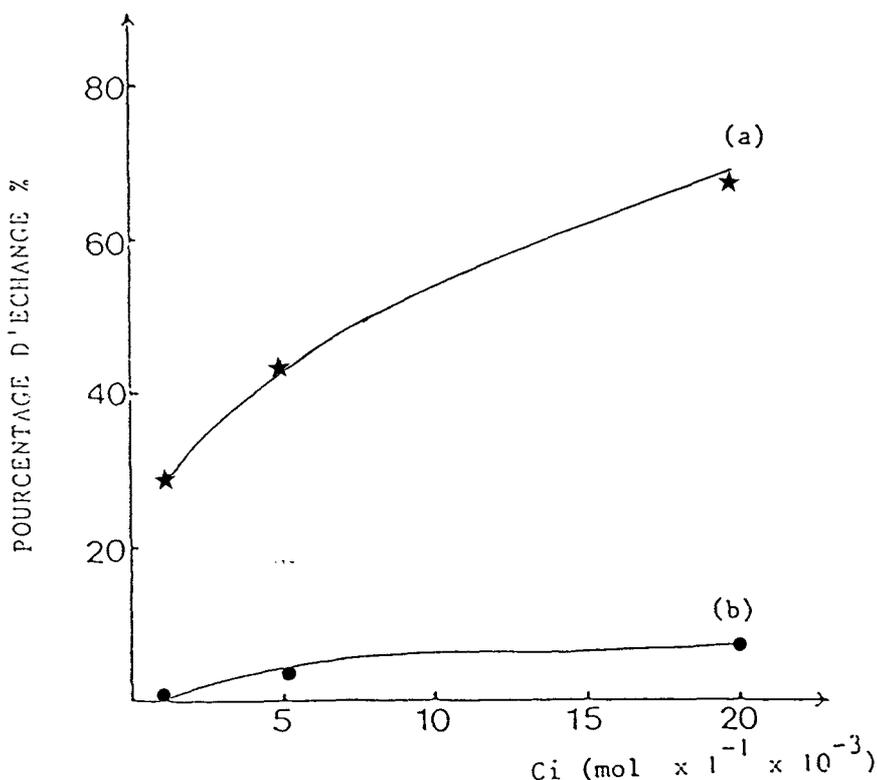


Figure 2 : Evolution des pourcentages d'échange des Na^+ par les Cu^{2+} (courbe a) et des Ca^{2+} par les Cu^{2+} (courbe b), fonction de la concentration initiale C_i en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (zéolithe échangée : $\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$).

La figure 2 représente l'évolution des pourcentages d'échange en fonction de la concentration initiale de la solution de nitrate de cuivre, dans le cas de la compétition d'échange entre les ions Ca^{2+} et Na^+ (de la zéolithe $\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$) et les ions Cu^{2+} de la solution. L'échange se fait donc principalement entre les ions Na^+ et Cu^{2+} . Ce phénomène peut s'expliquer par les valeurs de coefficients de diffusion de Na^+ et Ca^{2+} dans la zéolithe A. Le coefficient pour Na^+ étant très supérieur à celui de Ca^{2+} ((32), (33)).

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES ZÉOLITHES ÉCHANGÉES.

II - 1 - Introduction

Le processus d'échange ionique par une solution saline peut altérer ou même détruire l'édifice cristallin de la zéolithe ((26),(34)). Les résultats du chapitre précédent montrent que généralement les critères $L = 1$ et $\Delta = 0$ sont respectés, mais ne peuvent prouver le maintien de la structure. Dans ce chapitre, les échantillons NaA, CaNaA, CuNaA, CuCaNaA ont, dans un premier temps, leurs structures caractérisées par spectrométrie. Dans un deuxième temps, les méthodes thermiques sont utilisées pour, d'une part, aborder le problème de l'eau dans les zéolites et, d'autre part, le problème de la stabilité thermique de la charpente. Dans une troisième étape, la localisation d'un des cations compensateurs de charge : Cu^{2+} est précisée dans les différents échantillons.

II - 2 - Structure et cristallinité

La diffraction des rayons X est une méthode directe pour identifier la matière cristallisée. Dans le cas présent les travaux de Broussard (35) peuvent servir de référence (Figure 3). Ils permettent l'identification des zéolites et la détermination du paramètre de maille (Figure 4 et Tableaux V, VI et VII).

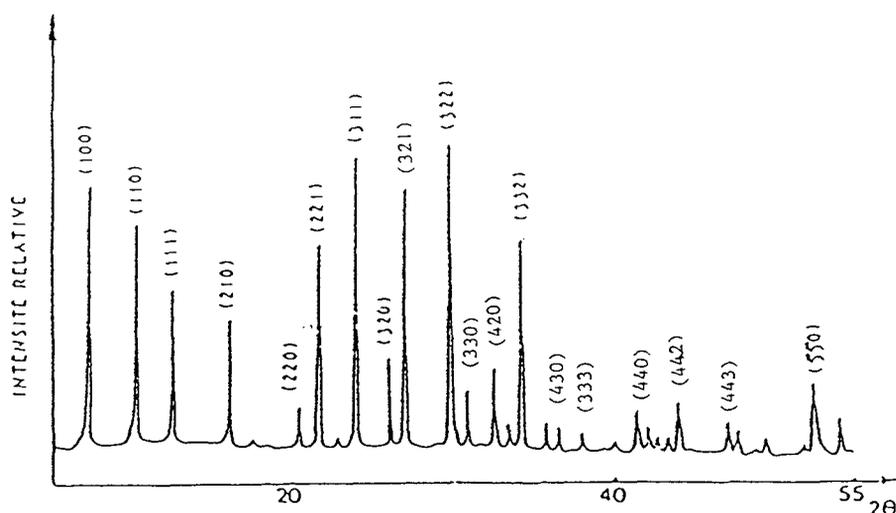
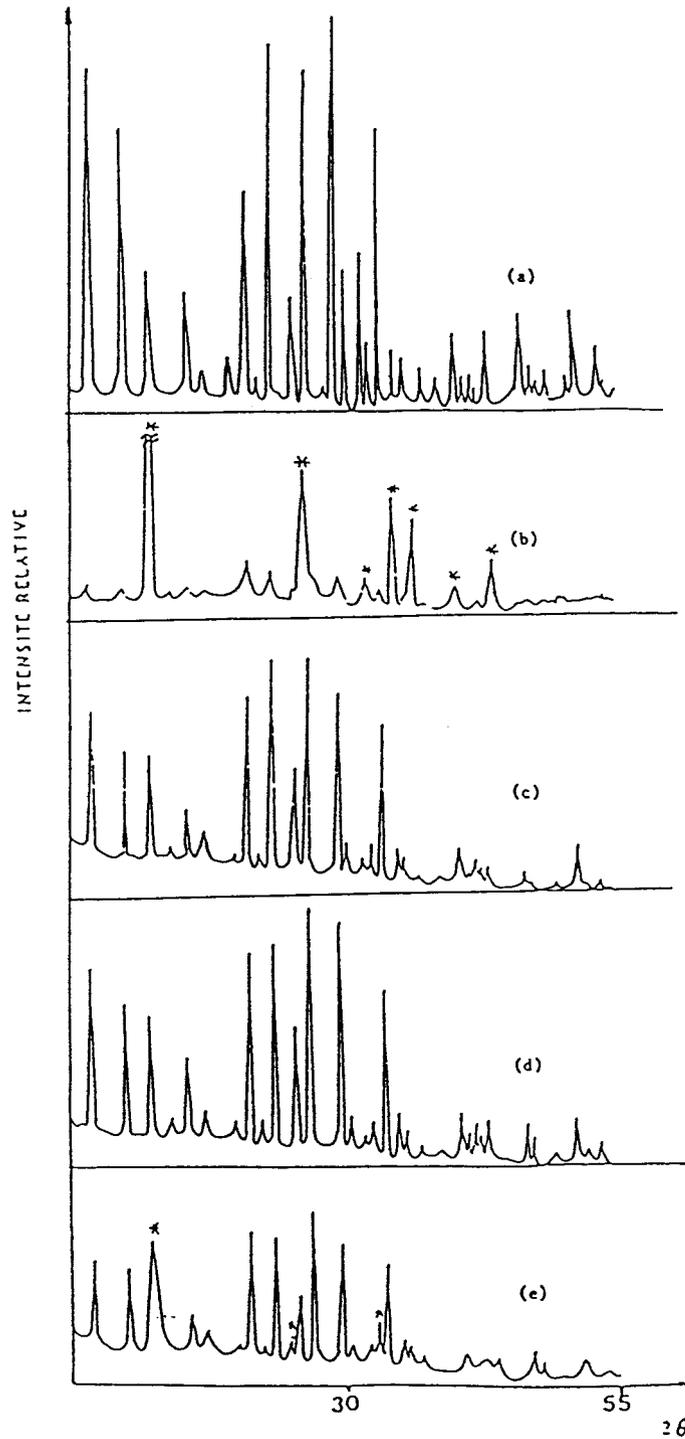


Figure 3 : Diagramme de diffraction X de la zéolithe NaA, proposé par BROUSSARD (35).



* : raies de diffraction du nitrate basique de cuivre

Figure 4 : Diagramme de diffraction X des zéolites NaA (a), Cu_6NaA (b), $\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$ (c), $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ (d) et $\text{Cu}_{2,2}\text{Ca}_{3,8}\text{NaA}$ (e).

TABLEAU V
Indexation du diffractogramme de la zéolithe NaA.

h.k.l.	d observé (nm)	d calculé (nm)	I/I ₀ (%)	I/I ₀ (% théorique (36))
100	1,2187	1,2192	76	185
110	0,863	0,8621	59	125
111	0,7039	0,7039	32	64
210	0,5459	0,5452	24	45
220	0,4329	0,4311	8	11
221	0,4065	0,4064	49	65
311	0,3676	0,3676	83	96
320	0,3387	0,3382	23	29
321	0,3251	0,3258	77	85
322	0,2960	0,2957	100	100
330	0,2882	0,2874	30	16
420	0,2728	0,2726	36	22
332	0,2599	0,2599	64	40
422	0,2490	0,2489	9	9
430	0,2448	0,2439	7	7
333	0,2347	0,2346	5	5
440	0,2166	0,2155	14	18
442	0,2032	0,2032	15	
443	0,1914	0,1904	20	
550	0,1737	0,1724	21	

TABLEAU VI
Indexation du diffractogramme de la zéolithe Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA.

h.k.l.	d observé (nm)	d calculé (nm)	I/I ₀ (%)
100	1,2230	1,2223	74
110	0,8678	0,8643	52
111	0,7060	0,7057	47
210	0,5463	0,5466	29
220	0,4321	0,4322	9
221	0,4075	0,4074	88
311	0,3682	0,3685	98
320	0,3392	0,3390	69
321	0,3267	0,3267	100
322	0,2951	0,3965	95
330	0,2890	0,2881	24
420	0,2738	0,2733	14
332	0,2612	0,2606	71
422	0,2497	0,2495	21
430	0,2449	0,2445	19
333	0,2350	0,2352	7
440	0,2167	0,2161	21
442	0,2037	0,2037	9
443	0,1910	0,1909	9
550	0,1735	0,1729	35

TABLEAU VII
Caractéristiques structurales des zéolithes CaNaA.

Zéolithes	Paramètre de maille (a) (nm)	Degré de cristallinité (%)
Ca _{0,5} NaA	1,2203	95
Ca _{1,3} NaA	1,2194	104
Ca _{2,3} NaA	1,2247	87
Ca _{3,2} NaA	1,2239	75
Ca _{4,6} NaA	1,2214	62
Ca ₆ A	1,2186	55

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)					
Zéolithes	élongation asymétrique	élongation symétrique	D4R	T-O	Ouverture des pores
CaA (37)	1130* 1055* 998	742* 705* 665	542	460	376
Ca _{0,5} NaA	1100* 1000	742* 670	557	470	380
Ca _{1,3} NaA	1100* 1000	742* 670	560	470	378
Ca _{2,3} NaA	1100* 1000	745* 672	564	474	382
Ca _{3,2} NaA	1100* 1000	740* 672	560	468	380
Ca _{4,6} NaA	1100* 1000	742* 674	565	470	380
Ca ₆ A	1100* 1000	745* 672	560	468	384

* épaulement à très faible intensité
(D4R et T-O : vibrations dans le polyèdre de liaison et dans le tétraèdre TO₄).

TABLEAU VIII

Caractéristiques structurales des zéolithes CuNaA.

Zéolithes	Paramètre de maille (a) (nm)		Degré de				crystallinité (%)
NaA	1,2192						100
Cu _{0,3} NaA	1,2225						103
Cu _{1,1} NaA	1,2183						88
Cu ₆ NaA	—						4

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)									
Zéolithes	élongation asymétrique		élongation symétrique		D4R	T-O	Ouverture des pores	ion Nitrate libre	Nitrato- complexes
synth. A(37)	1090*	1050*	995	660	550	464	378		
NaA	1100*	1000		665	548	460	380		
Cu _{0,3} NaA	1100*	1000		670	555	471	382		
Cu _{1,1} NaA	1100*	1000		668	560	470	380		
Cu ₆ NaA	1100*	1000		670	516	440	380	815 1394	1420 - 1355 1052 - 775

*épaulement à très faible intensité

TABLEAU IX

Caractéristiques structurales des zéolithes CuCaNaA

Zéolithes	Paramètre de maille (a) (nm)		Degré de cristallinité (%)				
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	1,2198		97				
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	1,2226		95				
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	1,2223		89				
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	1,2187		58				
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	1,2179		102				
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	1,2201		110				
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	1,2214		97				
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	1,2205		95				
Cu _{0,5} Ca ₆ A	1,2187		97				

Fréquences de vibration (cm ⁻¹)							
Zéolithes	élongation asymétrique	élongation symétrique	D4R	T-O	Ouverture des pores	ion Nitrate libre	Nitrato complexes
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	1100* 1000	740* 668	557	475	378		
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	1100* 1000	742* 674	560	475	380		
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	1100* 1000	745* 670	562	472	380		
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	1100* 1000	750* 665	555	470	380	1390-820	1420-1355-1050
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	1100* 1000	— 670	560	475	382		
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	1100* 1000	— 670	562	468	380		
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	1100* 1000	740* 665	555	475	380		
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	1100* 1000	740* 672	558	470	380		
Cu _{0,5} Ca ₆ A	1100* 1000	742* 670	560	465	378		

* épaulement à très faible intensité

Le degré de cristallinité est ici apprécié par analyse des spectres X en utilisant la méthode de l'étalon interne. Le degré 100 est affecté à la zéolithe standardisée NaA, le degré zéro à un échantillon "amorphe". Pour l'ensemble des zéolithes le plan 332 est le plan d'origine des raies de diffraction dont les intensités sont comparées (38) (Tableaux VII, VIII et IX).

Dans le domaine infra-rouge, les tétraèdres "SiO₄", "AlO₄" et les enchaînements de ceux-ci ont des fréquences propres de vibration auxquelles correspondent des bandes d'absorption caractéristiques. Ces vibrations sont dites internes et externes, internes aux tétraèdres et externes lorsqu'elles sont attribuées au mode d'enchaînement des tétraèdres. Les

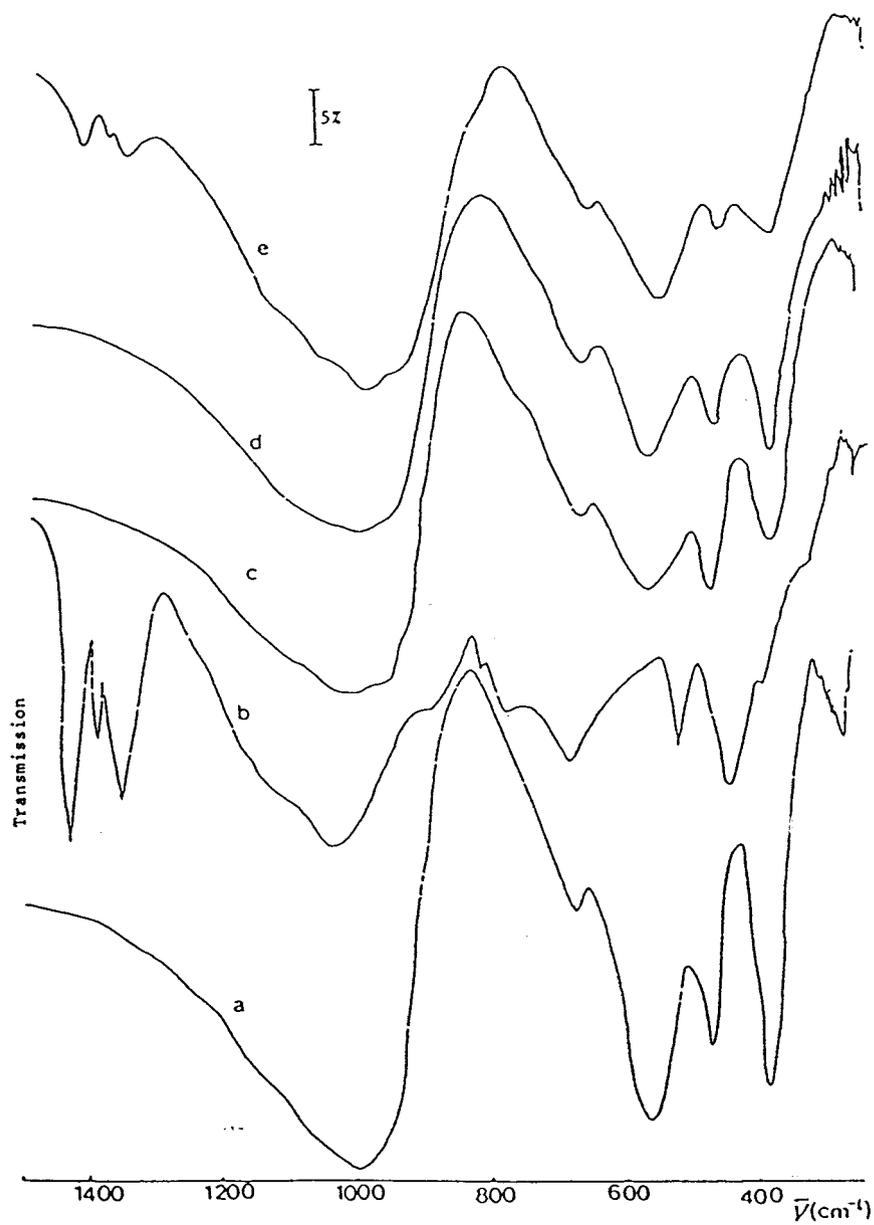


Figure 5 : spectres infra-rouge des zéolithes : NaA (a), Cu_6NaA (b) ; $\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$ (c), $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ (d) et $\text{Cu}_{2,2}\text{Ca}_{3,8}\text{NaA}$ (e).

fréquences propres, leurs évolutions sous l'influence des échanges, l'apparition d'autres bandes d'absorption permettent, d'une part, une identification et, d'autre part, une estimation des modifications structurales induites par les traitements (Figure 5 et Tableaux VII, VIII et IX). L'ensemble de ces tableaux et figures appelle les commentaires suivants.

La zéolithe standardisée NaA présente des caractéristiques comparables à celles déterminées par Broussard et Flanigen lors, respectivement, des études de diffraction X (35) et d'absorption infra-rouge (37) (Figures 3 et 6).

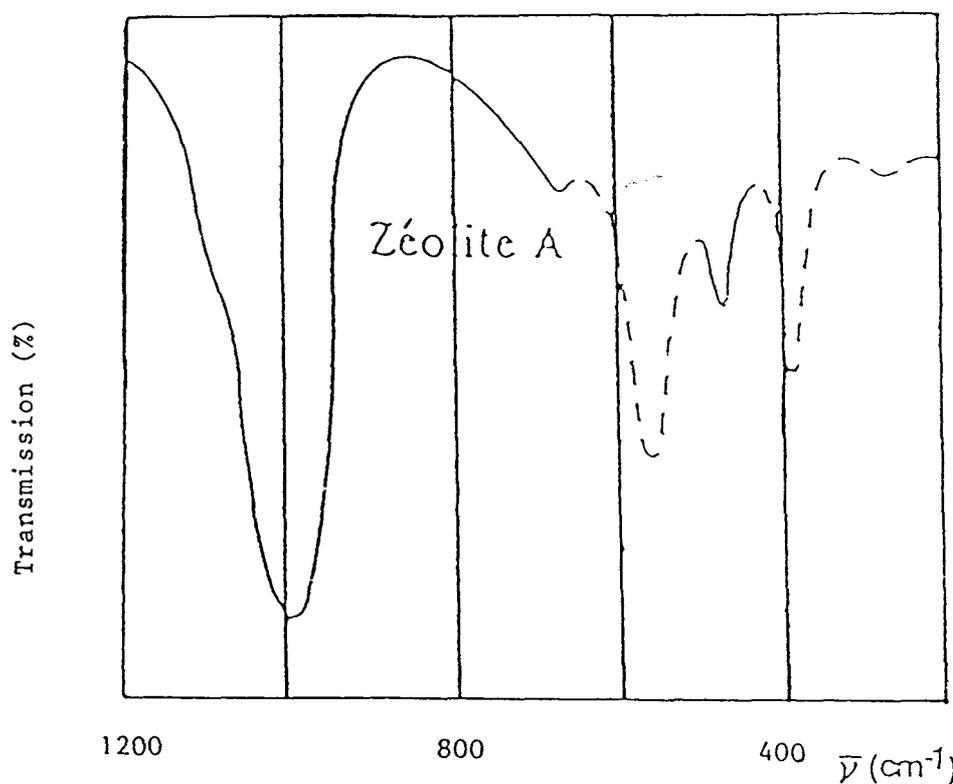


Figure 6 : Spectre infra-rouge de la zéolithe NaA proposé par Flanigen (37) (traits pleins: vibrations internes; tirets: vibrations externes).

L'échange sodium-calcium ne modifie pas le paramètre de maille a , par contre, le degré de cristallinité semble affecté, celui-ci diminuant consécutivement à l'échange (Tableau VII). Il convient de remarquer que la diminution d'intensité d'une raie de diffraction peut trouver son origine dans la diminution de cristallinité mais aussi dans les différences des facteurs d'absorption des atomes constitutifs de la maille (39). Dans le cas des zéolithes qui résultent de l'échange (Na^+ , Ca^{2+}), ce dernier facteur est à prendre en compte.

En effet, les échanges se révèlent sensiblement réversibles (Tableau X) dans les conditions expérimentales suivantes :

température : 60°C

masse de zéolithe : 2g

volume et molarité de la solution : 1 litre, 2 M NaCl

durée : 48 h.

TABLEAU X

Evolution des degrés de cristallinité des zéolithes CaNaA avec l'échange des Ca^{2+} par les Na^+ .

Zéolithes échangées	Ca _{0,5} NaA	Ca _{2,3} NaA	Ca ₆ A
pourcentage d'échange des Ca^{2+}	99,1	97,2	85
degré de cristallinité	initial	95	87
	final	98	105
			55
			88

Cette réversibilité dans l'échange et dans l'évolution de l'intensité relative de la raie de diffraction (degré de cristallinité apparent) semble indiquer que l'origine de la modification d'intensité est à trouver dans l'échange ionique et non dans une modification de cristallinité.

Dans le cas des composés qui résultent de l'échange ionique (Na^+ , Cu^{2+}), l'échantillon Cu_6NaA se distingue nettement. A ce niveau d'échange, le degré de cristallinité est très faible (il atteint la valeur 4 dans l'échelle définie) et des raies attribuables au nitrate basique de cuivre sont présentes (40). De profondes modifications du spectre infra-rouge par rapport à celui de NaA : diminution des intensités des bandes situées à 380 cm^{-1} et à 550 cm^{-1} (avec un déplacement à 516 cm^{-1} dans ce dernier cas) et détection de bandes à 1420, 1394, 1355, 1052, 815 et 775 cm^{-1} , sont observées. Tous ces phénomènes traduisent la modification de la charpente zéolithique et, selon Petranovic (41) l'inclusion dans le réseau d'ions nitrate et de "nitrate-complexes" correspondant à une interaction forte métal-/nitrate.

Des modifications de même nature sont observées lors de l'examen comparatif des échantillons CuCaNaA . A forte teneur en cuivre (cas de $\text{Cu}_{2,2}\text{Ca}_{3,8}\text{NaA}$), le degré de cristallinité est abaissé, le nitrate basique de cuivre identifié ainsi que des inclusions dans le réseau d'ions nitrate et de

"nitrate-complexes". Pour ces deux dernières séries CuNaA et CuCaNaA, des essais de réversibilité d'échange sont tentés dans le cas des échantillons Cu₆NaA et Cu_{2,2}Ca_{3,8}NaA avec une solution de chlorure de sodium. Ces essais se révèlent infructueux traduisant ainsi la modification de la charpente zéolithique et fournissant un argument en faveur d'une modification réelle du degré de cristallinité et non d'une modification liée à l'évolution de la nature et de la teneur en ions compensateurs de charge.

II - 3 - Influence de l'échange sur la teneur en eau et la stabilité thermique

- Teneur en eau :

L'analyse thermique est une des méthodes importantes parmi celles qui permettent de caractériser l'eau dans les zéolithes (42).

Dans ce travail les courbes d'analyse thermogravimétrique ATG et d'analyse thermique différentielle ATD sont enregistrées entre 25°C et 600°C avec une programmation d'accroissement de température de 3,5°C/mn. Les échantillons avant analyse sont tamisés (43) puis maintenus durant une semaine dans une enceinte, où la pression partielle de vapeur d'eau est contrôlée (présence d'une solution saturée de NH₄Cl). Les courbes d'ATG et d'ATD conservent la même allure indépendamment de la nature de la zéolithe (Figures 7 et 8).

L'exploitation des courbes ATG permet sans difficulté de définir le nombre total de molécules d'eau par unité cellulaire : nH₂O (tableaux XI et XII). Les résultats sont proches de ceux rapportés par différents auteurs pour des échantillons voisins ((44), (45)). Ils diffèrent cependant assez nettement de ceux rapportés dans les tableaux I, II, III et IV; les différences observées s'expliquent par le conditionnement des échantillons préalable aux analyses.

L'exploitation des courbes ATD (Tableau XIII) montre que l'échange ionique entraîne un déplacement du deuxième phénomène endothermique ainsi que du troisième phénomène endothermique vers les plus hautes températures. Des études similaires ont aussi mis en évidence une telle augmentation de la température des déshydratations de zéolithes A préalablement échangées par Ca²⁺ (46) et Sr²⁺ (47).

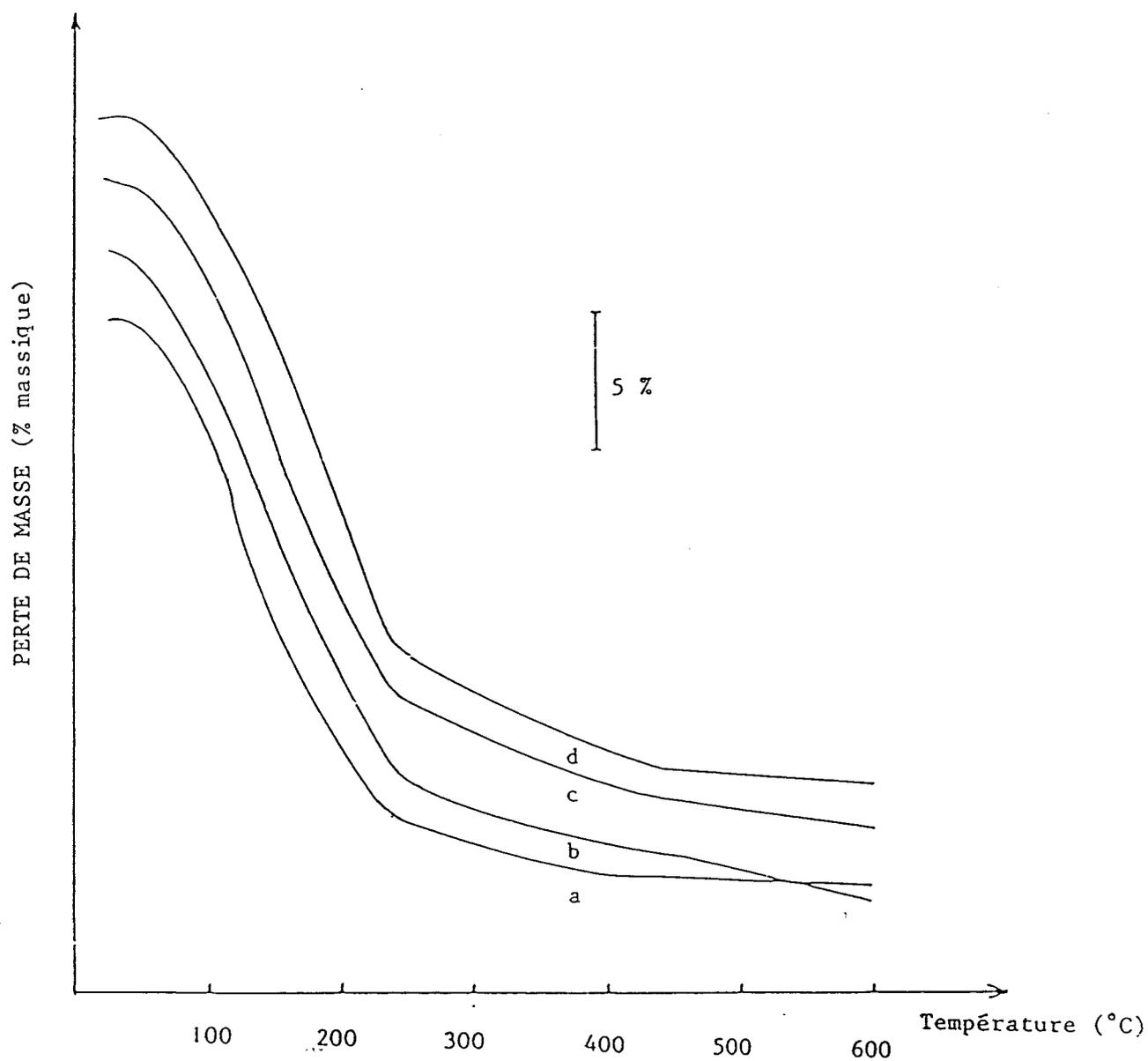


Figure 7 : déshydratation des zéolithes (analyses thermogravimétriques) : NaA (a), Cu_{1,1}NaA (b), Ca_{4,6}NaA (c) et Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA (d).

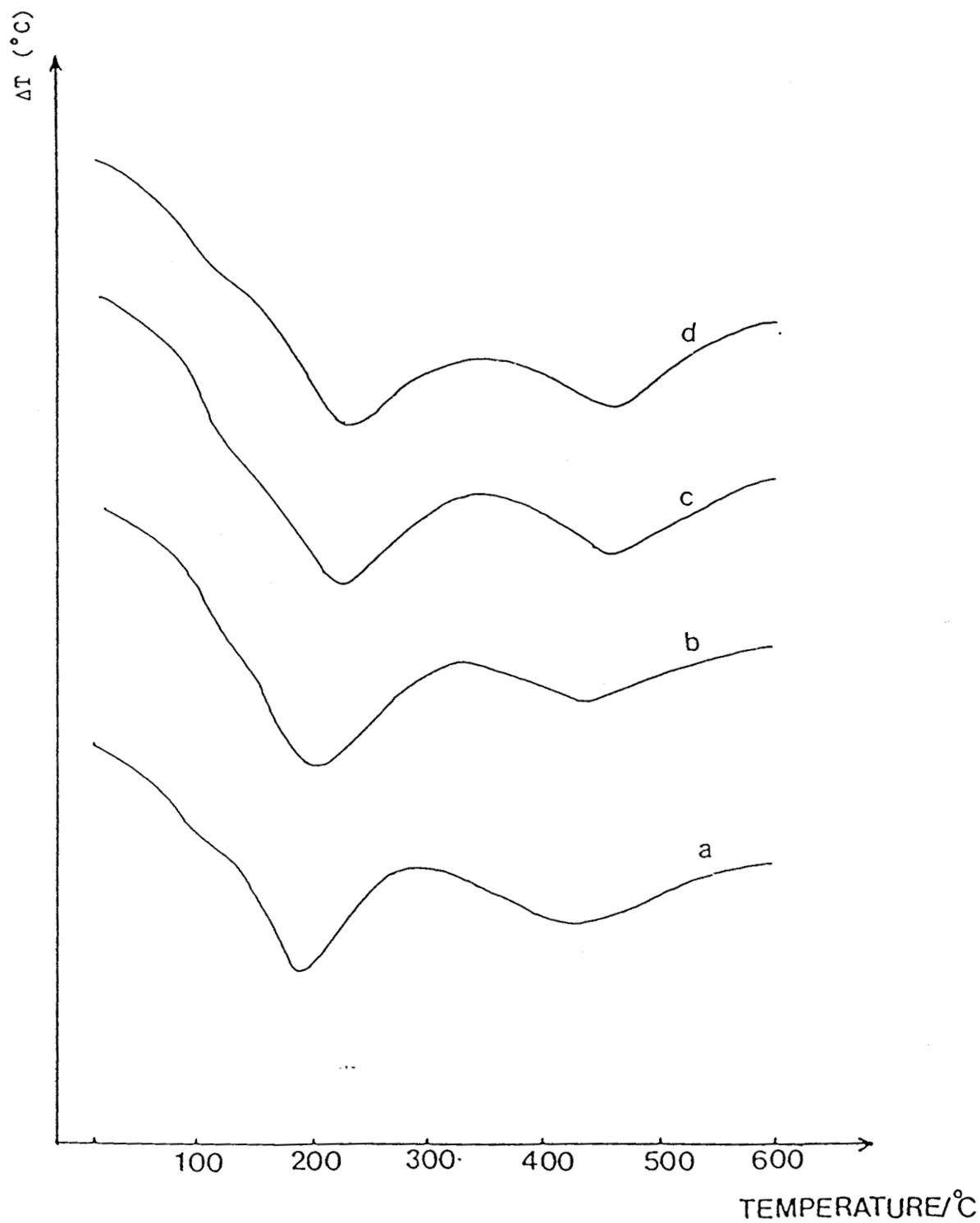


Figure 8 : déshydratation des zéolithes (analyses thermiques différentielles) :
NaA (a), $\text{Cu}_{1,1}\text{NaA}$ (b), $\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$ (c) et $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ (d).

TABLEAU XI
Teneur en eau des zéolithes NaA et CaNaA

Zéolithes	Perte de masse (% massique)	n_{H_2O}
NaA	21,9	26,4
Ca _{0,5} NaA	22,1	26,3
Ca _{1,3} NaA	22,3	27
Ca _{2,3} NaA	22,7	27,2
Ca _{3,2} NaA	23,2	27,8
Ca _{4,6} NaA	23,2	28
Ca ₆ A	24,1	29,4

TABLEAU XII
Teneur en eau des zéolithes CuNaA et CuCaNaA

Zéolithes	Perte de masse (% massique)	n_{H_2O}
Cu _{0,3} NaA	22	27,1
Cu _{1,1} NaA	23,9	28,7
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	22,3	27,5
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	22	27,2
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	22,6	27,4
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	22,7	27,5
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	23,4	28,4
Cu _{0,5} Ca ₆ NaA	23,8	28,8
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	24,5	30,2
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	24,6	30,1
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	27,2	34,3

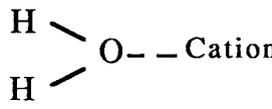
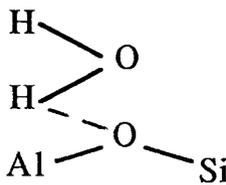
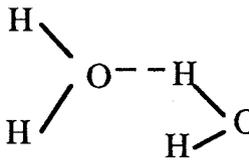
TABLEAU XIII

Phénomènes endothermiques observés

Zéolithes	Température (°C)		
NaA	114	190	430
Cu _{0,3} NaA	117	192	432
Cu _{1,1} NaA	115	204	443
Ca _{0,5} NaA	116	190	430
Ca _{1,3} NaA	120	205	440
Ca _{2,3} NaA	114	207	443
Ca _{3,2} NaA	115	210	455
Ca _{4,6} NaA	116	225	462
Ca ₆ A	120	230	470
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	120	195	435
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	118	205	446
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	115	218	452
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	118	223	462
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	118	230	464
Cu _{0,5} Ca ₆ A	115	230	470
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	120	225	465
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	114	230	470
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	118	227	468

TABLEAU XIV

Types d'eau dans une zéolithe A selon J.C. CARRU (48).

 <p>eau A</p>	 <p>eau B</p>	 <p>eau C</p>
eau liée		eau libre

Par contre, différencier les types d'eau est délicat : une classification relativement grossière distingue trois principaux types d'eau en négligeant les combinaisons (48). (Tableau XIV).

Dyer et Wilson (47) se sont livrés à une étude approfondie du problème de l'eau dans une zéolithe NaA. Ils ont combiné les données des analyses thermiques avec celles des analyses structurales par diffraction X sur monocristaux. Selon ces auteurs, le premier pic ATD ($T = 122^{\circ}\text{C}$) associé à un changement de pente de la courbe ATG correspond au départ de 10 molécules d'eau liées entre elles. Entre 122°C et 162°C (température du 2e changement de pente de la courbe ATG), 8 molécules d'eau sont libérées. Au deuxième pic ATD correspond la perte de 6 molécules d'eau ; les quatre dernières molécules d'eau quittant le réseau dans le grand intervalle de température représenté par la dernière perte de masse et le troisième pic endothermique de l'ATD.

En acceptant le schéma de Dyer et Wilson il est possible de déterminer le nombre de molécules d'eau libérées dans les différents intervalles de température (Tableaux XV et XVI).

TABLEAU XV

Classification des types d'eau selon Dyer et Wilson :
étude semi-quantitative des zéolithes NaA et CaNaA.

Zéolithes	nH ₂ O Fonction des gammes de températures		
	25°C —> 120°C	120°C —> 240°C	240°C —> 600°C
NaA	11	13	3
Ca _{0,5} NaA	10	12	4
Ca _{1,3} NaA	10	12	5
Ca _{2,3} NaA	8	14	5
Ca _{3,2} NaA	7	15	6
Ca _{4,6} NaA	7	15	6
Ca ₆ A	6	17	7

TABLEAU XVI

Classification des types d'eau selon Dyer et Wilson :
étude semi-quantitative des zéolithes CuNaA et CuCaNaA.

Zéolithes	nH ₂ O fonction des gammes de températures		
	25°C —> 120°C	120°C —> 240°C	240°C —> 600°C
Cu _{0,3} NaA	9	14	4
Cu _{1,1} NaA	9	15	5
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	10	14	4
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	10	13	4
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	9	14	6
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	8	15	5
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	7	15	6
Cu _{0,5} Ca ₆ A	7	14	7
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	8	16	6
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	7	17	6
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	8	19	7

L'augmentation de la teneur en calcium et en cuivre entraîne une diminution du nombre de molécules d'eau "libre".

L'introduction du calcium et du cuivre retarde la libération des deux espèces eau "liée". L'interprétation du phénomène tient à la nature des interactions entre les cations Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} et l'eau. L'énergie d'hydratation dans la zéolithe de ces deux derniers cations étant supérieure à celle de Na^+ (45) (49) (50).

- Stabilité thermique :

Dans le domaine 600 - 1100°C, les courbes ATD présentent 2 pics exothermiques (Figure 9). Ces pics sont présents quelle que soit la zéolithe étudiée. Le premier des pics a son lieu qui évolue avec la teneur en Ca^{2+} et Cu^{2+} dans la zéolithe (Figure 10) ; il est attribué dans la littérature à une amorphisation, alors que le second correspond à une recristallisation (51). Pour préciser la nature des transitions, des traitements thermiques sont réalisés en isotherme (30 mn) dans cette gamme de température et suivis d'analyses X et I.R. des échantillons trempés à la température ambiante.

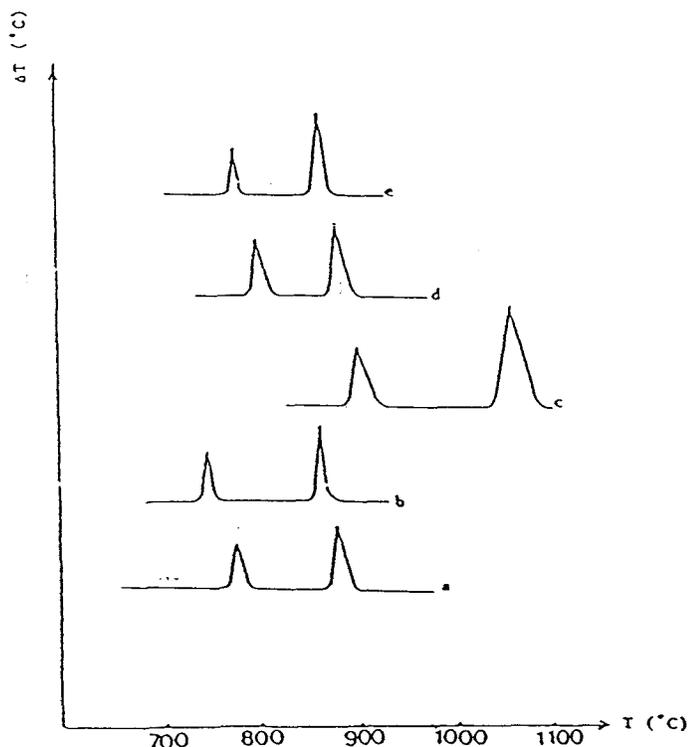


Figure 9 : Stabilité thermique des zéolithes :

(Analyse thermique différentielle) :

NaA (a), $\text{Cu}_{1,1}\text{NaA}$ (b), Ca_6A (c), $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ (d)
et $\text{Cu}_{2,2}\text{Ca}_{3,8}\text{NaA}$ (e).

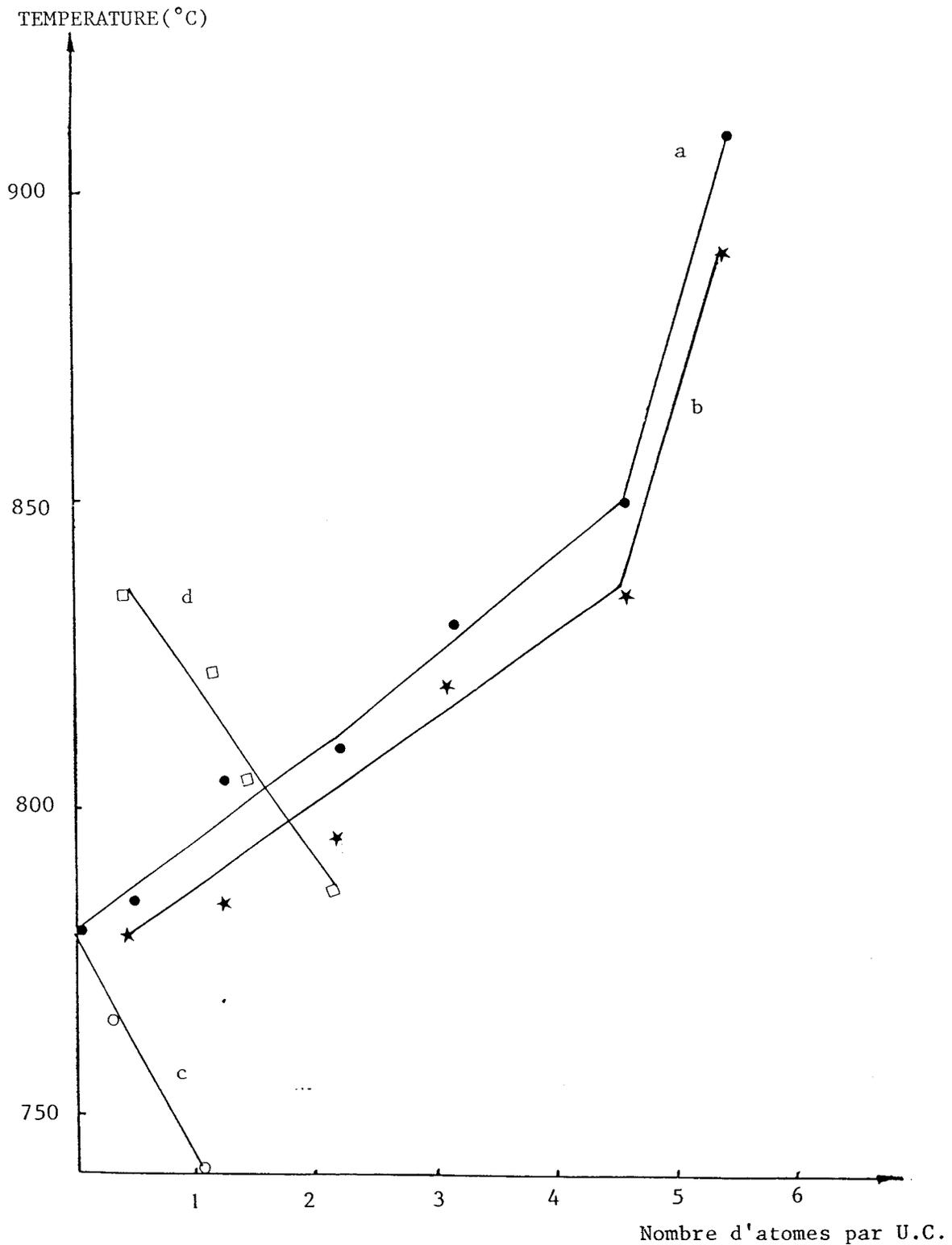
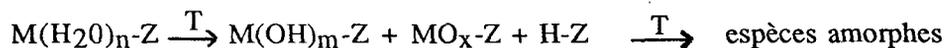


Figure 10 : évolution de la température du premier phénomène exothermique des séries : CaNaA (a) et CuCaNaA (b) fonction de l'échange par Ca ; CuNaA (c) et CuCaNaA (d) fonction de l'échange par Cu.

Les spectres I.R. permettent uniquement de constater qu'avec l'augmentation de température, les absorptions dont les nombres d'onde sont situés aux environs de 670 cm^{-1} et 470 cm^{-1} , attribuées aux vibrations du groupement "SiO₄", se déplacent respectivement vers 710 cm^{-1} et 440 cm^{-1} alors que leurs intensités augmentent. Parallèlement, les intensités des absorptions (environ 565 cm^{-1} et 380 cm^{-1}) attribuées respectivement à la vibration de la chaîne Si-O-Al et à celle liée à l'ouverture des pores, diminuent avec la température du traitement (Figures 11 et 12).

Le Tableau XVII présente l'évolution du degré de cristallinité déduit de l'analyse X en fonction de la température de traitement, le degré 100 étant arbitrairement attribué à l'échantillon initial. L'introduction de calcium retarde donc la destruction de la structure zéolithique ; ce résultat est en accord avec les travaux publiés par différents auteurs (52) (53). Alors que l'introduction de cuivre rend plus aisée la destruction. Il faut noter que dans tous les cas le degré de cristallinité ne passe pas brutalement à la valeur nulle. Ce phénomène s'interprète aisément si l'on admet le schéma proposé (54) :



(T : traitement thermique).

Les zéolithes formées intermédiairement dont les stabilités sont différentes (55) (56) concourent au maintien d'un certain degré de cristallinité dans une large plage de température.

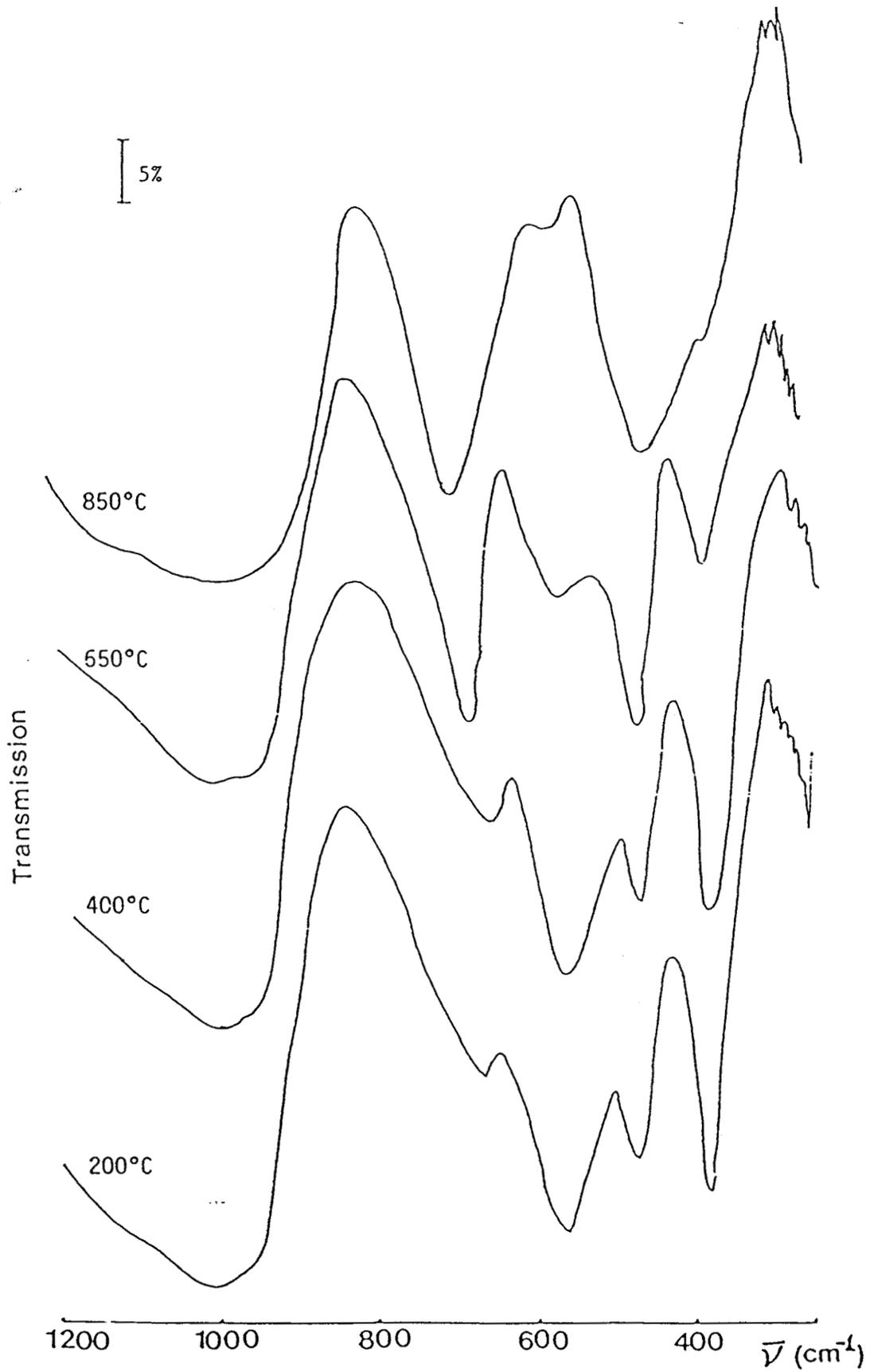


Figure 11 : spectres infra-rouge de la zéolithe NaA fonction du traitement thermique.

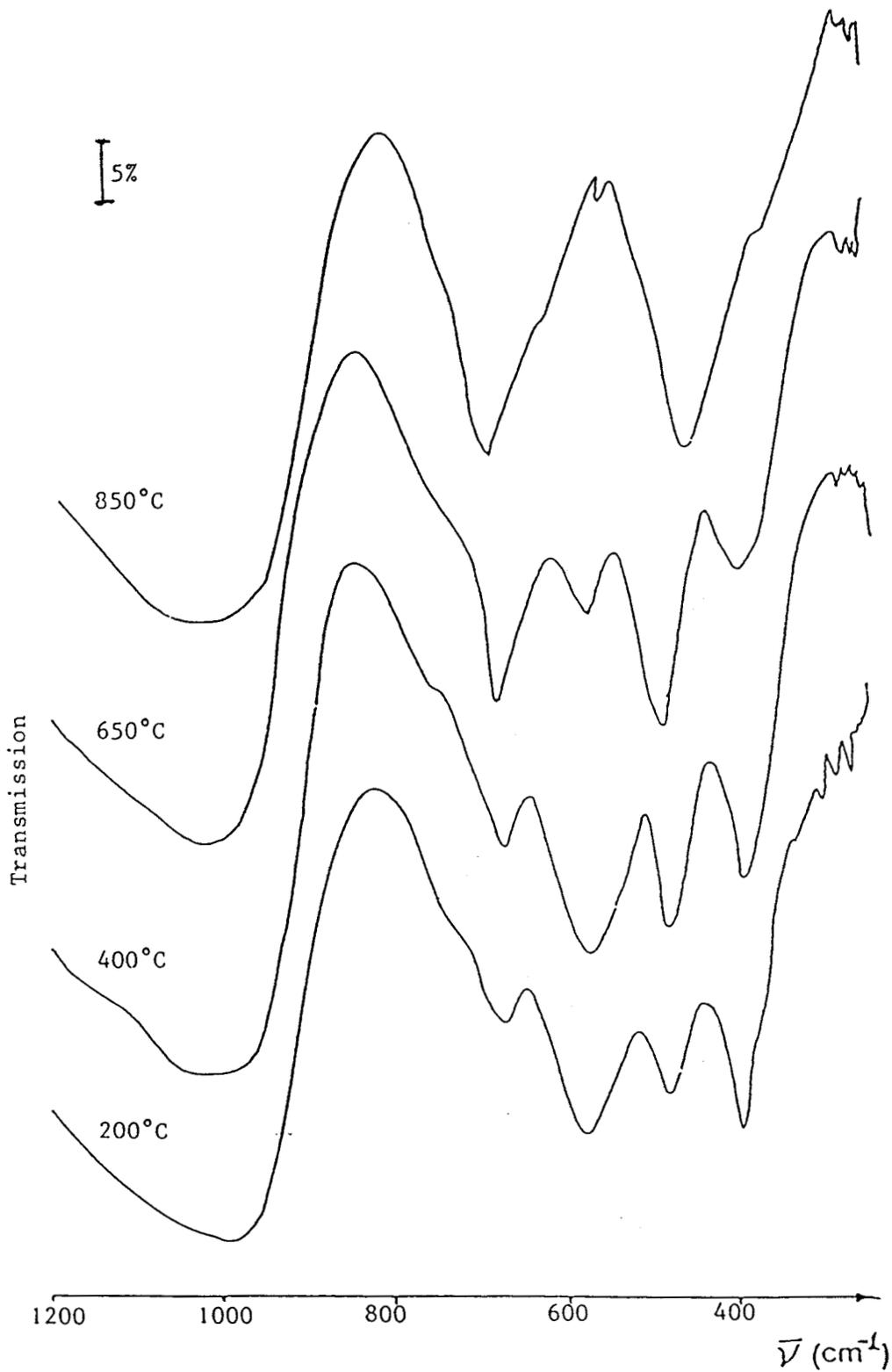


Figure 12 : spectres infra-rouge de la zéolithe $\text{Cu}_{1.5}\text{Ca}_{4.2}\text{NaA}$ fonction du traitement thermique.

TABLEAU XVII

Evolution du degré de cristallinité des zéolites :

NaA, CuNaA, CaNaA et CuCaNaA,

fonction de la température.

T°C	25	100	200	300	400	600	750	850	880	970
NaA	100	103	108	97	110	97	46	7		
Cu _{0,3} NaA	100			98	100	108	42	2		
Cu _{1,1} NaA	100	94	96	107	92	84	12	0		
Ca _{2,3} NaA	100		95		107	104	82		21	
Ca ₆ A	100				96	95	87			0
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	100			105	102	96	76	20		
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	100		103	95	94	90	42	3		
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	100	102	110	89	97	92	14	0		
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	100	110	99	109	94	86	6	0		

II - 4 - Localisation du cuivre dans les zéolites

Dans l'étude des zéolites échangées par les cations de transition la résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) est une des techniques les plus utilisées. Elle permet ici la localisation du cation Cu^{2+} dans les zéolites CuNaA et CuCaNaA. Ces zéolites sont étudiées à divers degrés d'hydratation. Ces degrés ne sont pas chiffrés avec précision ; ils correspondent simplement à des traitements sous vide (7×10^{-2} Pa) à diverses températures (25°C, 50°C, 100°C, 200°C, 400°C).

Quatre types de signaux sont détectés lors des analyses :

A	g//	2,348	g \perp	2,063	A//	$1,5 \times 10^{-2}$ T
B	g//	1,99	g \perp	2,29	A//	$0,92 \times 10^{-2}$ T
C	g//	2,38	g \perp	2,063	A//	$1,22 \times 10^{-2}$ T
D	gisotrope 2,15 (largeur pic à pic : $1,20 \times 10^{-2}$ T).					

Le tableau XVIII précise les conditions d'observation de ces signaux, alors que les figures (13), (14) et (15) représentent les évolutions typiques des spectres en fonction des paramètres : température et teneur en cuivre.

TABLEAU XVIII

Signaux observés lors de l'étude R.P.E. des zéolithes CuNaA et CuCaNaA, fonction de leurs degrés d'hydratation

Zéolithes	Température du traitement					
	25*	25°C	50°C	100°C	200°C	400°C**
Cu _{0,3} NaA	A	A, B	A, B	A, C	A, C	C
Cu _{0,5} Ca _{0,5} NaA	A	A, B	A, B	A, C	C	C
Cu _{0,5} Ca _{1,3} NaA	A	A, B	A, B, C	A, C, D	C, D	C, D
Cu _{0,5} Ca _{2,3} NaA	A	A, B	A, B, C	C, D	C, D	C, D
Cu _{0,5} Ca _{3,1} NaA	A	A, B	B, C	C, D	C, D	C, D
Cu _{0,5} Ca _{4,6} NaA	A	A, B	B, C	C, D	C, D	C, D
Cu _{0,5} Ca ₆ A	A	A, B	B, C	C, D	C, D	C, D
Cu _{1,2} Ca _{4,4} NaA	A	A, B	B, C	C, D	C, D	C, D
Cu _{1,5} Ca _{4,2} NaA	A, B	A, B	B, C	C, D	C, D	C, D
Cu _{2,2} Ca _{3,8} NaA	A, B	A, B	B, C	C, D	C, D	C, D

* échantillon standardisé dans les conditions II - 3.

** échantillon étudié après une réoxydation (400°C sous O₂ consécutive à la déshydratation) puis remise sous vide.

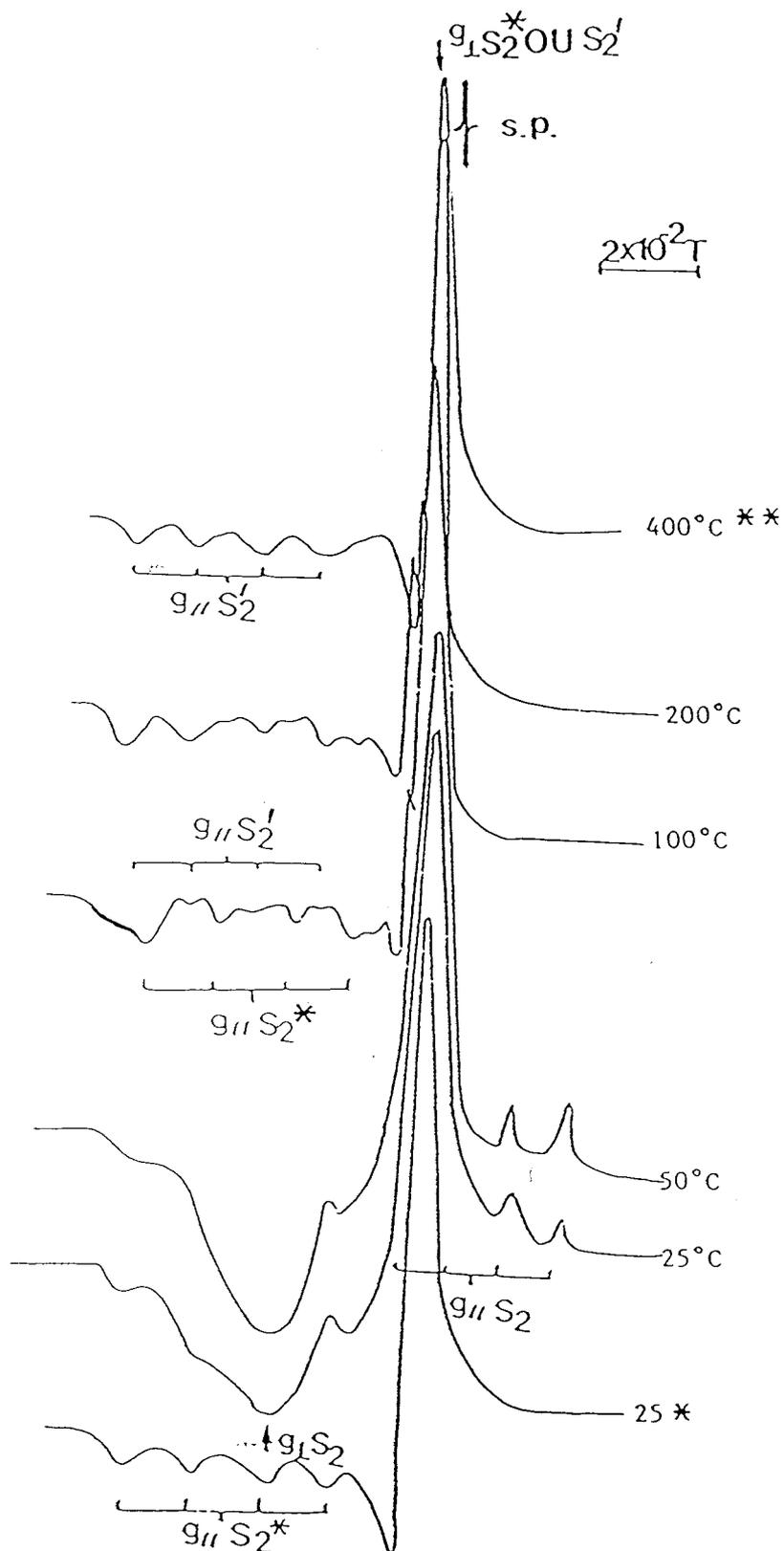


Figure 13 : spectres R.P.E. de $\text{Cu}_{0.3}\text{NaA}$ fonction de la température de déshydratation (analyse à -196°C).

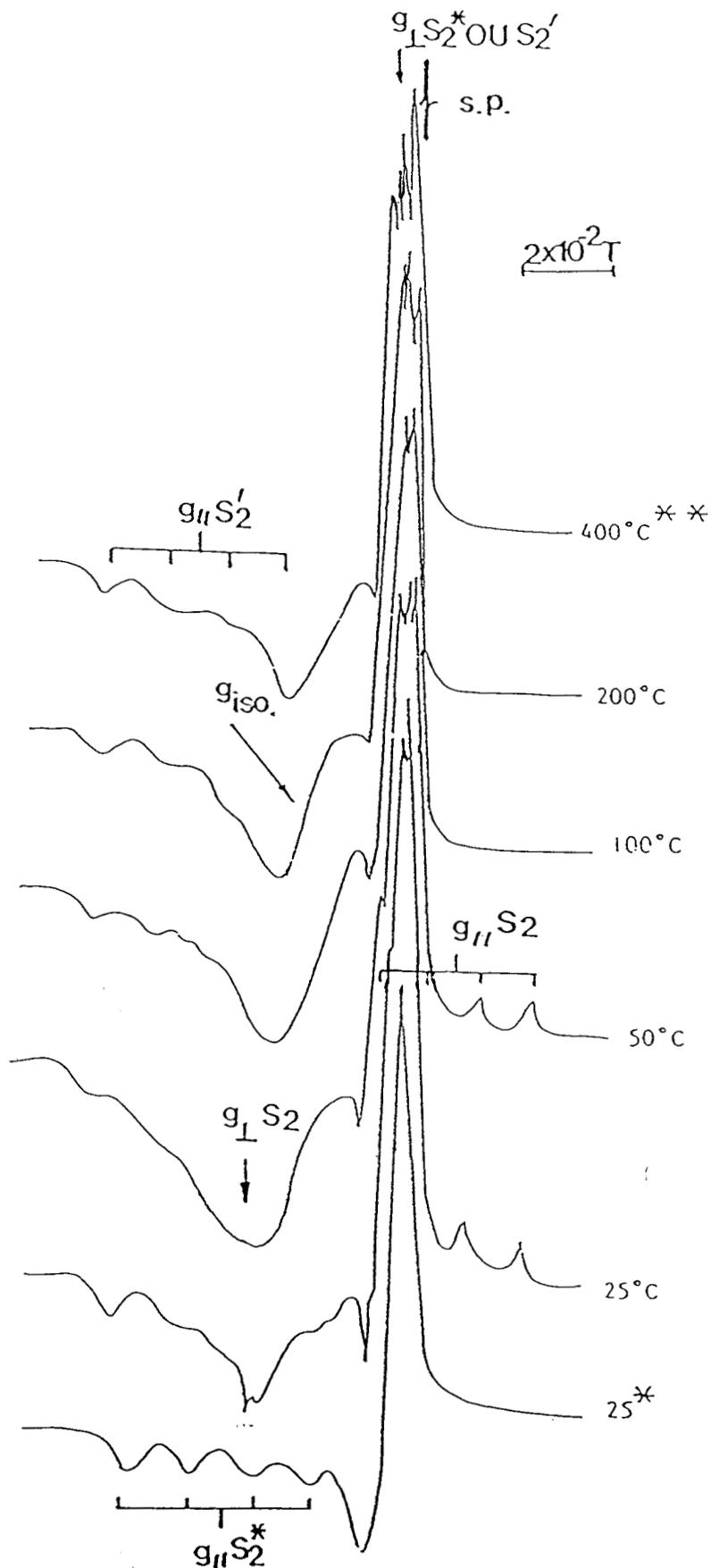


Figure 14 : spectres R.P.E. de $Cu_{0,5}Ca_{3,1}NaA$ fonction de la température de déshydratation (analyse à $-196^{\circ}C$).

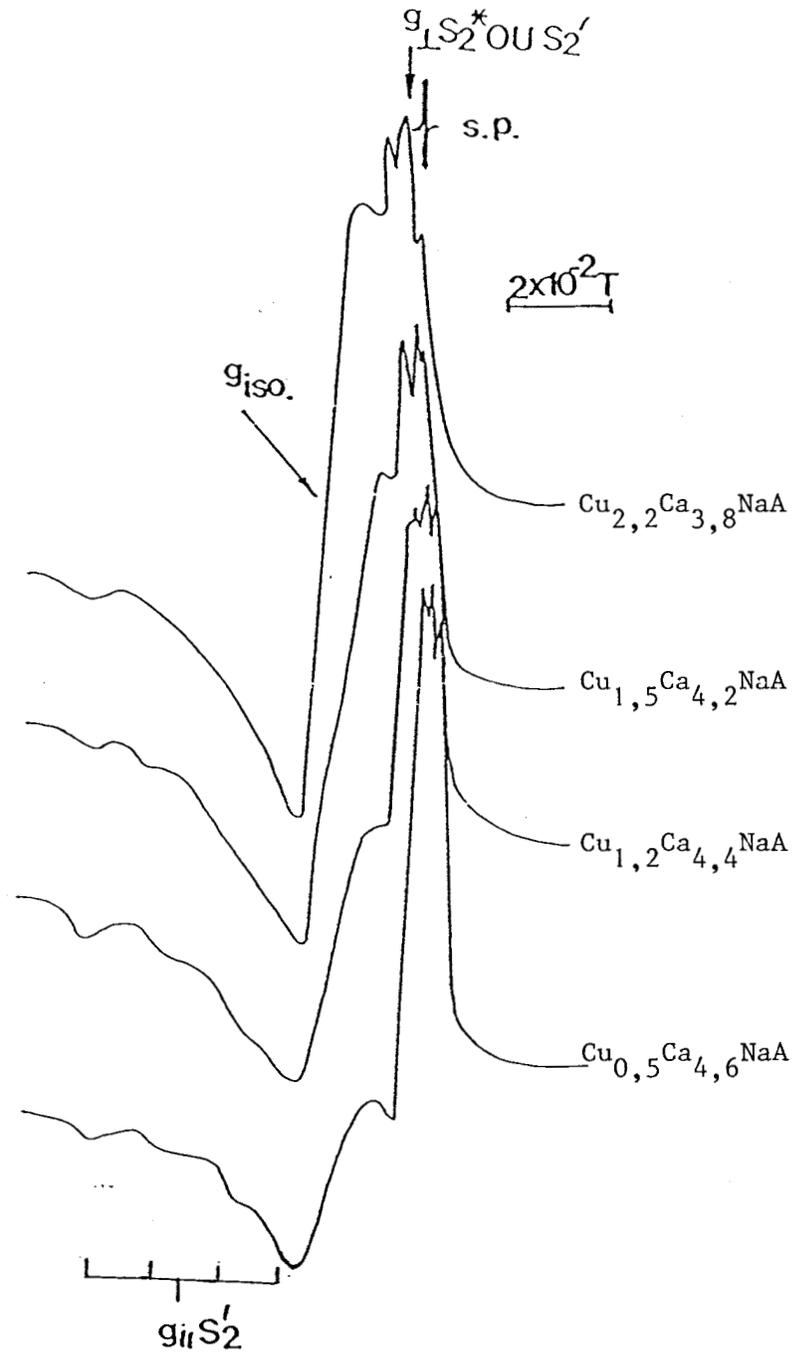


Figure 15 : spectres R.P.E. de diverses zéolithes traitées à 200°C sous vide (analyse à - 196°C).

Il convient de remarquer que l'observation des signaux du cuivre à 400°C n'est possible qu'après une séquence de traitements oxydation-vide. En effet, la déshydratation dans ces conditions entraîne une diminution importante du signal due au phénomène d'auto-réduction (57).

L'interprétation des phénomènes repose sur la connaissance de la structure de la zéolithe A et plus précisément sur celle des sites susceptibles d'être occupés par les cations compensateurs de charge (Figure 16). Les déterminations des structures cristallines par diffraction des rayons X ont montré les résultats suivants.

Dans une zéolithe NaA totalement hydratée, 8Na^+ occupent les sites S_2^* et 4Na^+ les sites S_5 (59). Consécutivement à la déshydratation, 8Na^+ demeurent en S_2^* , 1Na^+ passe en S_3^* (site proche de S_3 déplacé vers la grande cavité) et 3Na^+ passent en S_5^* (site proche de S_5) (60). Dans une zéolithe A déshydratée contenant du calcium, les travaux antérieurs ont généralement permis de localiser 5Ca^{2+} en S_2 (ou au voisinage immédiat) et le sixième Ca^{2+} en S_5 (selon Ogaw (61) et Steff (62)) ou en S_2^* (selon Kwang (63) et Pluth (64)).

Les expériences de diffraction X semblent toutefois moins performantes que la spectrométrie R.P.E. lorsqu'il s'agit de localiser le cuivre. Les remarquables travaux de Kevan et collaborateurs (58), (65), (66), (67) ont permis par usage des spectrométries R.P.E. et E.S.E. (écho de spin électronique) la localisation des ions Cu^{2+} dans des zéolithes A (telles K-A et Na-A). Les signaux observés dans la présente étude concernent le Cu^{2+} dans des zéolithes différentes (CuCaNaA). Selon ces auteurs :

- le signal A est attribué à l'ion Cu^{2+} coordonné à 3 molécules d'eau et localisé en S_2^* (Cu^{2+} , S_2^*)
- le signal B est attribué à l'ion Cu^{2+} lié à 2 molécules d'eau et localisé en S_2 (Cu^{2+} , S_2)
- le signal C est attribué à l'ion Cu^{2+} non coordonné avec l'eau et localisé en S_2' (Cu^{2+} , S_2').

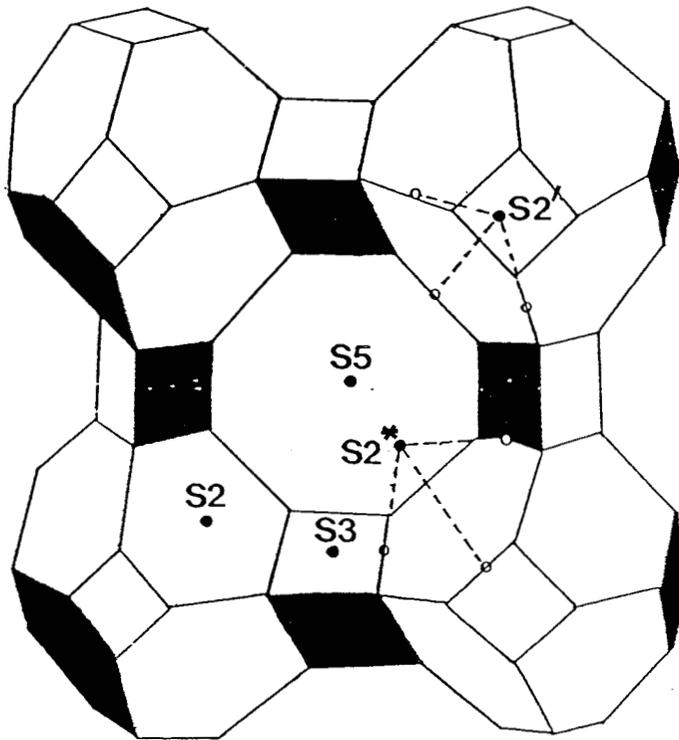
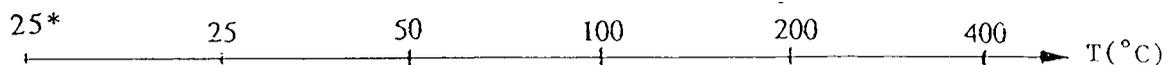
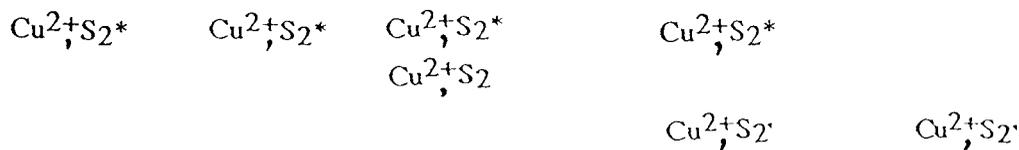


Figure 16 : structure cristalline de la zéolithe A montrant les positions possibles du cation Cu^{2+} (terminologie de M.W. ANDERSON et L. KEVAN (58)). Le site S₂ est au centre de la face à 6 côtés, les sites S₂' et S₂* étant déplacés respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la cage sodalite.

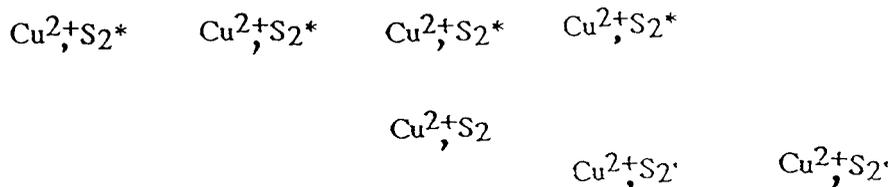
Le déplacement du cuivre dans les différentes zéolithes sous l'influence de la déshydratation se schématise donc selon :



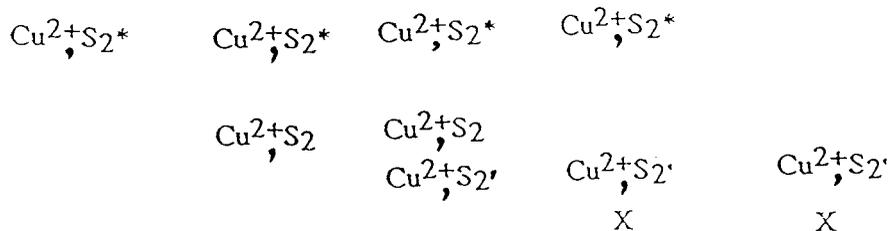
Cas de Cu_{0,3}NaA :



Cas de Cu_{0,5}Ca_{0,5}NaA :



Cas de Cu_{0,5}Ca_{1,3}NaA :



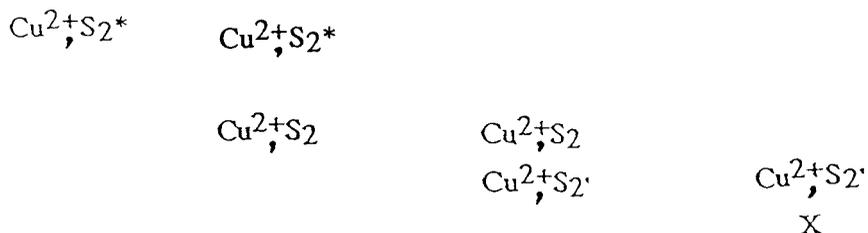
Cas de Cu_{0,5}Ca_{2,3}NaA :

Cu_{0,5}Ca_{3,1}NaA :

Cu_{0,5}Ca_{4,6}NaA :

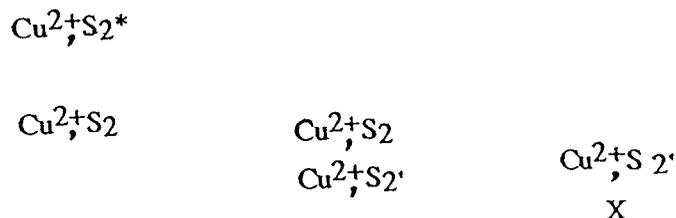
Cu_{0,5}Ca_{6A} :

Cu_{1,2}Ca_{4,4}NaA :



Cas de Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA et

Cu_{2,2}Ca_{3,8}NaA :



Le symbole X est affecté au signal D non pris en considération par Kevan.

Ces schémas illustrent les faits suivants :

- détection d'ions Cu^{2+} , S_2^* dans tous les échantillons étudiés lorsque l'état d'hydratation est élevé. L'influence de l'échange ionique n'est, à ce stade, marquée que pour les composés les plus riches en cuivre et en calcium pour lesquels coexistent avec les Cu^{2+} , S_2^* des Cu^{2+} , S_2 .
- formation logique d'espèces à degré de coordination plus faible en eau lors de l'avancement de la déshydratation.
- détection d'une entité X dans les zéolithes contenant les ions compensateurs de charge : Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} lorsque le degré de déshydratation est élevé.

Trois hypothèses peuvent expliquer le signal auquel X est associée :

- présence d'une impureté Fe^{3+} en site échangeable (68). Bien que non détectable par analyse chimique des traces de l'élément fer ne peuvent être totalement exclues. Un très faible signal R.P.E. à $g=4,3$ peut en effet être observé pour l'ensemble des échantillons NaA, CaNaA et CuCaNaA hydratés. Ce signal isotrope se trouve associé à la présence d'ions Fe^{3+} dans la charpente (69). Admettre cette hypothèse revient à considérer que la déshydratation conduit à une destruction partielle de la charpente. En effet cette étape est nécessaire pour permettre aux cations Fe^{3+} de passer en site échangeable. Le signal D n'est jamais observé lors de la déshydratation de NaA ou de CaNaA, il semble donc que cette première hypothèse soit réfutable.
- formation de paires $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$. Cette hypothèse semble peu probable, ces paires n'étant caractérisées que dans des matériaux à une relativement forte teneur en cuivre (70), (71).
- formation d'une entité constituée de deux ions Cu^{2+} liés par une espèce du type : OH^- , O_2^- ou H_2O (72).

Cette entité, selon H. S. Lee et K. Seff (73) qui ont réalisé une étude structurale par diffraction des rayons X sur des monocristaux de zéolithe A, est située dans la grande cavité sur un axe de symétrie d'ordre 2 devant les faces à 4 côtés de la zéolithe. Lors d'études de la déshydratation des zéolithes Y contenant du cuivre, Conesa et Soria (72), (74) détectent une entité de ce type dont la présence est favorisée par des teneurs en cuivre élevées, mais aussi par la présence de cations Ce^{3+} au pouvoir polarisant susceptibles de dissocier les molécules d'eau coordonnées créant ainsi des groupements OH^- qui favorisent la formation de pontages.

Dans le cas présent cette troisième hypothèse semble la plus probable, un rôle proche de celui du cérium étant attribuable au calcium (75).

CHAPITRE III

HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DU DIOXYDE DE CARBONE

III - 1 - Introduction

L'utilisation des zéolithes en catalyse hétérogène est liée essentiellement au caractère acide de ces matériaux et à la présence en leur sein de cations compensateurs de charge. Dans le cas des réactions catalytiques "d'hydrogénation - déshydrogénation", les précurseurs de catalyse sont souvent les métaux de transition introduits dans le réseau (76). Ce type de catalyseur peut donner une activité plus élevée que celle observée lorsque le métal de transition est dispersé sur un support traditionnel.

L'objectif de ce chapitre est d'améliorer la connaissance des phénomènes catalytiques qui interviennent lors de la réaction d'hydrogénation du CO₂ sur des catalyseurs CuCaNaA. Les travaux de P. Thomas (25) sont ainsi poursuivis en ce qui concerne l'influence des paramètres : composition, temps de contact, durée de réaction, température, et enrichis par l'étude de la localisation, du déplacement et des phénomènes "Red-Ox" du cuivre.

III - 2 - Méthodes d'étude

Pour atteindre l'objectif défini deux réacteurs I et II sont utilisés.

Le réacteur I du type dynamique parfaitement agité (1800 tours/mn) permet l'acquisition des grandeurs catalytiques. Le catalyseur utilisé dans ce réacteur se présente sous forme de pastilles de 6 mm de diamètre et de grande hauteur constituées à 98 % de zéolithe et à 2 % (% massique) de graphite utilisé comme liant.

Le réacteur II réalisé en quartz Suprasil permet l'analyse spécifique du Cu²⁺ par R.P.E.. Il possède une géométrie dérivant de celle décrite par Delmon et co-auteurs (77). Le catalyseur utilisé dans ce réacteur se présente sous forme pulvérente.

Les modifications des solides consécutives aux étapes du protocole opératoire sont caractérisées par les analyses spectroscopiques X, I.R., U.V.-visible et R.P.E..

III - 3 - Etude comparée des catalyseurs CuCaNaA

Quatre des zéolithes préalablement obtenues par échange :

$\text{Cu}_{0,5}\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$; $\text{Cu}_{1,2}\text{Ca}_{4,4}\text{NaA}$; $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ et $\text{Cu}_{2,2}\text{Ca}_{3,8}\text{NaA}$ sont testées selon le protocole défini dans le Tableau XIX.

TABLEAU XIX

Protocole opératoire : réacteur I

Etapes	Température (°C)	Pression absolue (Pa)	Temps de * contact (s)	Durée (h)
Traitement sous N_2	200	$6 \cdot 10^5$	0,24	2
Activation sous N_2/H_2 ($\text{PN}_2/\text{PH}_2 = 98/2$)	200	$2 \cdot 10^5$	0,24	4
Réaction Catalytique ($\text{PCO}_2/\text{PH}_2 = 1/3$)	200 - 290	$21 \cdot 10^5$	0,18 - 4,1	0 - 50
Traitement sous N_2	25	$2 \cdot 10^5$	0,24	5 - 6

* Temps de contact calculé selon $t = m \rho^{-1} V^{-1}$
(m : masse du solide, ρ : masse volumique du solide, V débit volumique mesuré dans les conditions de sortie du réacteur).

Les Tableaux XX, XXI, XXII et XXIII rassemblent les résultats obtenus en régime stationnaire. Avant l'établissement de ce régime, il est systématiquement observé, en fonction du temps, une diminution des activités spécifiques en CO, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et hydrocarbures et une augmentation des activités spécifiques en méthanol et diméthyl éther (Figures 17 et 18).

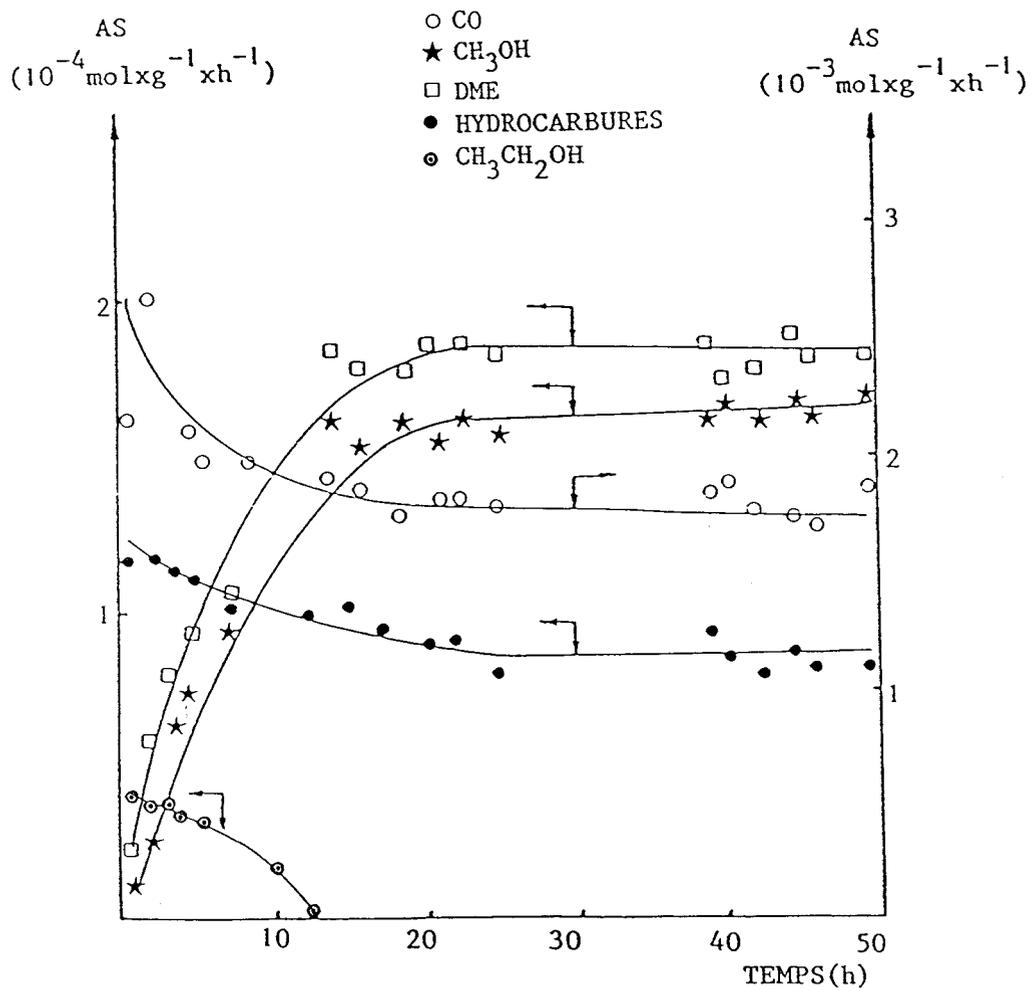


Figure 17 : évolution des activités spécifiques lors de l'établissement du régime stationnaire. Cas de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ ($P = 21 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 260^\circ\text{C}$; $\tau = 0,23 \text{ s}$).

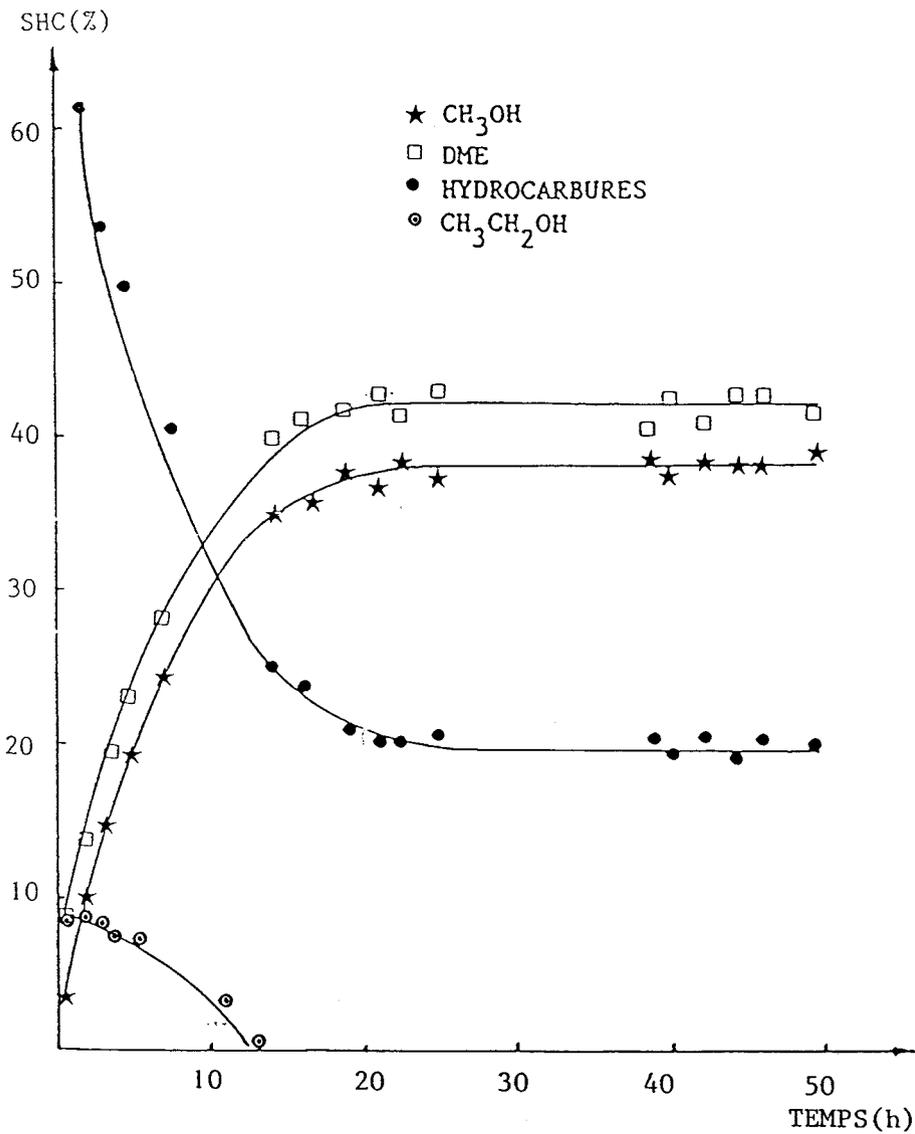


Figure 18 : évolution des sélectivités hors CO lors de l'établissement du régime stationnaire. Cas de Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA (P = 21 x 10⁵ Pa ; T = 260°C ; τ = 0,23 s).

TABLEAU XX

Performances catalytiques de la zéolithe $\text{Cu}_{0,5}\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$,
fonction de la température.

T(°C)	200	230	260	290
τ (s)	0,25	0,25	0,26	0,27
TTG x 10^{-2}	1,02	1,15	1,29	1,39
ASG $10^{-3}\text{xmolx g}^{-1}\text{xh}^{-1}$	1,09	1,19	1,38	1,51
SG(CO) %	97,8	96,9	94,1	96,1
SG(CH ₃ OH) %	0,7	1,8	1,9	0,6
SG(DME) %	0,1	0,5	1,4	1,7
SG(CH ₄) %	0,6	0,8	0,1	0,1
Sélectivité hors CO (%)				
CH ₃ OH	29,8	57,5	15,5	40,8
DME	5,4	16,8	31,1	16,6
CH ₄	27,7	25,7	23,4	43,6
C ₂ H ₆	37,1	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-

TABLEAU XXI

Performances catalytiques de la zéolithe $\text{Cu}_{1,2}\text{Ca}_{4,4}\text{NaA}$,
fonction de la température.

T (°C)	200	230	260	290
τ (s)	0,21	0,19	0,23	0,21
TTG x 10^{-2}	1,15	1,23	1,84	1,74
ASG $10^{-3}\text{xmolxg}^{-1}\text{xh}^{-1}$	1,52	1,62	2,43	2,30
SG(CO)%	94,9	93,1	92,9	93,0
SG(CH ₃ OH)%	1,9	3,2	2,9	2,2
SG(DME) %	1,1	2,4	1,5	1,1
SG(CH ₄) %	1,3	1,3	2,3	3,7
Sélectivité hors CO (%)				
CH ₃ OH	37,7	45,9	40,8	31,9
DME	21,6	35,1	20,8	15,3
CH ₄	25,0	19,0	31,9	52,8
C ₂ H ₆	15,7	-	6,5	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-

TABLEAU XXII

Performances catalytiques de la zéolithe $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$,
fonction de la température.

T (°C)	200	230	260	290
τ (s)	0,20	0,23	0,23	0,21
TTG x 10^{-2}	1,22	1,43	2,18	2,61
ASG $10^{-3}\text{xmolxg}^{-1}\text{xh}^{-1}$	1,57	1,64	2,46	2,96
SG(CO) %	91,9	82	84,8	89,2
SG(CH ₃ OH) %	3,4	7,8	6,3	4,3
SG(DME) %	2,7	8,8	5,8	1,5
SG(CH ₄) %	1,3	1,5	3,1	4
Sélectivité hors CO (%)				
CH ₃ OH	41,7	42,9	41,2	41,8
DME	32,7	48,6	38,1	14,7
CH ₄	5,4	8,5	20,7	37,6
C ₂ H ₆	10,2	-	-	3,8
C ₃ H ₈	-	-	-	0,4

TABLEAU XXIII

Performances catalytiques de la zéolithe $\text{Cu}_{2,2}\text{Ca}_{3,8}\text{NaA}$,
fonction de la température.

T (°C)	200	230	260	290
τ (s)	0,18	0,20	0,19	0,18
TTG $\times 10^{-2}$	1,28	1,70	2,39	2,71
ASG($10^{-3}\text{xmolxg}^{-1}\text{xh}^{-1}$)	1,74	2,46	3,44	4,47
SG(CO) %	90,7	72,9	80,1	88,2
SG (CH ₃ OH) %	4,3	9,0	7,3	5,0
SG (DME) %	2,6	16,2	10	3,6
SG (CH ₄) %	0,6	1,9	2,6	3,2
Sélectivité hors CO (%)				
CH ₃ OH	48,1	33,2	36,6	42,3
DME	21,3	59,7	50,3	30,4
CH ₄	19,3	7,1	13,1	27,3
C ₂ H ₆	11,3	-	-	-
C ₃ H ₈	-	-	-	-

Diverses relations sont mises en évidence par exploitation des résultats:

- accroissement simultané du taux de transformation global, des activités spécifiques en CO, CH₃OH et DME avec la teneur en cuivre de la zéolithe (figures 19 et 20).

- influence spécifique sur chacune des sélectivités hors CO de la teneur en cuivre (figure 21).

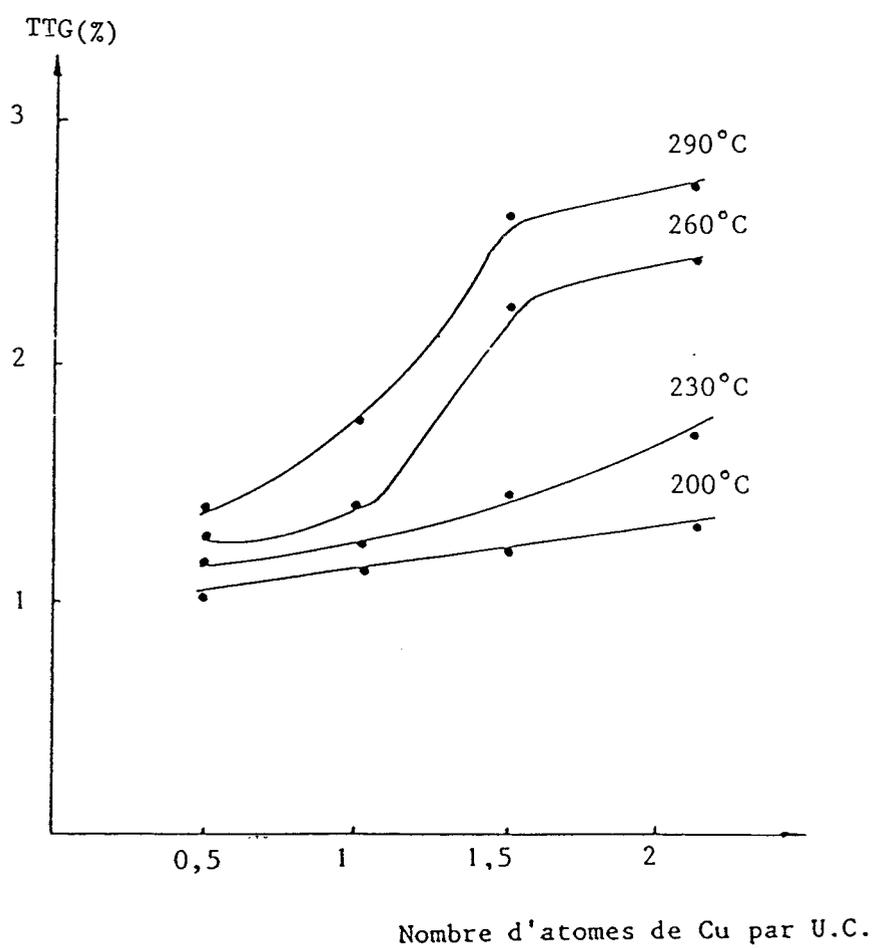
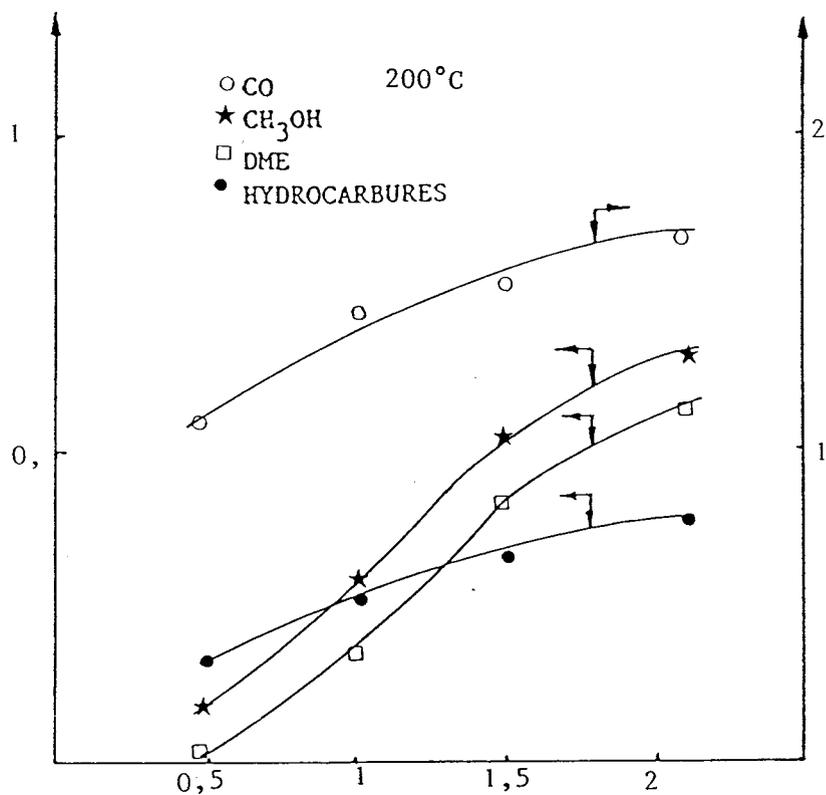


Figure 19 : évolution du taux de transformation global avec la teneur en cuivre pour les zéolithes CuCaNaA.

AS
($10^{-4} \text{ molxg}^{-1} \text{ xh}^{-1}$)

54

AS
($10^{-3} \text{ molxg}^{-1} \text{ xh}^{-1}$)



AS
($10^{-4} \text{ molxg}^{-1} \text{ xh}^{-1}$)

Nombre d'atomes de Cu par U.C.

AS
($10^{-3} \text{ molxg}^{-1} \text{ xh}^{-1}$)

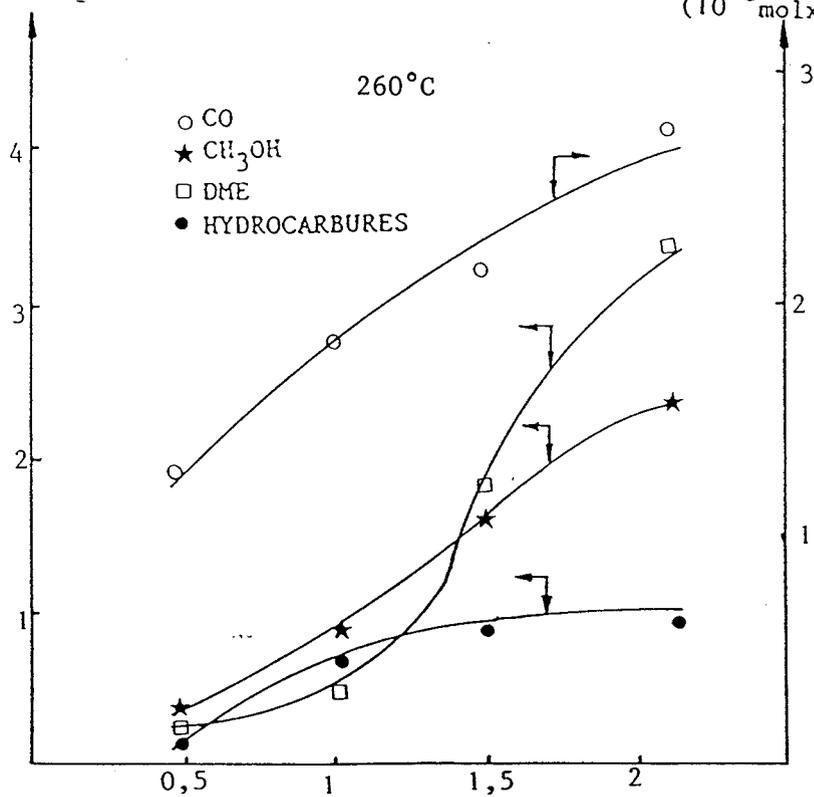


Figure 20 : évolution des activités spécifiques avec la teneur en cuivre pour les zéolithes CuCaNaA.

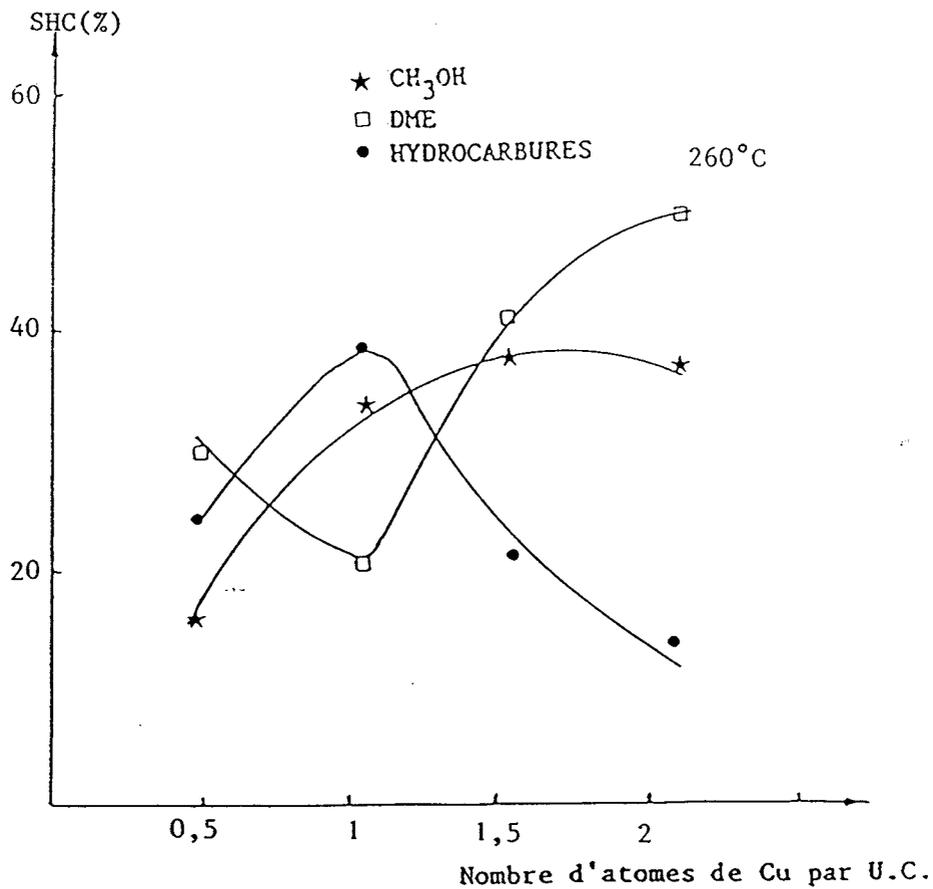
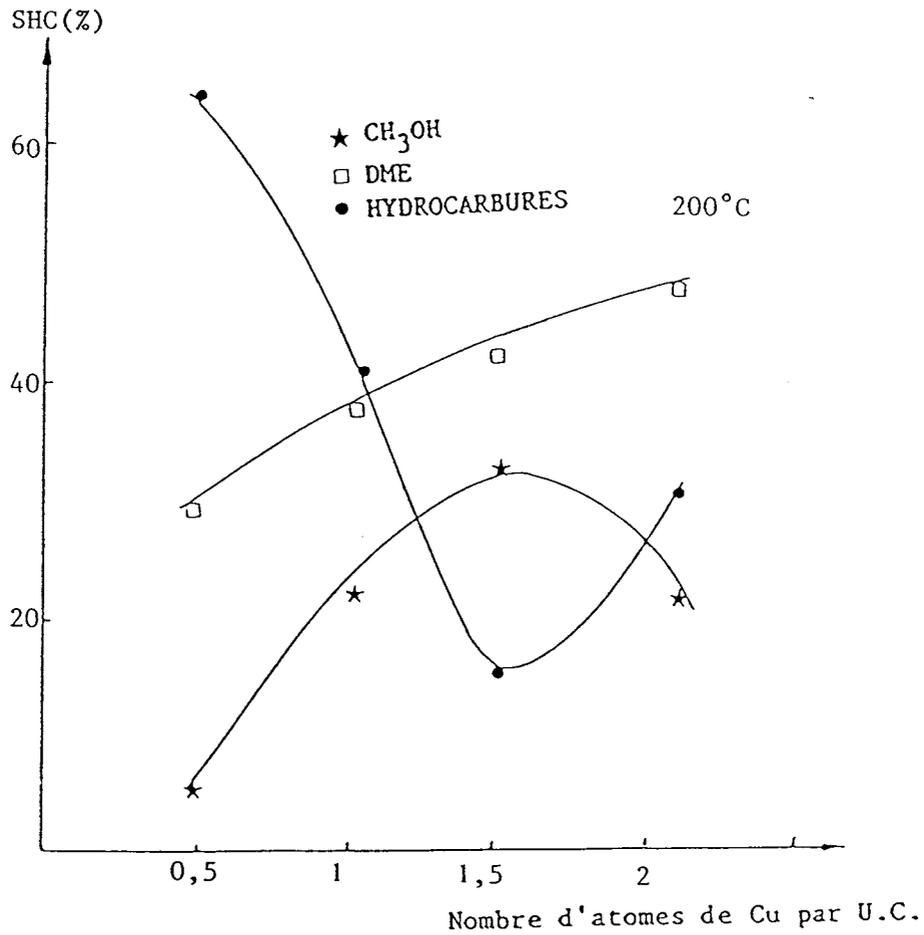


Figure 21 : évolution des sélectivités hors CO avec la teneur en cuivre pour les zéolithes CuCaNaA.

Par ailleurs, les analyses spectroscopiques des catalyseurs issus des différentes étapes du protocole caractérisent les évolutions structurales des solides (Tableaux XXIV, XXV, XXVI et XVII).

TABLEAU XXIV

Analyses spectroscopiques de $\text{Cu}_{0,5}\text{Ca}_{4,6}\text{NaA}$.

Conditions d'analyse		Caractéristiques de la zéolithe	Caractéristiques des cristallites de cuivre	Concentration relative en Cu^{2+} détecté par R.P.E.
		a (nm)	I/I ₀ (%)	détection taille (nm)
avant test		1,2198	100	100
après réduction		1,2217	87	-
après réaction				
T°C	τ (s)			
200	0,25	1,2232	103	-
230	0,25	1,2136	108	-
260	0,26	1,2205	92	UV
290	0,27	1,2197	86	UV

TABLEAU XXV

Analyses spectroscopiques de $\text{Cu}_{1,2}\text{Ca}_{4,4}\text{NaA}$.

Conditions d'analyse		Caractéristiques de la zéolithe	Caractéristiques des cristallites de cuivre	Concentration relative en Cu^{2+} détecté par R.P.E.
		a (nm)	I/I ₀ (%)	détection taille (nm)
avant test		1,2226	100	100
après réduction		1,2278	89	-
après réaction				
T°C	τ (s)			
200	0,21	1,2332	95	UV
230	0,19	1,2301	94	UV
260	0,23	1,2162	76	UV
290	0,21	1,2178	68	UV RX

TABLEAU XXVI

Analyses spectroscopiques de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

Conditions d'analyse	Caractéristiques de la zéolithe		Caractéristiques des cristallites de cuivre		Concentration relative en Cu^{2+} détecté par R.P.E. (%)
	a (nm)	I/I_0 (%)	détection	taille (nm)	
avant test	1,2223	100			100
après réduction	1,2213	84	UV RX	11,3	96,4
après réaction					
T°C	τ (s)				
200	0,20	1,2226	58	UV RX 21,6	37
230	0,23	1,2512	62	UV RX 22,3	26
260	0,23	1,2468	40	UV RX 28,5	28
290	0,21	1,2532	38	UV RX 32,1	8

TABLEAU XXVII

Analyses spectroscopiques de $\text{Cu}_{2,2}\text{Ca}_{3,8}\text{NaA}$.

Conditions d'analyse	Caractéristiques de la zéolithe		Caractéristiques des cristallites de cuivre		Concentration relative en Cu^{2+} détecté par R.P.E. (%)
	a (nm)	I/I_0 (%)	détection	taille (nm)	
avant test	1,2187	100			100
après réduction	1,2261	54	UV RX	18,2	74
après réaction					
T°C	τ (s)				
200	0,18	1,2468	56	UV RX 27,6	25
230	0,20	1,2611	34	UV RX 34,8	26
260	0,19	1,2587	25	UV RX 35,2	10
290	0,18	1,2636	18	UV RX 42,1	4

- maintien de la structure zéolithique démontré par l'existence du spectre de diffraction X et des bandes d'absorption dans le domaine infra-rouge attribuées aux vibrations internes et externes. Une perte importante d'intensité des raies de diffraction ainsi qu'une expansion de la maille sont toutefois à remarquer.

- présence d'ions Cu^{2+} en faible quantité dans la matrice zéolithique démontrée par la détection des 2 signaux A et D après l'étape de réduction et du signal A après test.

- formation de cristallites de cuivre démontrée par le spectre X et la bande d'absorption à 530 nm (78) caractéristiques (ou par la seule bande d'absorption, dans ce dernier cas il est possible d'attribuer la non mise en évidence par diffraction des rayons X à deux causes (79) : faible quantité de Cu^0 et (ou) taille extrêmement réduite des cristallites).

En conclusion de cette partie du travail, s'il est possible de montrer l'incidence de la composition des zéolithes sur les performances catalytiques : accroissement de l'activité spécifique globale et de la sélectivité globale en méthanol avec la teneur en cuivre de la zéolithe et s'il est également possible de constater les modifications des catalyseurs dans le sens général d'une perte de cristallinité de la zéolithe et d'une réduction partielle du Cu^{2+} , il ne peut être question d'établir un mécanisme réactionnel par simple juxtaposition de ces faits.

En effet, dans nos conditions d'étude, les incidences des paramètres chimiques et physiques ne peuvent être clairement déterminées. Dans le but d'aborder la problématique du mécanisme réactionnel et plus précisément du comportement "Red-Ox" de l'élément cuivre, la zéolithe $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ fera l'objet d'une étude approfondie. Cette zéolithe est retenue car elle présente les performances catalytiques les plus importantes (activité, sélectivité globale en méthanol) parmi les catalyseurs ne contenant le cuivre qu'en sites échangeables.

III - 4 - Etude de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$:

Le protocole de l'étude catalytique est proche de celui décrit dans le Tableau XIX en particulier :

- l'enchaînement des étapes est conservé,
- la pression absolue lors de la réaction est de $21 \cdot 10^5$ Pa ou de $2 \cdot 10^5$ Pa,
- le temps de contact est modifié par action sur le débit volumique,
- l'influence d'un paramètre est recherchée de manière classique : en bloquant les valeurs des autres paramètres.

Lors de l'acte catalytique et, plus précisément, dans la période qui précède le régime permanent, les activités et sélectivités évoluent avec des profils voisins de ceux observés lors de l'étude comparative (III-3). Les Figures 22 et 23 sont représentatives du phénomène.

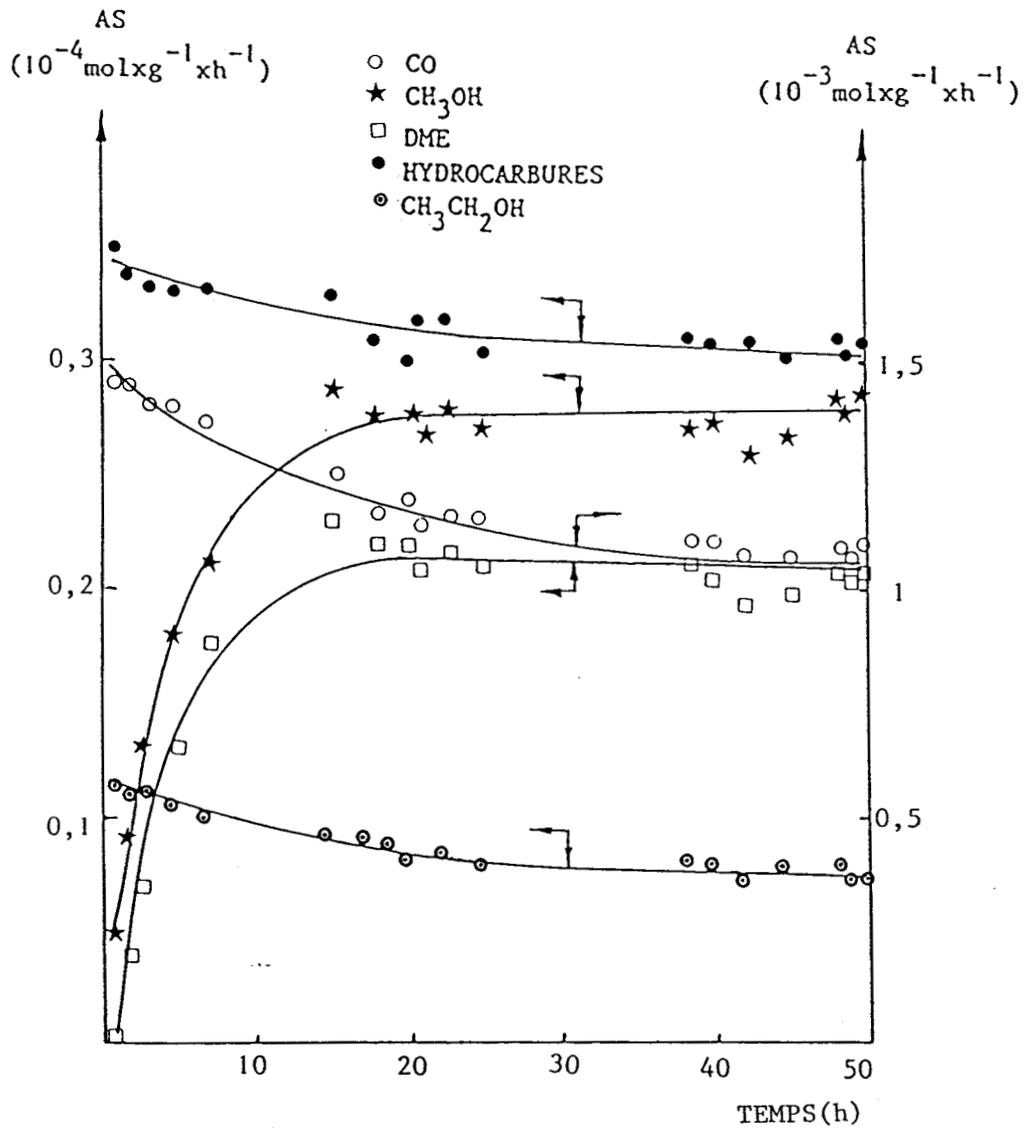


Figure 22 : évolution des activités spécifiques lors de l'établissement du régime stationnaire. Cas de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ ($P = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$; $\tau = 0,24 \text{ s}$).

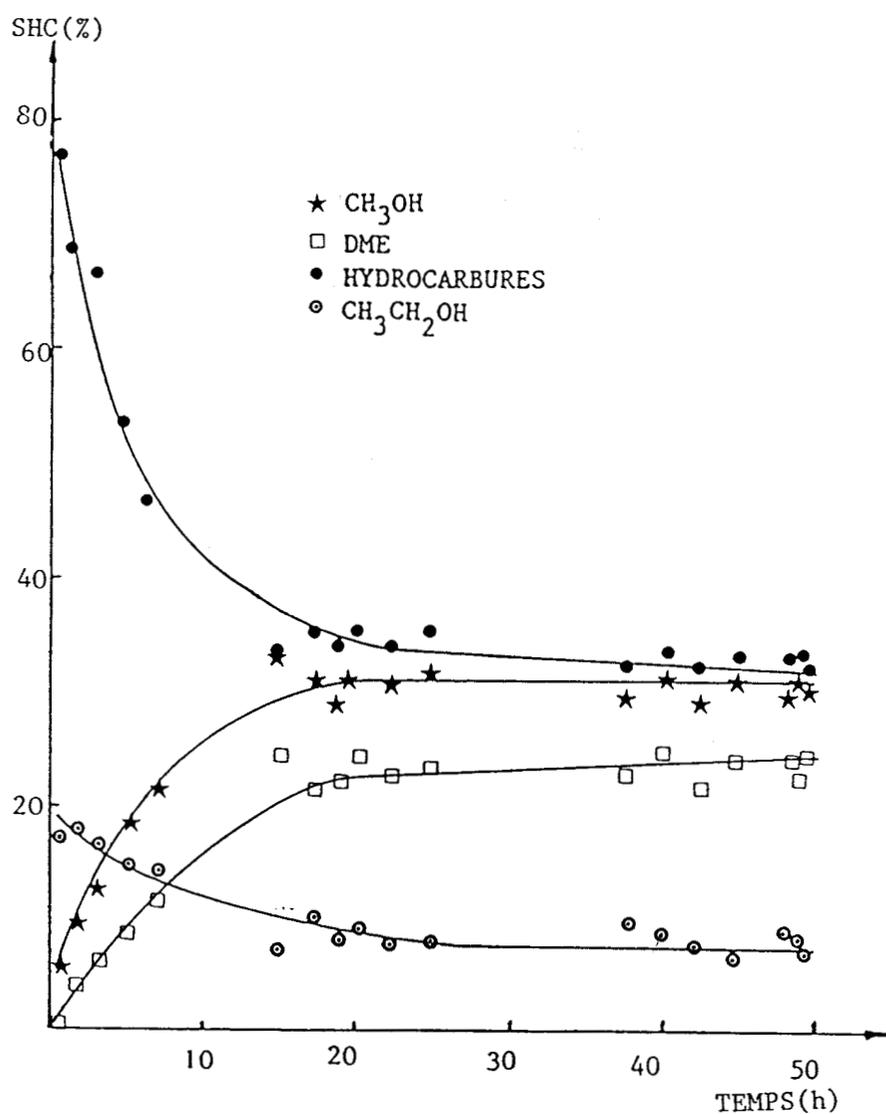


Figure 23 : évolution des sélectivités hors CO lors de l'établissement du régime stationnaire. Cas de Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA (P = 2 × 10⁵ Pa ; T = 230°C ; τ = 0,24 s).

III - 4 - 1 - Influence de la température :

Ce point abordé précédemment (Tableau XXII) est complété par une série de mesures à 2.10^5 Pa (Tableau XXVIII). Cette série révèle la possibilité d'atteindre une sélectivité globale nulle en CO (à 200°C) et un certain nombre de similitudes avec les observations à 21.10^5 Pa : accroissements du T.T.G. , des activités spécifiques en CO et en hydrocarbures avec la température alors qu'une diminution de l'activité spécifique en éthanol est observable ; passage par un maximum des activités spécifiques en méthanol et diméthyléther. Le lieu de ce maximum est fonction de la pression : de l'ordre de 230°C à 2.10^5 Pa et de 260°C à 21.10^5 Pa. (Figures 24 et 25).

TABLEAU XXVIII

Performances catalytiques de la zéolithe $Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA$
fonction de la température ($P = 2 \times 10^5$ Pa).

T (°C)	200	230	260	290
τ (s)	0,25	0,24	0,25	0,24
TTG $\times 10^{-2}$	0,04	1,12	1,21	1,45
ASG (10^{-3} mol \times g $^{-1}$ xh $^{-1}$)	0,045	1,21	1,36	1,58
SG (CO) %	0	92,8	94,4	94,7
SG (CH ₃ OH) %	32,3	2,3	1,6	1,1
SG (DME) %	4,8	1,8	0,8	0,5
SG (C ₂ H ₅ OH) %	20,3	0,6	0,5	0,2
SG (CH ₄) %	22,3	1,5	1,9	2,3
Sélectivité hors CO (%)				
CH ₃ OH	32,5	32,1	28,0	20,2
DME	4,8	24,4	14,0	9,9
C ₂ H ₅ OH	20,3	8,1	8,8	4,6
CH ₄	22,3	21,3	34,4	43,8
C ₂ H ₆	19,2	11,9	14,9	15,8
C ₃ H ₈	1,1	2,2	-	5,6

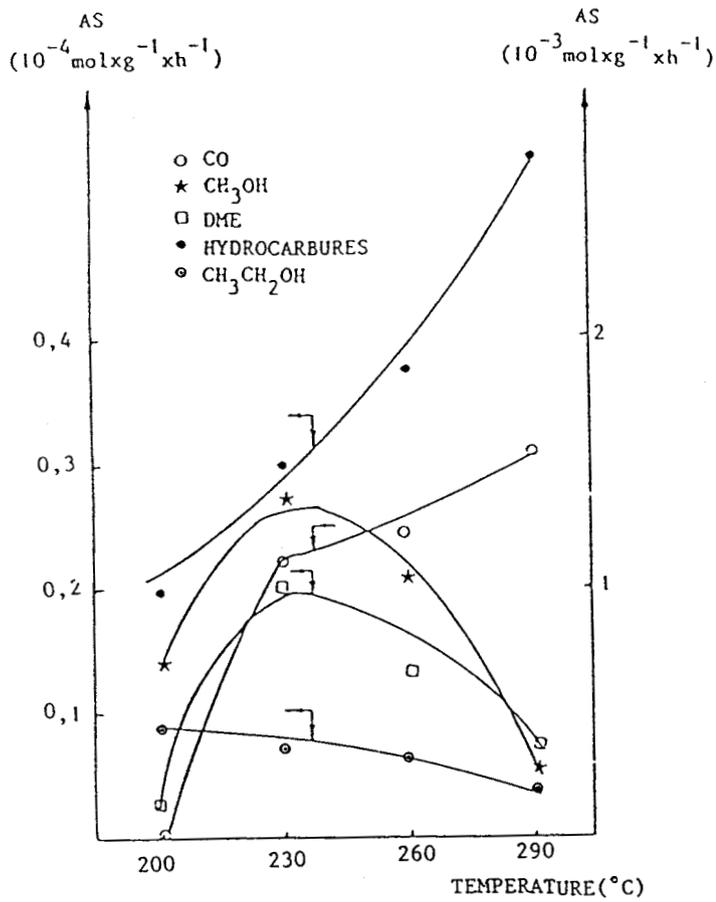


Figure 24 : évolution des activités spécifiques avec la température. Cas de Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA (P = 2 × 10⁵ Pa, τ = 0,25 s).

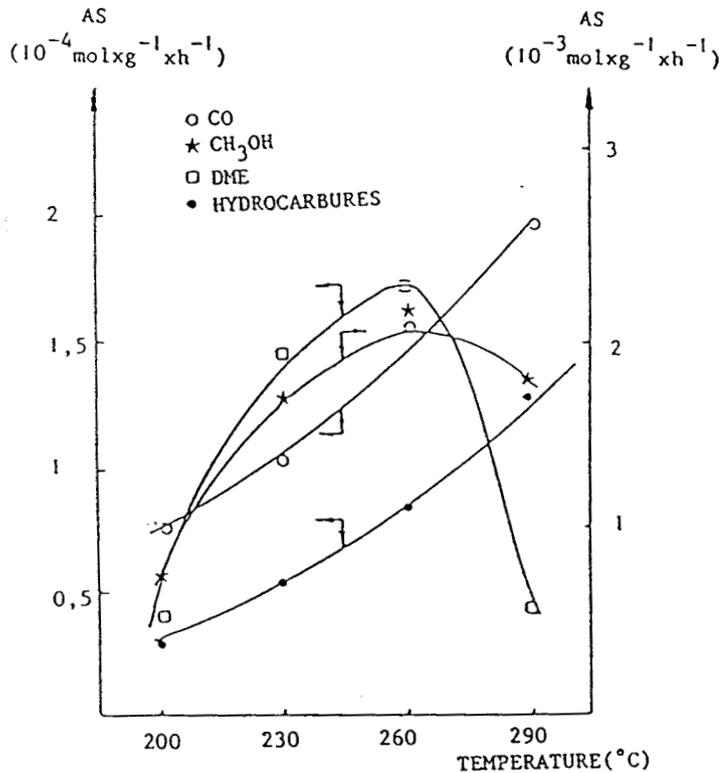


Figure 25 : évolution des activités spécifiques avec la température. Cas de Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA (P = 21 × 10⁵ Pa, τ = 0,24 s).

III - 4 - 2 - Influence du temps de contact :

Les Tableaux XXIX et XXX ainsi que les Figures (26) et (27) permettent essentiellement de constater la diminution des activités spécifiques lorsque τ croît et les évolutions très différentes des sélectivités, hors monoxyde de carbone, en diméthyléther et en hydrocarbures.

Pour le couple de valeurs (2×10^5 Pa ; 230°C) SHC en hydrocarbures croît avec τ , alors que SHC en DME décroît.

Pour le couple de valeurs (21×10^5 Pa ; 260°C) SHC en DME croît avec τ , alors que SHC en hydrocarbures a une évolution mal définie. Il est à remarquer également que SHC en CH_3OH et SHC en DME n'évoluent pas systématiquement dans le même sens.

TABLEAU XXIX

Performances catalytiques de la zéolithe $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$,
fonction du temps de contact ($P = 2 \times 10^5$ Pa, $T = 230^\circ\text{C}$).

τ (s)	0,24	0,48	1,92	3,84
TTG $\times 10^{-2}$	1,12	1,17	1,21	1,42
ASG (10^{-3} mol \times g $^{-1}$ \times h $^{-1}$)	1,21	0,61	0,17	0,095
SG (CO) (%)	91,8	90,3	86,7	83,6
SG (CH_3OH) (%)	3,1	3,3	2,9	3,1
SG (DME) (%)	2,0	1,9	1,4	1,6
SG ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (%)	0,8	0,8	0,6	0,9
SG CH_4 (%)	1,9	2,4	6,9	8,2
Sélectivité hors CO (%)				
CH_3OH	32,1	33,4	29,3	26,5
DME	24,4	19,5	11,9	12,7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	8,1	8,5	4,6	5,3
CH_4	21,3	24,4	44,1	42,6
C_2H_6	11,9	11,5	8,8	9,9
C_3H_8	2,2	2,2	1,3	3,01

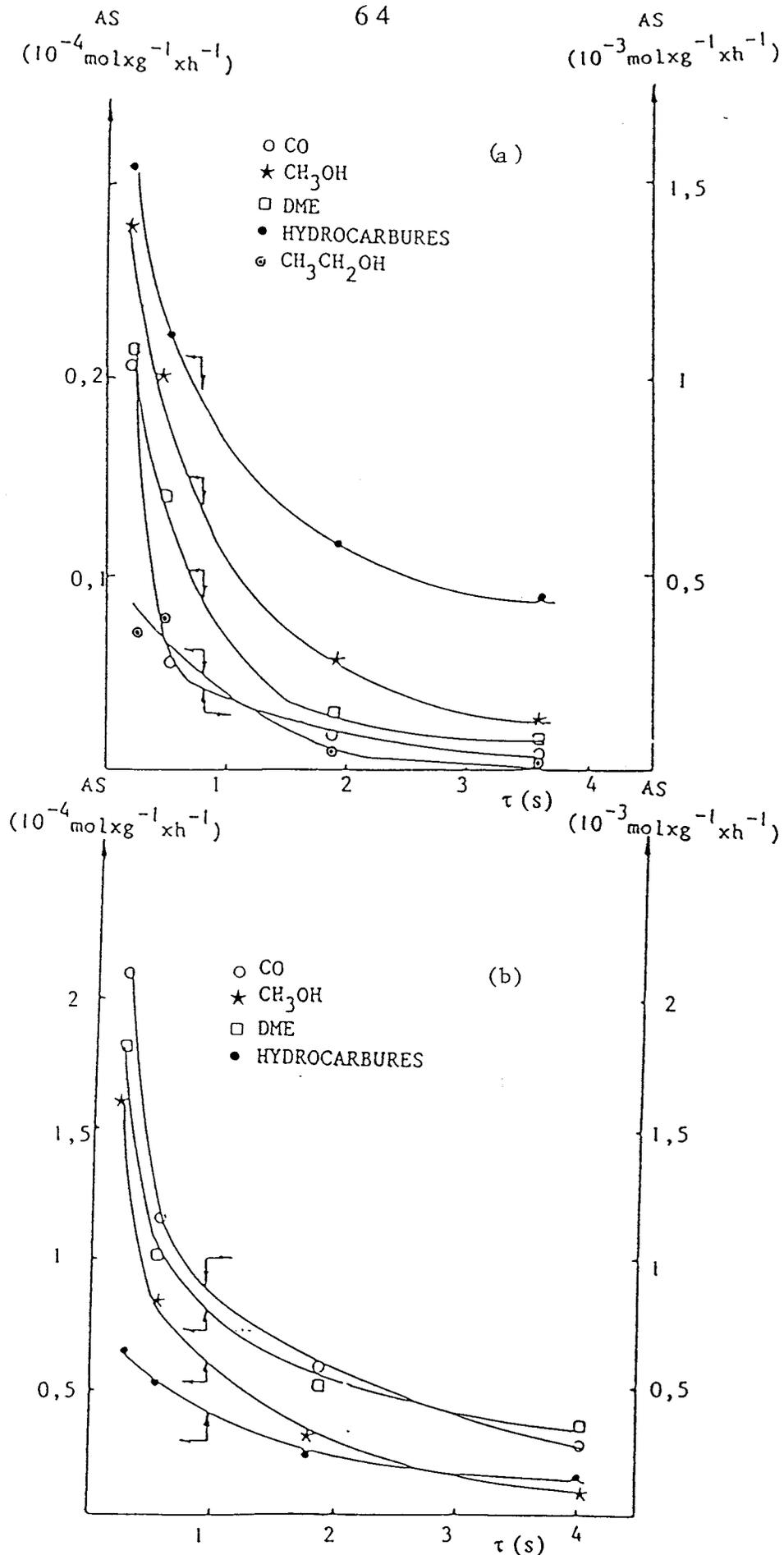


Figure 26 : évolution des activités spécifiques avec le temps de contact. Cas de Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA.

(a) : ($P = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$).

(b) : ($P = 21 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 260^\circ\text{C}$).

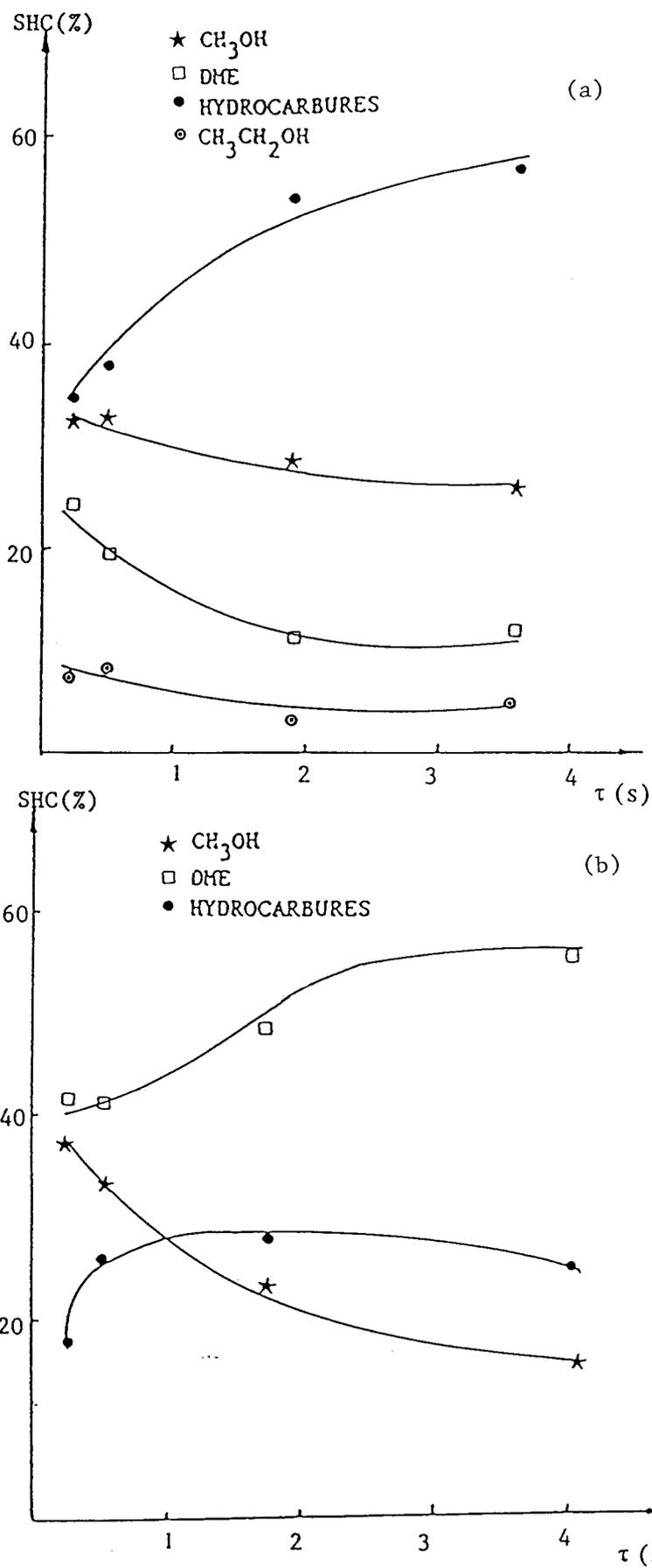


Figure 27 : évolution des sélectivités hors CO avec le temps de contact. Cas de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

(a) : ($P = 2 \times 10^5$ Pa ; $T = 230^\circ\text{C}$),

(b) : ($P = 21 \times 10^5$ Pa ; $T = 260^\circ\text{C}$).

TABLEAU XXX

Performances catalytiques de la zéolithe $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$,
 fonction du temps de contact ($P = 21 \times 10^5 \text{Pa}$; $T = 260^\circ\text{C}$).

τ (s)	0,23	0,50	1,8	4,1
TTG $\times 10^{-2}$	2,18	2,48	3,24	3,69
ASG ($10^{-3} \text{mol} \times \text{g}^{-1} \times \text{h}^{-1}$)	2,46	1,39	0,55	0,31
SG (CO) (%)	83,1	81,5	81,1	79,1
SG (CH ₃ OH) (%)	6,3	6,1	4,6	4,7
SG (DME) (%)	7,1	7,6	8,2	10,7
SG (CH ₄) (%)	3,1	3,9	4,7	4,8
Sélectivité hors CO (%)				
CH ₃ OH	41,2	32,7	24,6	21,7
DME	38,1	41,2	48,0	54,6
CH ₄	20,7	21,2	24,6	22,0
C ₂ H ₆	-	4,6	2,4	1,5
C ₃ H ₈	-	0,4	0,4	0,2

III - 4 - 3 - Modifications structurales résultantes :

Les deux études montrent clairement l'influence des paramètres physiques sur la catalyse. Si l'influence de la température est reliée aux notions de thermodynamique ou d'activation, l'influence du temps de contact est complexe. D'un point de vue fondamental elle se rattache aux processus de diffusion. Dans le cas traité, le problème est encore plus délicat dans la mesure où les analyses structurales révèlent de profondes modifications du solide (Tableau XXXI). (Figures 28 et 29).

L'incidence d'un accroissement de température sur l'évolution structurale est bien confirmée. En particulier la taille des cristallites de cuivre s'accroît assez nettement alors que la concentration en Cu^{2+} détectable décroît.

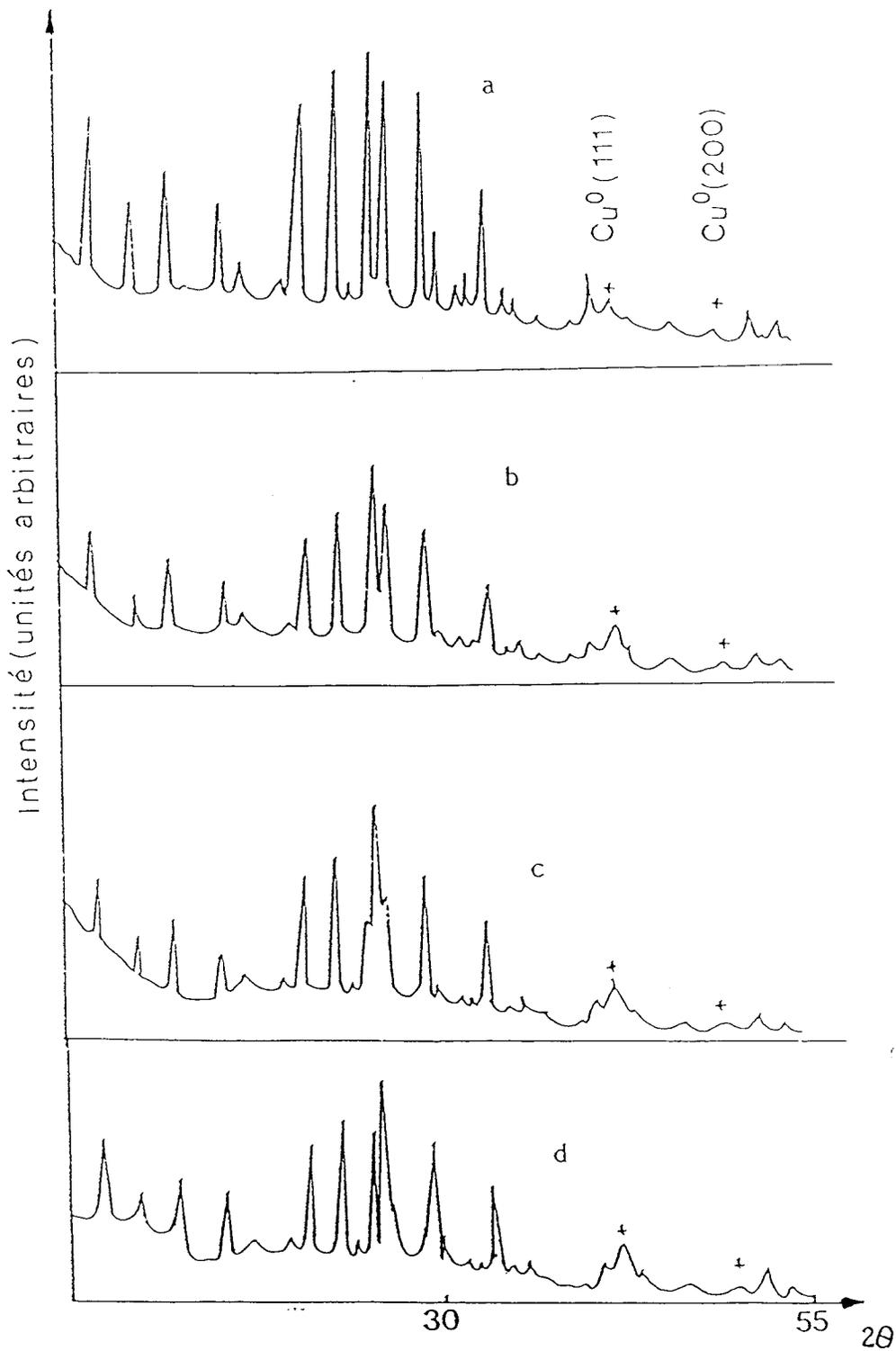


Figure 28 : diagrammes de diffraction X de $\text{Cu}_{1.5}\text{Ca}_{4.2}\text{NaA}$.

(a) : après réduction,

(b) : après réaction ($P = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$; $\tau = 0,24 \text{ s}$),

(c) : après réaction ($P = 21 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$; $\tau = 0,23 \text{ s}$),

(d) : après réaction ($P = 21 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 260^\circ\text{C}$; $\tau = 4,1 \text{ s}$).

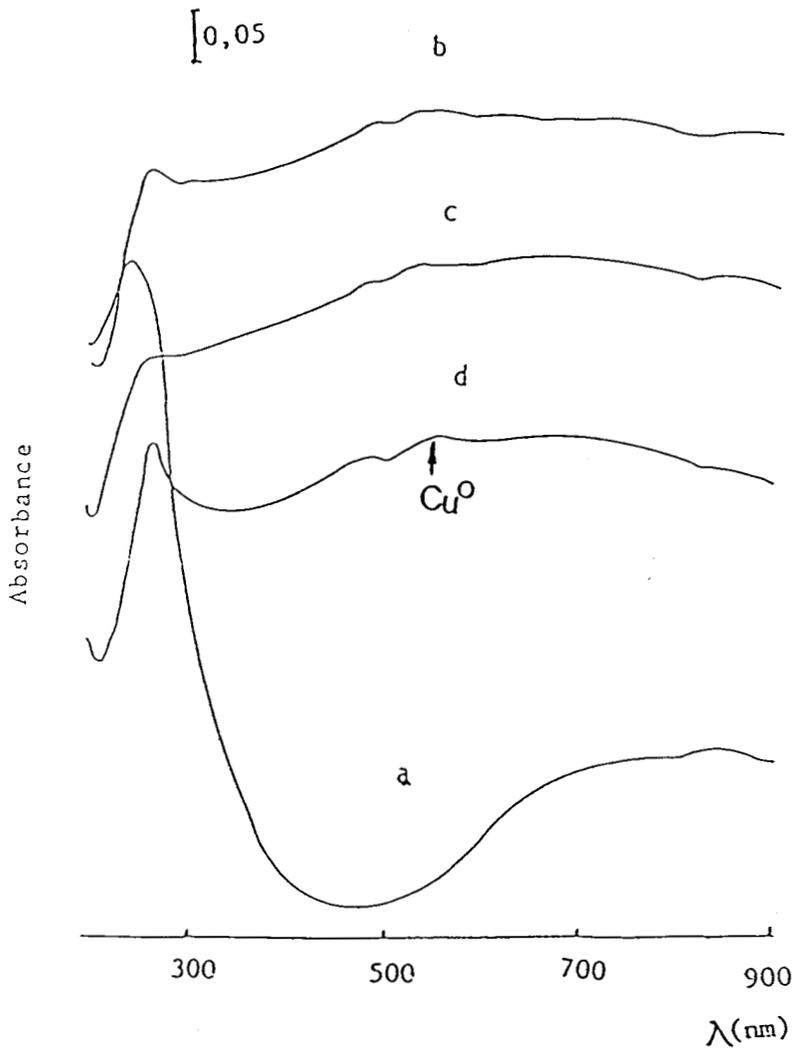


Figure 29 : spectres de réflectance diffuse des zéolithes. Cas de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

(a) : initiale,

(b) : après réduction,

(c) : après réaction catalytique ($P = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 260^\circ\text{C}$, $\tau = 0,24 \text{ s}$),

(d) : après réaction catalytique ($P = 21 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 260^\circ\text{C}$, $\tau = 4,1 \text{ s}$).

L'incidence d'un accroissement du temps de contact est forte sur la cristallinité de la zéolithe qui décroît tout comme sur la concentration en Cu^{2+} détectable qui décroît également.

TABLEAU XXXI

Analyses spectroscopiques de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

Objectifs*	Conditions d'analyses			Caractéristiques de la zéolithe		Caractéristiques des cristallites de cuivre		Concentration relative en Cu^{2+} détecté par RPE (%) **
	T (°C)	P (10^5 Pa)	τ (s)	a (nm)	I/I ₀ (%)	détection	taille (nm)	
	avant test			1,2223	100			100
	après réduction			1,2213	84	UV - RX	11,3	96,4
	après réaction							
I	290	2	0,24	1,2229	56	UV - RX	27,8	11
	260	2	0,25	1,224	60	UV - RX	24,8	20
	230	2	0,24	1,223	62	UV - RX	26,1	34
	200	2	0,25	1,2242	76	UV - RX	22,3	42
II	230	2	0,48	1,2259	65	UV - RX	19,6	28,5
	230	2	1,92	1,227	63	UV - RX	21,4	18
	230	2	3,84	1,21	49	UV - RX	18,9	14
III	260	21	0,50	1,2262	54	UV - RX	29,4	19
	260	21	1,8	1,2238	56	UV - RX	27,6	11
	260	21	4,1	1,2712	42	UV - RX	30,2	6

* Objectif I : influence de la température

Objectif II : influence du temps de contact (T : 230°C, P : 2×10^5 Pa)

Objectif III : influence du temps de contact (T : 260°C, P : 21×10^5 Pa)

** Signaux A et D détectés après réduction et signal A détecté après réaction.

La taille des cristallites de cuivre ainsi que l'évolution de la cristallinité de la zéolithe imposent une réflexion. En effet, ces cristallites

sont à l'évidence de dimensions incompatibles avec celles des cavités de la zéolithe. Lors du processus de formation, une altération du réseau est donc à envisager. Le fait qu'après réduction ou test catalytique les bandes caractéristiques de la structure zéolithique dans le domaine infra-rouge soient maintenues dans leurs positions et ne fassent l'objet que de modifications de formes (Figure 30) indique une déformation du réseau sans destruction (80). Les spectres Infra-Rouge (Figure 31) permettent également de détecter la présence des groupements bicarbonate (1435 cm^{-1} (81)) carbonate (1470 cm^{-1} (21)) et formiate localisé sur l'ion Al^{3+} (1385 cm^{-1} et 1596 cm^{-1} (21)).

III - 4 - 4 - Critique des résultats :

Le site actif ou, plus vraisemblablement, les différents sites responsables de la large distribution en produits peuvent être identifiés en considérant la réaction comme une sonde structurale et (ou) à partir d'évidences strictement structurales. Dans la critique, les deux possibilités d'identification sont exploitées et relativisées.

Parmi les produits de la réaction, le choix du méthanol comme molécule sonde au début de la discussion est intéressant. En effet si l'on admet l'hypothèse de formation directe de ce composé il est possible d'expliquer la formation des autres produits et d'obtenir des renseignements structuraux indirects.

Kieffer (82) propose un schéma qui implique la présence sur le catalyseur d'hydrure(s), formiate(s), carbonate(s) et bicarbonate(s). La formation du formiate semble une étape très intéressante d'après les travaux rapportés dans la littérature. La nature de l'élément métallique auquel est lié ce formiate déterminant la réactivité et l'insertion dans le mécanisme réactionnel. La présence de méthanol implique en effet un intermédiaire formiate lié à un cuivre (20, 21, 83). Il nous faut donc dans le cadre de ce raisonnement considérer qu'au niveau du catalyseur existe au cours de la réaction cette espèce.

La variation de l'activité spécifique en méthanol en fonction de température se traduit par une courbe "en cloche" (figures 24 et 25). La première interprétation de ce phénomène fait appel à l'équilibre thermodynamique (21) :



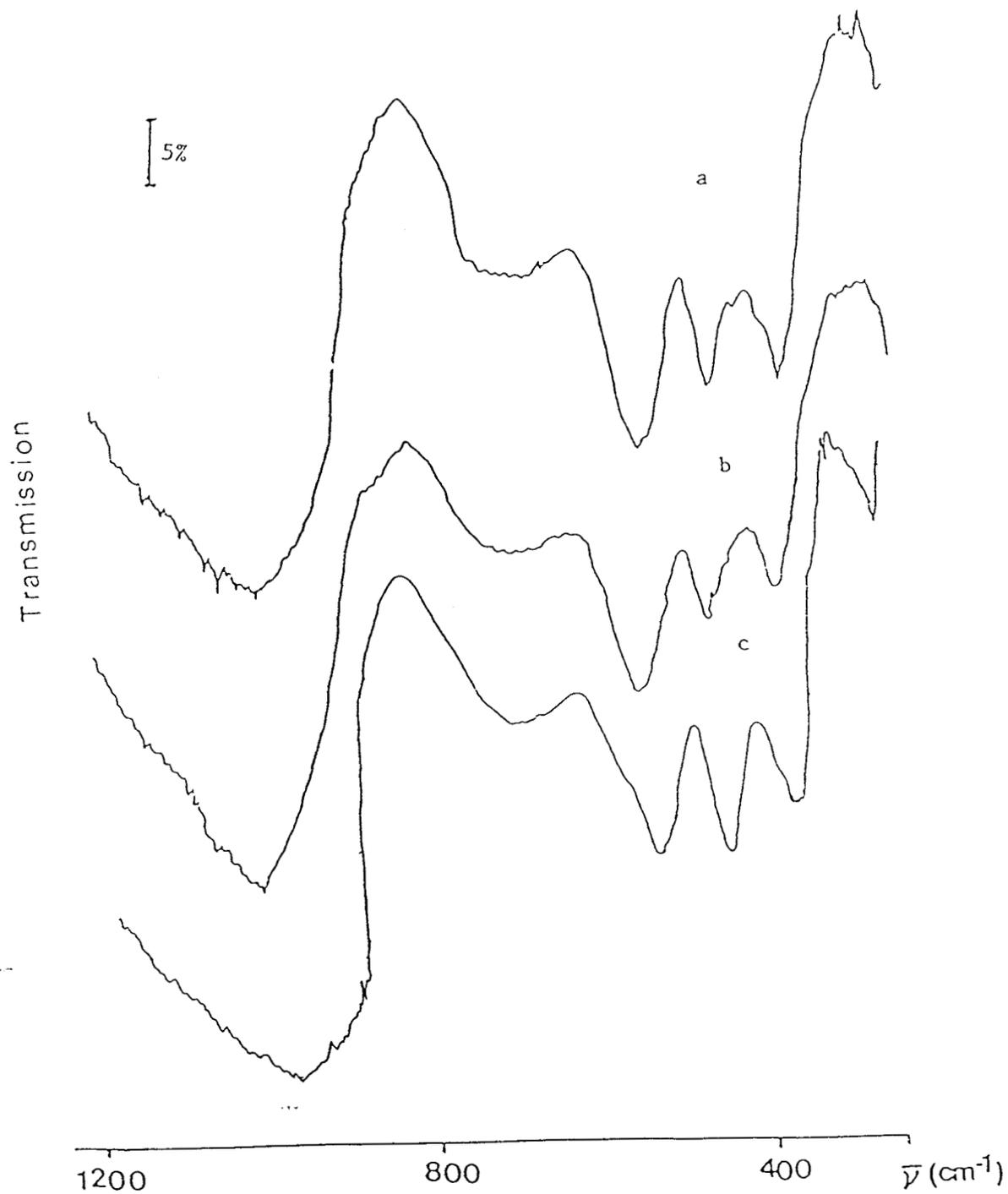


Figure 30 : spectres infra-rouge de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

(a) : après réduction,

(b) : après réaction ($P = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$; $\tau = 0,24 \text{ s}$),

(c) : après réaction ($P = 21 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$; $\tau = 0,23 \text{ s}$).



Figure 31 : spectres infra-rouge de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

(a) : après réduction,

(b) : après réaction ($P = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$; $\tau = 0,24 \text{ s}$),

(c) : après réaction ($P = 21 \times 10^5 \text{ Pa}$; $T = 230^\circ\text{C}$; $\tau = 0,23 \text{ s}$).

La comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales (Tableau XXXII), montre que l'équilibre de la réaction n'est pas atteint.

TABLEAU XXXII

Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales
de K_p pour la réaction : $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

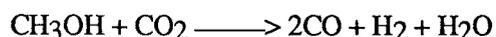
Température (°C)	200	230	260	290
K_p^1	$8,02 \times 10^{-5}$	$3,37 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-6}$
K_p^2	$8,5 \times 10^{-8}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$6,4 \times 10^{-8}$
K_p^3	$1,4 \times 10^{-7}$	$6,5 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-6}$	$4,3 \times 10^{-7}$

1 : K_p calculé (84),

2 : K_p expérimental à 2×10^5 Pa,

3 : K_p expérimental à 21×10^5 Pa.

Un processus de décomposition du méthanol admis, mais non prouvé par Bashkirov (85) peut vraisemblablement expliquer ce phénomène, selon:



(Les travaux de Bashkirov ne permettent pas la définition des sites responsables de cette évolution).

Il ne peut non plus être exclu que l'intermédiaire de formation du méthanol soit instable à température élevée (6).

En ce qui concerne le mécanisme de formation de l'éthanol. Trois mécanismes sont proposés (86) :

- le mécanisme indépendant du méthanol,
- le mécanisme nécessitant le méthanol comme intermédiaire,
- le mécanisme nécessitant un intermédiaire qui est commun à la synthèse du méthanol et de l'éthanol.

Les deux derniers mécanismes impliquent que le méthanol et l'éthanol soient liés, mais nos résultats montrent qu'il n'en est pas ainsi car, au début de la réaction la quantité de méthanol produite augmente en fonction du temps. Par contre, durant la même période, la quantité d'éthanol diminue légèrement. Donc, nos résultats permettent de retenir comme probable le

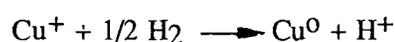
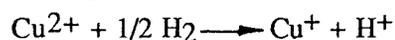
premier mécanisme, mais ce mécanisme demeure insuffisamment connu pour que des sites actifs y soient associables en toute rigueur.

Les résultats des tests montrent que le DME est toujours associé à la présence de méthanol. Dans les travaux relatés dans l'abondante littérature, ce fait est expliqué par la réaction suivante :



qui implique la présence d'un site Z^+ d'acidité faible (du type acide de Brönsted (87)) dans la zéolithe et, bien évidemment, une étape préalable de formation du méthanol.

Le site Z^+ est plus précisément défini comme étant associé aux espèces Cu^+ ou Cu^0 créées par le processus de réduction ((88), (89)), processus décrit simplement par Lunsford (88), selon :

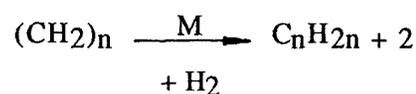
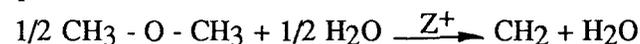


Dans les produits de la réaction se trouvent systématiquement des hydrocarbures saturés. La distribution de ces hydrocarbures suit une loi due à Friedel (90) dont le modèle s'inspire de celui de Schulz-Flory (Tableau XXXIII).

Les valeurs proches de 1 des coefficients de corrélation permettent de considérer probable un mécanisme de croissance de chaîne, mais ne permettent pas de faire jouer à la distribution de ces hydrocarbures un rôle indubitable de sonde structurale.

En effet, deux hypothèses s'affrontent :

- l'une (91) implique les sites acides de la zéolithe et la fonction métallique selon :



Selon cette hypothèse il existe donc au cours de la réaction des sites acides (déjà impliqués dans la formation du DME) et des sites métalliques dans les catalyseurs étudiés.

- l'autre explique la formation des hydrocarbures via des intermédiaires issus du DME : du type méthyloxonium (92) ou espèces radicalaires ((93), (94)).

TABLEAU XXXIII

Loi de distribution des hydrocarbures C_nH_{2n+2} .
 $\log AS_p = -a C_n + b$
 ($P = 2 \times 10^5$ Pa ; $T = 230^\circ\text{C}$)

τ (s)	0,24	0,48	1,92	3,85
- a	- 1,8630	- 1,810	- 1,496	- 1,732
b	- 7,584	- 7,595	- 6,446	- 8,004
r	0,962	0,976	0,999	0,998

($P = 21 \times 10^5$ Pa ; $T = 260^\circ\text{C}$)

τ (s)	0,50	1,8	4,1
- a	- 1,115	- 1,085	- 0,9034
b	- 3,653	- 4,023	- 3,541
r	0,991	0,997	0,985

-a : pente de la droite de régression

b : ordonnée à l'origine,

r : coefficient de corrélation,

C_n : nombre de carbone.

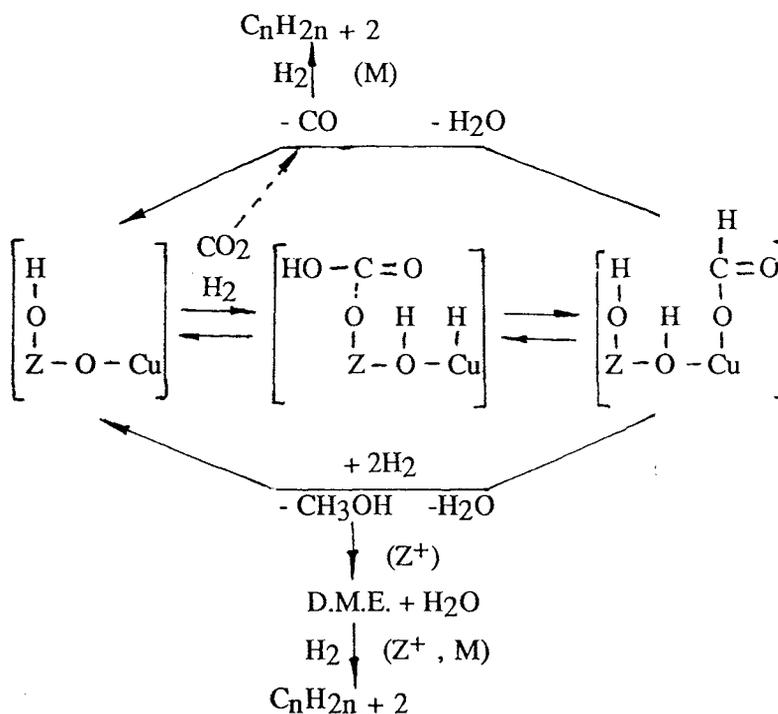
L'hypothèse selon laquelle les hydrocarbures sont formés à partir du D.M.E. ne semble pas, en fait, en accord avec l'évolution des produits (hydrocarbures et D.M.E.) en fonction du temps. Par contre, les évolutions des hydrocarbures et du monoxyde de carbone en fonction du temps apparaissent voisines. On peut donc penser que les hydrocarbures sont issus de CO. Des mécanismes différents sont proposés dans la littérature pour tenter d'expliquer la formation des hydrocarbures à partir de CO. On peut classer ces mécanismes en trois groupes avec de nombreuses variantes selon les espèces réactives C_1 superficielles à la base de la polymérisation :

- l'espèce CH_x formée à partir d'un carbure superficiel après adsorption dissociative de CO (95),
- les espèces hydroxy-carbènes formées par hydrogénation de CO (96),
- le CO adsorbé moléculairement intervenant dans un mécanisme d'insertion (97).

Le monoxyde de carbone comme molécule sonde peut s'inscrire parfaitement dans le mécanisme impliquant le formiate intermédiaire (20). Néanmoins il est connu que le monoxyde de carbone peut se former selon d'autres mécanismes par exemple selon un processus de dissociation du dioxyde de carbone sur un site métallique (6) comme le montre le schéma I.

SCHEMA I

Processus de formation des produits.



En régime stationnaire, un argument en faveur de l'hydrogénation directe du CO₂ en CH₃OH par opposition au passage par CO est fourni par l'étude de l'évolution des sélectivités relatives :

$$SG_{CH_3OH} \times (SG_{CO})^{-1} \quad \text{et} \quad (SG_{CH_3OH} + SG_{DME}) \times (SG_{CO})^{-1}$$

en fonction du temps de contact (Figures 32 et 33). L'allure de ces courbes ne correspond pas à celle qui doit être observée si les réactions sont successives (98, 99).

Si l'on considère maintenant les résultats des études structurales, sont identifiés après test : des agrégats de cuivre métal et du cuivre divalent localisable dans la zéolithe initiale. Il est, de plus, possible d'établir une relation entre les activités spécifiques en méthanol et en diméthyléther et la concentration en Cu²⁺ détecté par R.P.E. (Figure 34). En première approche, on pourrait donc considérer ce Cu²⁺ comme site actif. En fait, ce point de vue ne résiste pas à l'analyse :

- d'une part, si dans la synthèse du méthanol le cuivre est considéré comme l'élément clef, sa forme active est d'après les travaux antérieurs soit Cu⁺ (100) soit Cu⁰ (101), soit liée à la coexistence de Cu⁺ et de Cu⁰ (102) ,

- d'autre part, les profils d'évolution de l'activité spécifique en méthanol avec le temps (courbes d'établissement du régime stationnaire) montrent un accroissement de cette activité alors que, durant la même période, la concentration en Cu²⁺ détecté par R.P.E. décroît (Tableau XXXI).

Nos conditions d'analyse sont donc en cause et plus précisément le fait que notre protocole implique une remise en contact avec l'atmosphère ambiante susceptible de provoquer une réoxydation de l'échantillon. Il est, en effet, tout à fait envisageable d'avoir une réoxydation de Cu⁺, Cu⁰ et même un changement de coordination de Cu²⁺ durant cette remise en contact.

III - 5 Etude spécifique du comportement "Red-Ox" du cuivre dans Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA.

Pour réaliser cette étude et éliminer les inconvénients du protocole précédent, le réacteur II est utilisé. Les critiques sur l'expérience sont ainsi restreintes au changement de réacteur et aux conséquences qui en découlent : en particulier, impossibilité de maintenir les valeurs précédentes en terme de pression ainsi qu'en terme d'agitation par apport d'énergie extérieure (nulle dans ce cas).

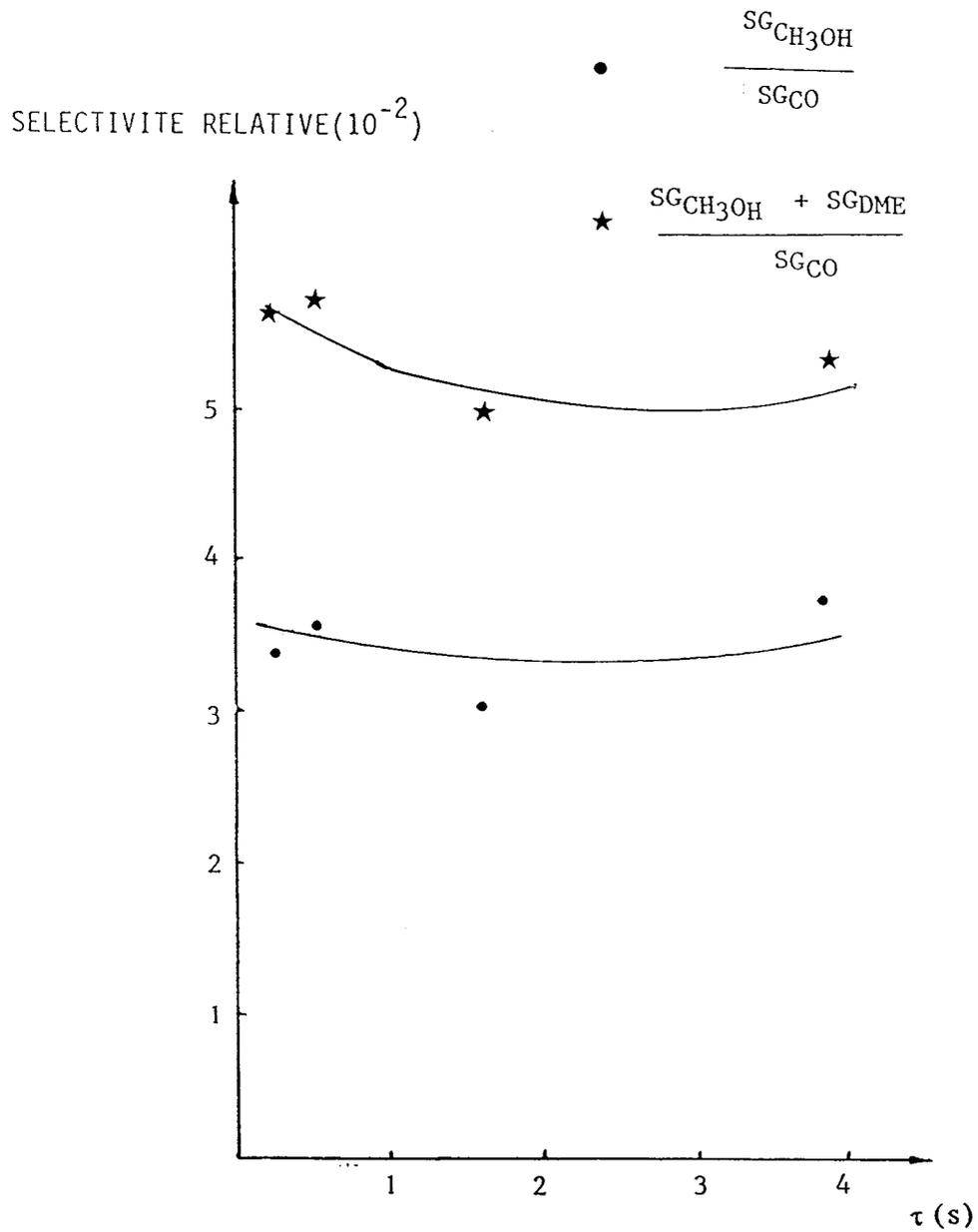


Figure 32 : évolution des sélectivités relatives avec le temps de contact. Cas de $Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA$ ($P = 2 \times 10^5$ Pa ; $T = 230^\circ C$).

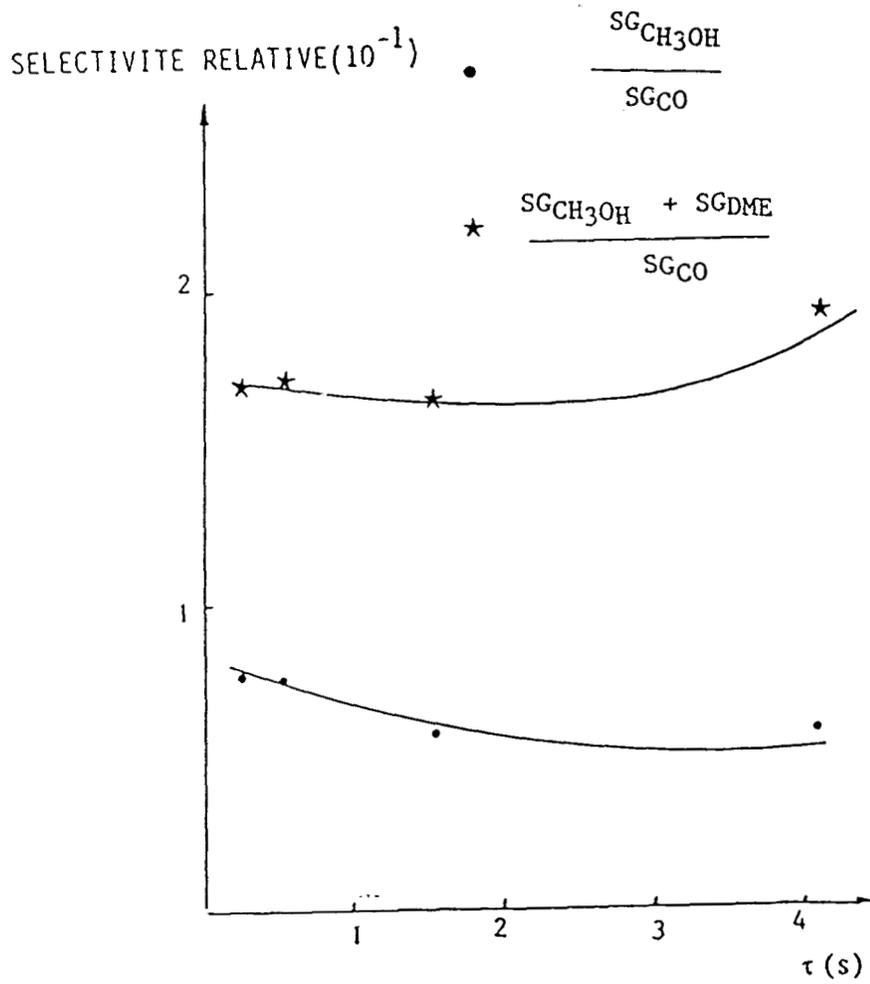


Figure 33 : évolution des sélectivités relatives avec le temps de contact. Cas de $Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA$ ($P = 21 \times 10^5$ Pa ; $T = 260^\circ C$).

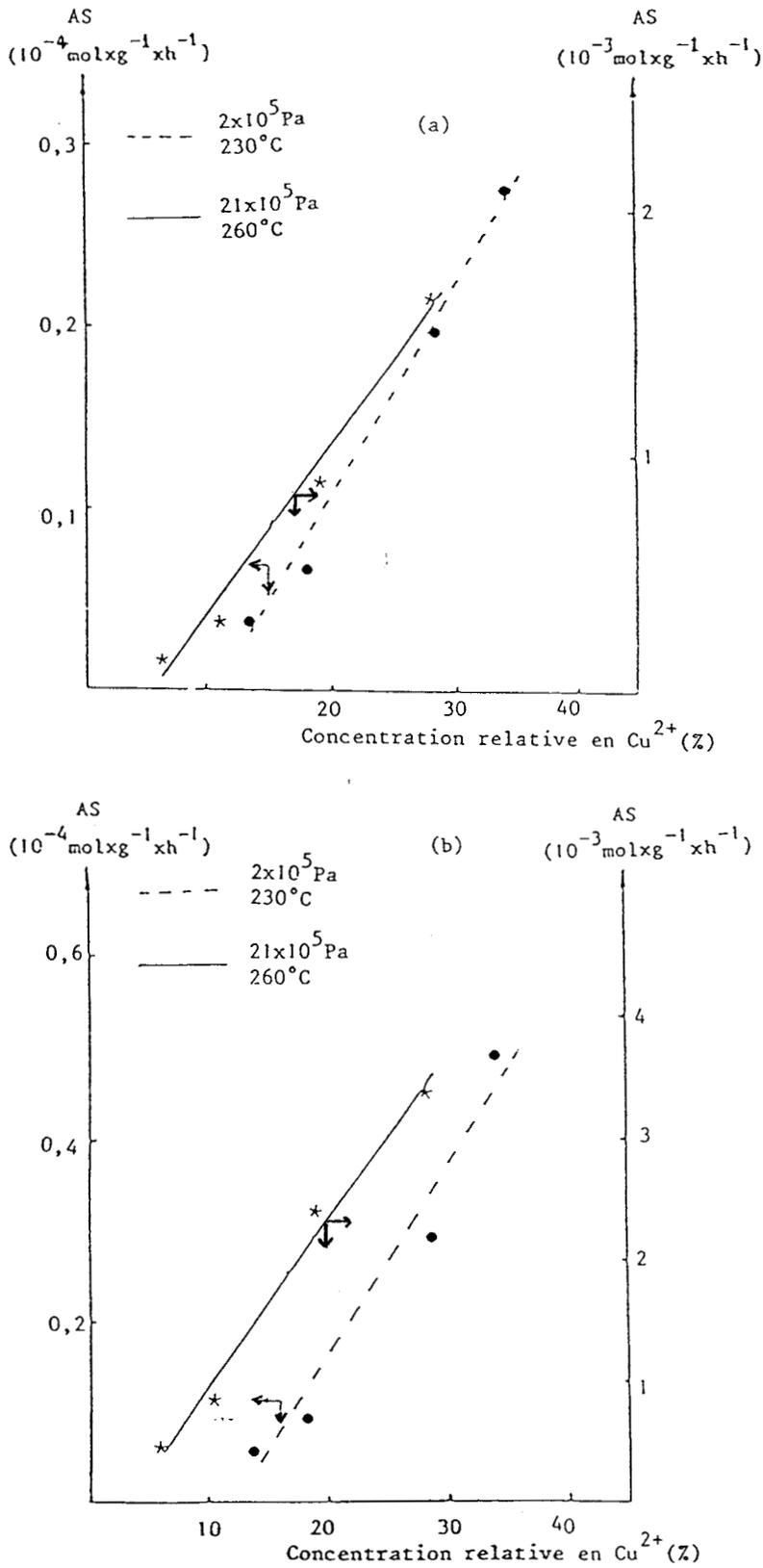


Figure 34 : évolution des activités spécifiques en méthanol (a) et de la somme des activités spécifiques en méthanol et en D.M.E. (b) avec la concentration en Cu^{2+} détecté par R.P.E.. Cas de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

Le Tableau XXXIV décrit les conditions opératoires retenues. Après chaque traitement, l'échantillon est soumis à une analyse R.P.E.. Les figures 35 et 36 représentent les spectres obtenus dans diverses conditions expérimentales.

TABLEAU XXXIV

Protocole opératoire : réacteur II.

Etapes	Température (°C)	Pression absolue (Pa)	Temps de contact (s)	Durée (h)
Traitement sous N ₂	200	1,6x10 ⁵	0,24	2
Activation sous N ₂ /H ₂ (PN ₂ /PH ₂ = 98/2)	200	1,6x10 ⁵	0,24	4
Réaction catalytique (PCO ₂ /PH ₂ = 1/3)	200 - 290	1,6x10 ⁵	0,24 - 3,84	0 - 50
Traitement sous O ₂	25 - 100 - 250	10 ⁵	0,24	2 - 4
Traitement sous N ₂ /H ₂ O	25	2x10 ⁵	0,24	12
Traitement sous vide	25	7x10 ⁻²	-	6

Le traitement sous azote (Figure 35-b) modifie de manière sensible le spectre original (Figure 35-a). Les deux espèces identifiées sont alors semblables à celles observées lors du traitement sous vide de l'échantillon (Chapitre II) : Cu²⁺ S₂' et Cu²⁺ - X - Cu²⁺ (g// = 2,385 ; A// = 1,25 x 10⁻² T ; g_⊥ = 2,069 et g_{isotrope} = 2,15). Un état de référence est défini par intégration de ces signaux, il est utilisé par la suite dans le calcul de concentrations relatives en Cu²⁺.

Le déplacement du cuivre sous l'influence des trois premières étapes est schématisé dans le Tableau XXXV. Après réaction les valeurs des paramètres R.P.E. de Cu²⁺, S₂' (g// = 2,32 ; A// = 1,6 x 10⁻² T ; g_⊥ = 2,05)

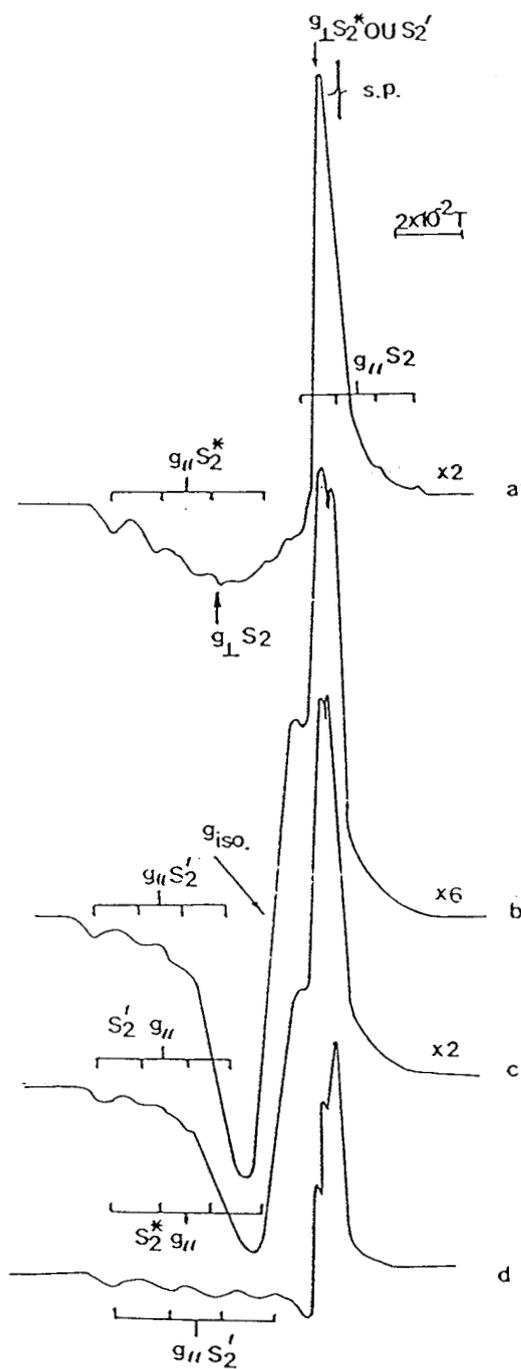


Figure 35 : évolution des spectres R.P.E. de $Cu_{1,5}Ca_{4,2}NaA$ en fonction des étapes du protocole opératoire : zéolithe initiale (a), après traitement sous N_2 (b), après activation sous N_2/H_2 (c), après réaction catalytique ($P = 1,6 \times 10^5$ Pa ; $T = 230^\circ C$; $\tau = 0,24$ s) (d).

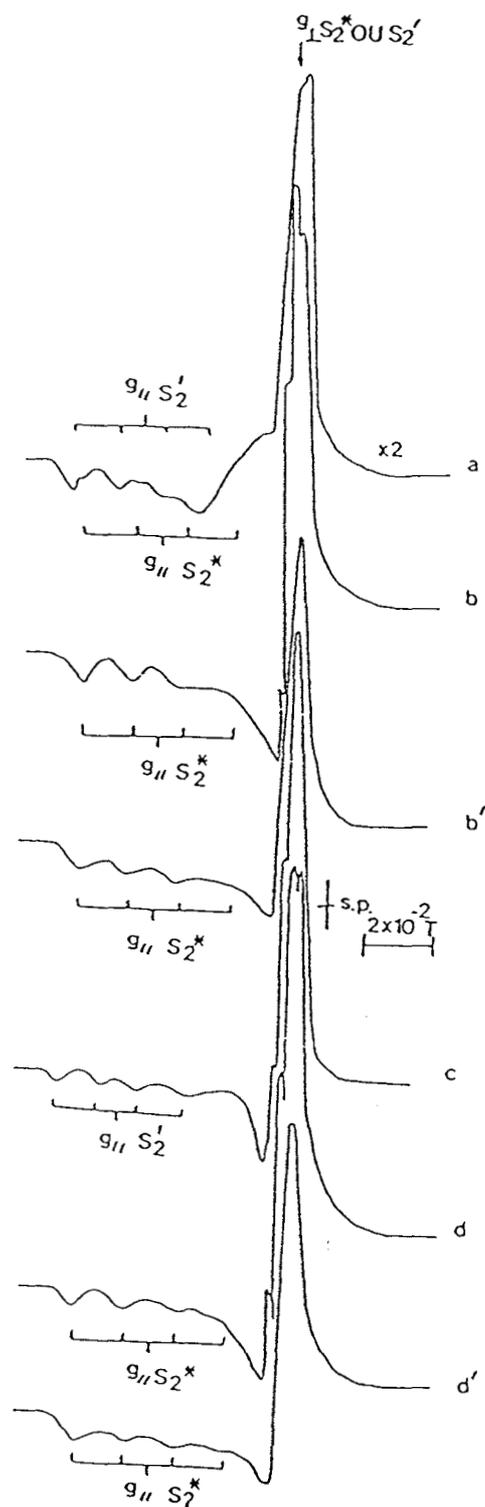


Figure 36 : évolution des spectres R.P.E. de la zéolithe $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ fonction des étapes du protocole opératoire : séquences (déshydratation, réduction, réaction et réoxydation) (a), (déshydratation, réduction, réaction et réhydratation) (analyse à -196°C : (b) et analyse à 25°C (b')), (déshydratation, réduction, réaction et vide) (c) et (déshydratation, réduction, réaction, vide et réhydratation) (analyse à -196°C : (d) et analyse à 25°C : (d')).

impliquent une modification dans les coordinats. Les travaux de H. Lee et L. Kevan ont montré la possibilité pour les molécules d'hydrocarbures, qui résultent de la réaction, de se coordiner au cuivre (65).

TABLEAU XXXV

Localisation du cuivre par R.P.E..

Traitement sous N ₂	Activation sous N ₂ /H ₂	Réaction catalytique
Cu ²⁺ , S ₂ '	Cu ²⁺ , S ₂ '	-
X	X	-
-	-	Cu ²⁺ , S ₂ '

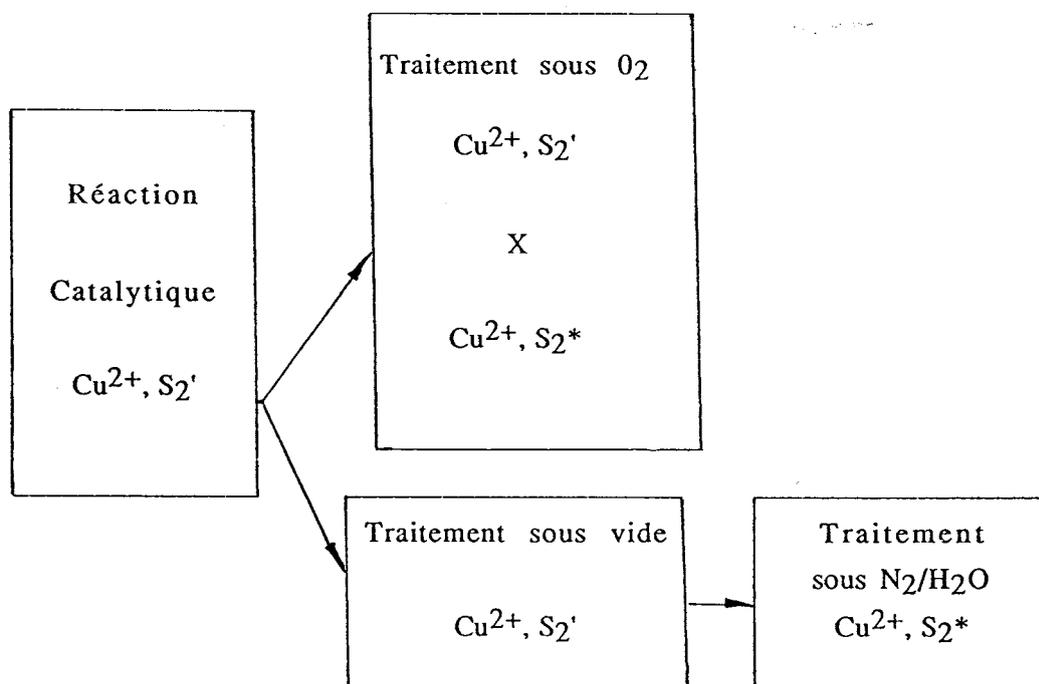
D'un point de vue quantitatif, après l'étape d'activation, la proportion de cuivre réduit s'élève à 84 % du cuivre total détecté par R.P.E., alors qu'après réaction, ce pourcentage est fonction des conditions opératoires (Tableau XXXVI) mais toujours supérieur à 84 %.

TABLEAU XXXVI

Dosage par R.P.E. du cuivre réduit après réaction catalytique, fonction de la durée, du temps de contact et de la température.

durée (h)	Cuivre réduit (% relatif)						
	0,5	1	2	4	20	27	50
Température (°C)							
200 (τ = 0,24 s)	87,3	89,7	86,2	90,7	92,5	93,4	92,6
230 (τ = 0,24 s)	91,5	93,2	90,6	94,2	94,1	94	95,3
260 (τ = 0,24 s)	93,2	95,1	92,8	94,2	98,1	98,3	99,1
230 (τ = 1,92 s)	89,5	92,3	91,5	95,6	94,5	95,7	96,2

Les traitements consécutifs à la réaction : les étapes de réoxydation, de réhydratation ou d'élimination ont leurs influences qui se schématisent selon:



Il faut remarquer que :

- Cu^{2+} , S_2^* donne un signal qui n'est observé qu'à 25°C ($g_{//} = 2,343$; $A_{//} = 1,53 \times 10^{-2} \text{ T}$) et peut correspondre au stade d'oxydation des hydrocarbures inclus dans la zéolithe et (ou) à une interaction entre le cuivre réoxydé et l'eau inclus dans la zéolithe.

- Cu^{2+} , S_2' est ici associée aux valeurs $g_{//} = 2,378$; $A_{//} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ T}$; $g_{\perp} = 2,062$) dans le cas des analyses après traitement sous O_2 ou après traitement sous vide (élimination du ligand hydrocarbure).

Les Tableaux XXXVII et XXXVIII montrent que la quantité de cuivre détecté après traitement sous O_2 n'est jamais équivalente à la quantité totale initiale.

TABLEAU XXXVII

Proportion de Cu^{2+} , relative au cuivre total,
observée après traitement sous O_2 ,
fonction de la température de la réaction catalytique préalable.

Conditions	Teneurs en Cu^{2+} (% relatif)			
	(25°C, 2h)	(100°C, 2h)	(250°C, 2h)	(250°C, 4h)
Traitement sous O_2				
Réaction catalytique				
T = 200°C, $\tau = 0,24$ s	-	39,6	42,1	47,3
T = 230°C, $\tau = 0,24$ s	25,1	28,4	30,6	31,9
T = 260°C, $\tau = 0,24$ s	22,7	23,8	25,2	-
T = 290°C, $\tau = 0,24$ s	-	11,9	12,6	-
activation sous N_2/H_2^*	52,3	53,2	59,4	62,7

* Les valeurs observées lorsque la réoxydation est consécutive à l'activation sont fournies pour illustrer l'influence de la réaction.

TABLEAU XXXVIII

Proportion de Cu^{2+} , relative au cuivre total,
observée après traitement sous O_2 ,
fonction du temps de contact lors de la réaction catalytique préalable.

Conditions	Teneurs en Cu^{2+} (% relatif)			
	(25°C, 2h)	(100°C, 2h)	(250°C, 2h)	(250°C, 4h)
Traitement sous O_2				
Réaction catalytique				
T = 230°C, $\tau = 0,24$ s	25,1	28,4	30,6	31,9
T = 230°C, $\tau = 0,48$ s	20,6	23,5	25,1	-
T = 230°C, $\tau = 1,92$ s	15,7	16,9	19	-
T = 230°C, $\tau = 3,84$ s	-	-	19,7	22,1

Dans nos conditions "Red-Ox", la réoxydation stoechiométrique du cuivre n'est donc jamais observée. Par ailleurs, quelles que soient les conditions de traitement, les signaux R.P.E. détectés sont attribuables à Cu^{2+} localisé dans le réseau zéolithique. L'étude de diffraction X, réalisée après le traitement sous O_2 , vérifie l'existence de la charpente zéolithique. Avec cette charpente, coexistent les phases : cuivre métallique (lorsque la température de réoxydation est inférieure à 100°C) et CuO (aux températures supérieures) (Figure 37).

Ces résultats peuvent être confrontés avec les études de Herman (88) et Jacobs (103) (104) sur le comportement "Red-Ox" du cuivre dans diverses zéolithes et plus particulièrement dans une zéolithe Y. Ces Auteurs montrent que la réduction du cuivre(II) s'effectue selon un mécanisme en deux étapes : Cu^+ est formé dans un premier temps, une partie de Cu^+ est ensuite réduite en cuivre métallique. Lors de la seconde étape, des conditions expérimentales sévères conduisent à deux types de Cu^0 . Une partie du Cu^0 migre hors des cages de la zéolithe, formant des cristallites à la surface, le Cu^0 résiduel formant de petits agglomérats dispersés dans les cages. Par ailleurs, dans une zéolithe CuNaA réduite par H_2 , J. TEXTER et al. (105) ont caractérisé par spectroscopie d'absorption et d'émission les espèces : Cu^+ , hydrures de cuivre : Cu^{2+}H^- et Cu^+H^- et cuivre métal formant des agglomérats dans les cavités et à la surface de la zéolithe.

Parmi ces diverses espèces, les techniques de la présente étude ne permettent de caractériser que le Cu(II) dans $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ et les agglomérats de cuivre métallique de dimension supérieure à la taille critique pour la détection X.

Cependant l'analyse de la réoxydation de la zéolithe, consécutive aux traitements réducteurs, est susceptible d'apporter des renseignements supplémentaires sur les espèces "cuivre réduit" dans le matériau. En effet, le Cu^+ et les petits amas de Cu^0 contenus dans les cavités de la zéolithe sont réoxydés de manière réversible (103) et participent de ce fait au signal R.P.E.. Par contre, les agglomérats de Cu^0 cristallisé sur la surface des cristaux ne peuvent être réoxydés que dans des conditions de températures élevées (104) : phénomène en accord avec nos résultats expérimentaux. Leur réoxydation conduit alors à CuO (103) externe à la zéolithe. La contribution de cette phase à la formation de Cu(II) localisé dans la zéolithe (88) est négligeable (Tableau XXXVIII).

Ces considérations vont permettre de déduire les quantités de Cu^+ et Cu^0 contenues dans la zéolithe, si l'on admet que la température de réoxydation

choisie est convenable, la différenciation de ces deux espèces étant néanmoins impossible. Le calcul s'effectue par mesure de la concentration de spins après le processus d'oxydation et soustraction des concentrations de spins mesurées après un des traitements réducteurs.

Le Tableau XXXIX présente les résultats de ce calcul pour $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ après les étapes d'activation et de réaction catalytique. Il montre que, dans les conditions de fonctionnement du réacteur, l'interaction avec le mélange CO_2/H_2 favorise l'apparition de Cu^0 à la surface de la zéolithe, la proportion de cette espèce augmentant avec la température et étant relativement peu sensible au temps de contact.

TABLEAU XXXIX

Teneur relative en cuivre réduit, présent dans les cavités de la zéolithe (Cu_C) et présent à la surface du matériau (Cu_S)
suite à l'activation et à la réaction catalytique (R.C.) ;
conditions de réoxydation : (250°C ; 2 h).

Teneur en cuivre (% relatif)		
Traitements préalables	Cu_C	Cu_S
Activation	43,8	40,6
R.C. (200°C, $\tau = 0,24\text{s}$, 50 h)	34,7	57,9
R.C. (230°C, $\tau = 0,24\text{s}$, 50 h)	25,9	69,4
R.C. (260°C, $\tau = 0,24\text{s}$, 50 h)	24,3	74,8
R.C. (290°C, $\tau = 0,24\text{s}$, 50 h)	12,6	87,4
R.C. (230°C, $\tau = 0,48\text{s}$, 50 h)	21,8	74,9
R.C. (230°C, $\tau = 1,92\text{s}$, 50 h)	15,3	81,0
R.C. (230°C, $\tau = 3,84\text{s}$, 50 h)	14,5	80,3

Ces résultats montrent qu'à chaque condition expérimentale de la réaction catalytique correspond un matériau différent (concentration en cuivre dans les cavités, types de cuivre, environnement des espèces cuivre, cristallinité des zéolithes et taille des cristallites de Cu^0 "de surface" différents).

Les réserves posées dans les conclusions du Chapitre précédent sont confirmées: la quantité de Cu^{2+} détectée par R.P.E. dans le catalyseur issu du réacteur I n'est pas représentative de la quantité présente lors de l'acte catalytique à l'état stationnaire.

Une discussion relativement élaborée de la relation entre les activités mesurées et les teneurs en différentes espèces cuivre est maintenant envisageable, sous réserve que les teneurs relatives déterminées dans ce paragraphe soient représentatives de la réalité du réacteur I. Le Tableau XL rassemble les résultats des corrélations entre les activités spécifiques (Tableau XXIX) et les teneurs en espèces cuivre:

TABLEAU XL

Applications de la technique des régressions linéaires à la recherche de relations activité-type de cuivre. Cas de $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$.

activités	a ($\text{molxg}^{-1}\text{xh}^{-1}\text{xmole d'ion}^{-1}$)	b ($\text{molxg}^{-1}\text{xh}^{-1}$)	r
$AS = a \text{Cu}^{2+}II + b$			
ASG	$- 8,9 \times 10^{-6}$	$0,56 \times 10^{-3}$	0,150
AS CH_3OH	$- 2,5 \times 10^{-6}$	$0,25 \times 10^{-4}$	0,188
AS $\text{CH}_3\text{OH} + \text{AS DME}$	$- 2,8 \times 10^{-6}$	$0,36 \times 10^{-4}$	0,118
AS $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$- 5,7 \times 10^{-7}$	$0,59 \times 10^{-5}$	0,159
ASCO	$- 2,3 \times 10^{-9}$	$0,47 \times 10^{-3}$	$0,4 \times 10^{-5}$
AS (Σ hydrocarbures)	$- 2,2 \times 10^{-6}$	$0,28 \times 10^{-4}$	0,186
$AS = a \text{CuC} + b$			
ASG	$9,3 \times 10^{-5}$	$- 1,27 \times 10^{-3}$	0,982
AS CH_3OH	$2,1 \times 10^{-6}$	$- 0,25 \times 10^{-4}$	0,999
AS $\text{CH}_3\text{OH} + \text{AS DME}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$- 0,48 \times 10^{-4}$	0,998
AS $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$5,6 \times 10^{-7}$	$- 0,74 \times 10^{-5}$	0,999
ASCO	$8,6 \times 10^{-5}$	$- 1,19 \times 10^{-3}$	0,979
AS (Σ hydrocarbures)	$1,9 \times 10^{-6}$	$- 0,72 \times 10^{-4}$	0,995
$AS = a \text{Cu}^{2+}I + b$			
ASG	$5,3 \times 10^{-5}$	$- 0,74 \times 10^{-3}$	0,962
AS CH_3OH	$1,2 \times 10^{-6}$	$- 1,41 \times 10^{-4}$	0,995
AS $\text{CH}_3\text{OH} + \text{AS DME}$	$2,2 \times 10^{-6}$	$- 0,27 \times 10^{-4}$	0,987
AS $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$3,3 \times 10^{-7}$	$- 0,43 \times 10^{-5}$	0,989
ASCO	$4,9 \times 10^{-5}$	$- 0,69 \times 10^{-3}$	0,957
AS (Σ hydrocarbures)	$1,1 \times 10^{-6}$	$- 7,14 \times 10^{-4}$	0,994

- $\text{Cu}^{2+}_{\text{II}}$ mesuré "in situ" dans le réacteur II après les séquences: traitement sous N_2 , activation sous N_2/H_2 et réaction catalytique,

- Cu_C mesuré dans les mêmes conditions selon le mode de calcul défini précédemment,

- $\text{Cu}^{2+}_{\text{I}}$ mesuré après les séquences: (traitement sous N_2 , activation sous N_2/H_2 , réaction catalytique et traitement sous N_2) dans le réacteur I, puis remise à l'air (Tableau XXXI).

Les activités et les teneurs en cuivre différentes résultent de modification des temps de contact. Les temps de contact calculés semblables n'impliquent en toute rigueur pas des caractéristiques de fonctionnement de réacteur identiques. Des caractéristiques proches seront néanmoins admises pour les deux réacteurs.

L'absence de liaison significative entre l'une quelconque des activités et la teneur en première espèce rend improbable la participation du Cu^{2+} résiduel dans les cavités de la zéolithe à l'activité du matériau. Par contre, des coefficients de corrélation proches de 1 sont toujours observés avec les deux autres espèces. Ces derniers résultats ne sont pas en contradiction, en effet, la quantité de Cu^{2+} initiale est réduite d'environ 95 % à l'issue de la réaction et seul le cuivre aisément réoxydable est à l'origine des espèces Cu^{2+} détectées. Ils semblent indiquer que, dans le schéma préalablement proposé, le cuivre participant soit sous forme réduite (localisé dans les cavités de la zéolithe).

CONCLUSION

Le présent travail avait pour objectifs :

- la valorisation de petites molécules,
- la préparation et la caractérisation de matériaux zéolithiques en tant que catalyseur d'hydrogénation.

Notre choix s'est porté sur l'étude de la zéolithe A en tant que catalyseur d'hydrogénation du dioxyde de carbone lorsque les ions Cu^{2+} échangent les ions sodium de la zéolithe initiale. En effet, il est bien connu que le cuivre est actif pour cette réaction catalytique. Afin d'atteindre nos objectifs, il nous a fallu déterminer des conditions opératoires : enchaînement d'opérations unitaires, permettant d'obtenir le maintien de la charpente zéolithique et la présence d'ions Cu^{2+} localisés dans les sites de cette charpente. La pluralité de ces sites nécessite l'usage d'une sonde locale sensible à l'environnement : l'analyse R.P.E. a été retenue.

Nous montrons que les facteurs : concentrations respectives des différents cations et degrés d'hydratation déterminent le positionnement du cation Cu^{2+} dans la maille ainsi que la stabilité thermique de cette maille.

L'objectif : valorisation des petites molécules, ne peut prétendre avoir été atteint à l'issue de ce seul travail. En effet, une large distribution des produits est observée. Il faut remarquer que les produits : méthanol, diméthyl-éther, éthanol et méthane sont des produits valorisables ; leur mélange posera néanmoins des problèmes de séparation importante.

Nous montrons l'incidence de la teneur en cuivre de la zéolithe sur les caractéristiques de la réaction. L'activité spécifique globale est en effet fonction de la teneur en cuivre. Nous avons ensuite développé une étude approfondie de l'échantillon : $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$, qui contient le maximum de cuivre en site échangé.

Son étude met en évidence les phénomènes "Red-Ox" qui se développent lors de l'activation de l'échantillon par un mélange N_2/H_2 et lors de l'acte catalytique. Nous montrons l'existence d'au moins trois types de cuivre ($(\text{Cu}^{2+}, \text{S}_2')$, Cu_C et Cu_S) lorsque le système fonctionne en régime permanent. Une liaison entre la teneur en ces différentes espèces et les performances

catalytiques du système est particulièrement nette avec l'espèce Cu_C (ensemble du cuivre réduit, facilement réoxydable présent dans les cavités de la zéolithe).

La valorisation de petites molécules et de zéolithes en tant que catalyseurs dans ce nouveau domaine restent donc des thèmes de recherche réalistes. Dans le cadre particulier du présent sujet, des problèmes non négligeables devront être résolus:

- selon notre hypothèse, où la formation des produits résulte d'un enchaînement de réactions consécutives à partir du méthanol, cet enchaînement doit être maîtrisé de manière à orienter vers des molécules valorisables,

- la répartition du cuivre entre les trois sites observés devra être contrôlé pour optimiser la teneur en l'espèce Cu_C .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - F.E. MASSOTH, *Adv. Catal.*, 1978, **25**, 286.
- 2 - J.A. DALMON et G.A. MARTIN, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 1979, **75**, 1011.
- 3 - F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI et M. KOCSIS, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 1981, **77**, 1003.
- 4 - F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI et M. KOCSIS, *J. Catal.*, 1981, **68**, 371.
- 5 - F. SOLYMOSI, A. ERDOHELYI et T. BANSAGI, *J. Catal.*, 1981, **68**, 67.
- 6 - M. PIJOLAT, Thèse Lyon, 1983.
- 7 - H. BAUSSART, R. DELOBEL, M. LE BRAS et J.M. LEROY, *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 1987, **83**, 1711.
- 8 - F. NOZAKI, T. SODESAWA, S. SATOH et K. KIMURA, *J. Catal.*, 1987, **104**, 339.
- 9 - J. BARRAULT, C. FORQUY, J.C. MENZO et R. MAUREL, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1981, , 373.
- 10 - V. GRIGNARD, "Industrie du Méthanol de Synthèse : Traité de Chimie Organique", Volume V, 824.
- 11 - E. RAMAROSON, R. KIEFFER et A. KIENNEMANN, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 645.
- 12 - T. IIZUKA, M. KOJIMA et K. TANABE, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1983, 638.
- 13 - V.N. IPATIEFF et G.S. MONROE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 2168.
- 14 - Y. OGIMO et M. TANI, *Nippon Kagakukaishi*, 1975, 1878.
- 15 - A. DELUZARCHE, R. KIEFFER et A. MUTH, *Tetrahedron Lett.*, 1977, **38**, 3357.
- 16 - A. YAROVSKII, *Kinet. Katal.*, 1980, **21**, 97.
- 17 - M. BOWKER, H. HOUGHTON et K.C. WAUGH, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1981, **77**, 3023.
- 18 - B. DENIS, R.P.A. SNEEDEN et C. HAMON, *J. Mol. Catal.*, 1982, **17**, 359.
- 19 - E. RAMAROSON, R. KIEFFER et A. KIENNENANN, *Appl. Catal.*, 1982, **4**, 281.
- 20 - Y. AMANOMIYA et T. TAGAWA, *Proc. 8th Int. Congr. Catalysis*, Berlin, 1984, **2**, 557.
- 21 - T. TAGAWA, G. PLEIZIER et Y. AMENOMIYA, *Appl. Catal.*, 1985, **18**, 285.
- 22 - R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN et J.B. BULKO, *J. Catal.*, 1979, **56**, 407.

- 23 - V. PATZELOVA, A. ZUKAL, Z. TVARUZKOVA, O. MALICEK et J. HERROVSKU, "Studies in Surface and Catalysis", P.A. JACOBS, ed., Elsevier Science pub., Amsterdam, 1984, **18**, 367.
- 24 - B. DENISE, Brevet Européen, 1984, 2 538 266.
- 25 - P. THOMAS, Mémoire de D.S.R., Lille, 1987.
P. THOMAS, H. BAUSSART, A. NOEL et J.M. LEROY, J. Chim. Phys. 1988, 85(9), 853.
- 26 - D.W. BRECK, W.G. EVERSOLE, R.M. MILTON, T.B. REED et T.L. THOMAS, J. Am. Chem. Soc., 1953, **78**, 5963.
- 27 - B.H. WIERS, R.J. GROSSE et W.A. CILLY, Environ. Sci. Technol., 1982, **16**, 617.
- 28 - D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieve", WILEY Interscience, New-York, 1974, 133.
- 29 - E. FREUND et C. MARCILLY, Revue de l'I.F.P., 1972, **37**, 247.
- 30 - C. MARCILLY et J.P. FRANCK, Revue de l'I.F.P., 1974, **39**, 337.
- 31 - R.A. SCHOONHEYDT, L.J. VANDAMME, P.A. JACOB et J.B. UYTTERHOEVEN, J. Catal., 1976, **43**, 292.
- 32 - L.V.C. REES, Proceed. of the 6th Intern. Zeolite Conf., D. OLSON et A. BISIO ed., Butterworth pub., Guilford, 1984, 627.
- 33 - F. HELFERICH et M.S. PLESSET, J. Chem. Phys., 1958, **28**, 418.
- 34 - M. GUISNET, M. RUMEAU et B. TYBURCE, J. Chim. Phys., 1986, **83**, 255.
- 35 - L. BROUSSARD et D.P. SHOEMAKER, J. Am. Chem. Soc., 1960, **82**, 1041.
- 36 - D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieves", WILEY Interscience, New-York, 1974, 353.
- 37 - E.M. FLANIGIEN, H. KHATAMI et H.A. SZYMANSKI, Adv. Chem. Ser., 1971, **101**, 201.
- 38 - H.S. SHERRY et H.F. WALTON, J. Phys. Chem., 1967, **71**, 1457.
- 39 - I.J. GAL, O. JANKOVIC, S. MALCIC, P. RADOVANOV et M. TODOROVIC, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1971, **67**, 999.
- 40 - A.S.T.M. 15 - 0014,
O. OSWALD, Z. Crystall., 1961, 116.
- 41 - N. PETRANOVIC et U. SUSIC, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1981, **77**, 379.
- 42 - H. LECHERT, "Zeolites Science and Technology (Serie E : Appl. Sci.)", F.R. RIBEIRO, A.E. RODRIGUES, L.D. ROLLMANN et C. NACCACHE ed., MARTINUS NIJHOFF Pub., Boston, 1984, **80**, 151.
- 43 - B. CONGHLAN, W. M. CARROLL et W. A. Mc CANN, Proceed. of the Royal Irish Acad., Sect. B, 1976, **76**, 348.
- 44 - T.B. REED et D.W. BRECK, J. Am. Soc., 1956,**78**, 5972.

- 45 - B. COUGHLAN et W. M. CARROLL, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1976, **72**, 2016.
- 46 - C. DIMITROV, Z. PAPOVA, S. MLADENOV, K. H. STEINBERG et H. SIEGEL, *Z. Chem.*, 1981, **21**, 91.
- 47 - A. DYER et M. J. WILSON, *Thermochim. Acta*, 1974, **10**, 299.
- 48 - J. C. CARRU, Thèse Lille, 1986.
- 49 - M. NITTA, K. OGAWA et K. AOMURA, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1976, **72**, 2893.
- 50 - J. D. BERNALL et R. H. FOULER, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.
- 51 - D. W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieves", WILEY Interscience, New-York, 1974, 441
- 52 - H. BREMER, W. WORK, R. SHODEL et F. VOGT, *Adv. Chem. Ser.*, 1973, **121**, 289.
- 53 - A. S. BERGER, T. I. SAMSONOVA et L. K. JAKOVLEV, *Izv. Akad. Nauk U.S.S.R., Ser. Khim.*, 1971, 2129.
- 54 - S MATSUMOTO, M. NITTA, K. OGAWA et K. AOMURA, *Bull. Chem. Soc. Jepen*, 1975, **48**, 1169.
- 55 - G. H. KUHL, *J. Catal.*, 1973, **29**, 270.
- 56 - J. P. TEMPERE et D. DELAFOSSE, *J.Catal.*, 1975, **39**, 1.
- 57 - P. A. JACOBS, W. ROBERT, R. A. SCHOONHEYDT et J. B. UYTTERHOOVEN, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1976, **72**, 1221.
- 58 - M. W. ANDERSON et L. KEVAN, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3206.
- 59 - V. GRAMLICH et W.M. MEIER, *Z. Crystallog.*, 1971, **133**, 134.
- 60 - R. Y. YANAJIDA, A. A. AMARO et K. STEFF, *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 805.
- 61 - K. OGAW, M. NITTA et K. AOUMURA, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 1235.
- 62 - R. L. FIROR et K. STEFF, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3091.
- 63 - K. OH KOH, H. CHOU et M. S. JHON, *J. Catal.*, 1986, **98**, 126.
- 64 - J. T. PLUTH et J. V. SMITHE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **105**, 1192.
- 65 - H. LEE et L. KEVAN, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5776.
- 66 - M. W. ANDERSON et L. KEVAN, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 1850.
- 67 - M. NARAYUNA et L. KEVAN, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, **82**, 213.
- 68 - R.G. HERMAN, *Inorg. Chem.*, 1976, **18**, 995.
- 69 - E.G. DEROUANE, M. MESTDAGH et L. VIELVOYE, *J. Catal.*, 1974, **33**, 169.
- 70 - C. CHAO et J.M. LUNSFORD, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 2890.
- 71 - C. CHAO, *J. Mag. Reson.*, 1973, **10**, 1.
- 72 - J.C. CONESA et J. SORIA, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1979, **75**, 406.
- 73 - H.S. LEE et K. SEFF, *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**, 397.
- 74 - J.C. CONESA et J. SORIA, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1979, **75**, 423.

- 75 - D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieves", WILEY Interscience, New-York, 1974, 463.
- 76 - I.E. MAXWELL, Adv. Catal., 1982, 31, 1.
- 77 - J.M.D. TASCAN, M.M. MESTDAGH et B. DELMON, J. Catal., 1986, 97, 312.
- 78 - R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN et J.P. BULKO, J. Catal., 1979, 56, 407.
- 79 - J.R. ANDERSON, "Structure of Metallic Catalysts". Academic Press, London, 1974, 362.
- 80 - N.P. DAVIDOVA, M.L. VALCHEVA et D.M. SHOPOV, "Studies in Surface Science and Catalysis (12) : Metal Microstructures in Zeolites", P.A. JACOBS, N.I. JAEGER, P. JIRU et G. SHULZ-EKLOFF, ed., Elsevier Sci. Pub., Amsterdam, 1982, 253.
- 81 - G. BUSCA et V. LORENZELLI, Mater. Chem., 1982, 7, 89.
- 82 - R. KIEFFER, E. RAMAROSON, A. DELUZARCHE et Y. TRAMBOUZE, React. Kinet. Catal., 1981, 16, 207.
- 83 - X. XIAODING, E.B.M. DOESBURG et J.J.F. SCHOLTEN, Catalysis Today, 1987, 2, 125.
- 84 - H.F. WOODWARD, "Encyclopedia of Chemical Technology (13)", K. OTHMER ed., REINHOLD Pub., New-York, 1969, 370.
- 85 - Yu B. KAGAN, G.J. LIN, A. Ya. KOZOVSKII, S.M. LOKTEV, E.V. SLIVIMSKII, A.N. BAKIROV, P. NAUMOV, I.K. KHLUDENOV, S.A. KUDINOVET, Yu I. GOLOVKIM, Kinet. Katal., 1976, 17, 440.
- 86 - D. J. ELLIOT et F. PENNELLA, J. Catal., 1988, 114, 90.
- 87 - S. J. De CANIO, J.R. SOHN, P. O. FRITZ et J.H. LUNSFORD, J. Catal., 1986, 101, 132.
- 88 - R. G. HERMAN, J. H. LUNSFORD, H. BEYER, P.A. JACOBS et J. B. UYTTERHOEVEN, J. Phys. Chem., 1975, 79, 2388.
- 89 - L. E. MAXWELL et E. DRENT, J. Catal., 1979, 56, 268.
- 90 - R. A. FRIEDEL et R. B. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc., 1956, 72, 1212.
- 91 - C. D. CHANG, W. H. LANG et A. J. SILVESTI, J. Catal., 1979, 56, 268.
- 92 - G. J. HUTCHINGS, L. J. VAN RENSBURG, W. PICKL et R. HUNTER, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1988, 84, 1311.
- 93 - H. CHOUKROUN, D. BRUNEL et A. GERMAIN, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 6.
- 94 - J.K.A. CLARKE, R. DARCY, B.F. HEGARTY, E. O'DONOGHUE, V. AMIREBRAHIMI et J.J. ROONER, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986, 425.
- 95 - F. FISHER et H. TROPSCH, Chem. Ber., 1926, 59, 830.
- 96 - J.F. KUMMER et P.H. EMETT, J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 5177.

- 97 - H. PICHLER et H. SHULZ, *Chem. Ing. Tech.*, 1970, **12**, 1160.
- 98 - Yu B. KAGAN, A. Ya. ROZOVSKII, G.I. LIN, E.V. SLIVIMSKII, S.M. LOKTEV, L.G. LIBEROVET, A.N. BASHKIROV, *Kinet. Katal.*, 1975, **16**, 809.
- 99 - Yu B. KAGAN, G.I. LIN, A.Y. ROZOVSKII, S.M. LOKTEV, E.V. SLIVIMSKII, A.N. BASHKIROV, I.P. NAUMOV, I.K. KHLUDENEV, S.A. KUDINOV et Yu I. GOLOVKIM, *Kinet. Catal.*, 1976, **17**, 440.
- 100 - G.R. APAI, J.P. MONNIER et M.J. HANRAHAN, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 212.
- 101 - T.H. FLEISH et R.L. MIEVILLE, *J. Catal.*, 1986, **97**, 284.
- 102 - G.C. CHICHEN et K.W. WAUGH, *J. Catal.*, 1986, **97**, 280.
- 103 - P.A. JACOBS, M. TIELEN, J.P. LINART, J.B. UYTTERHOEVEN et H. BEGER, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1976, **72**, 2793.
- 104 - P.A. JACOBS, J.P. LINART, H. NIJS et J.B. UYTTERHOEVEN, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1977, **73**, 1745.
- 105 - J. TEXTER, D.H. STROME, R.G. HERMAN et K. KLIER, *J. Phys. Chem.*, 1977, **81**, 333.

GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

LES ZEOLITHES

Les zéolithes sont des minéraux, appartenant à la famille des aluminosilicates, dont plus de 40 variétés naturelles ont été recensées. R.M. BARRER ((1), (2), (3), (4)) fut l'un des tous premiers à étudier leurs propriétés physicochimiques et, en particulier, à réussir les synthèses de plusieurs de leurs variétés.

La commercialisation des premières zéolithes de synthèse a commencé en 1954. A ce jour et, plus particulièrement, depuis la découverte de nouvelles variétés par R.M. MILTON, le nombre de types différents de ces matériaux de synthèse est supérieur à 150 (5).

D.W. BRECK (6) a décrit ces aluminosilicates naturels et synthétiques (hydratés) par leur structure cristalline constituée par un réseau tridimensionnel de tétraèdres "SiO₄" et "AlO₄" reliés par des atomes d'oxygène communs. La Figure AI-1 décrit un de ces tétraèdres et définit l'ordre de grandeur de ses paramètres géométriques (7), (8).

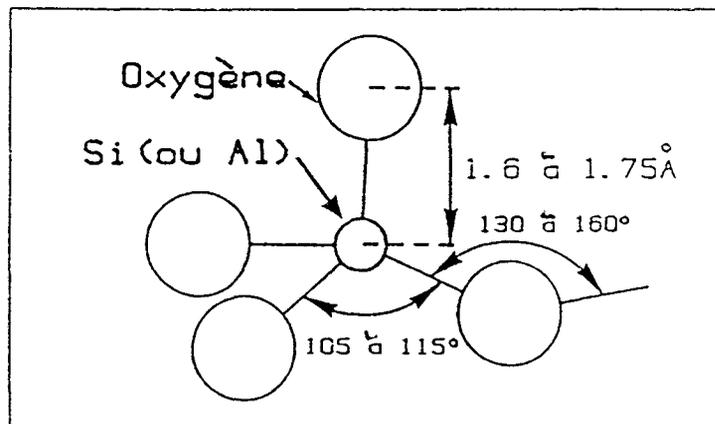


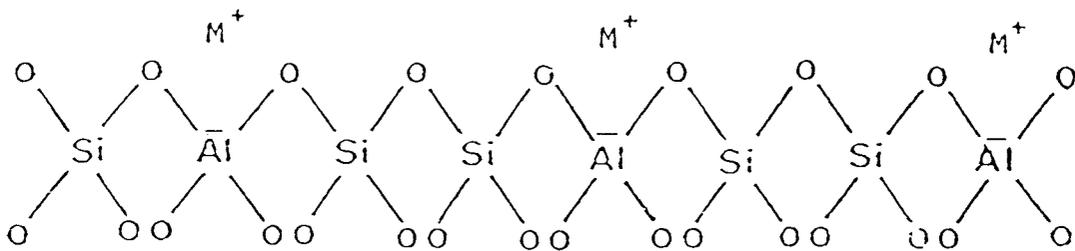
Figure AI-1 - TETRAEDRE DE BASE SiO₄ ou AlO₄⁻

Ces enchaînements forment des polyèdres qui s'ordonnent pour former le cristal de la zéolithe. L'espace vacant délimité par cette charpente aluminosilicique est organisé en cavités et canaux parfaitement calibrés, constituant un véritable tamis moléculaire. Les dimensions des canaux

varient selon le type de la zéolithe : de 3×10^{-10} m pour la zéolithe A à 10×10^{-10} m pour la zéolithe Ω .

Des molécules d'eau ainsi que des cations compensateurs de charge (neutralisation de la charge négative due à la présence des groupements AlO_4^-) se trouvent généralement dans le réseau. Les cations, dans la plupart des cas des alcalins ou des alcalino-terreux, sont mobiles et peuvent être échangés par d'autres cations. De même, la liberté des molécules d'eau dans le réseau permet la déshydratation réversible de ces matériaux.

Le réseau de ces aluminosilicates est généralement schématisé par :

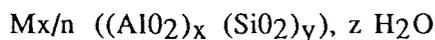


où M^+ représente le cation compensateur de charge.

L'ordre des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 est généralement inconnu car les atomes Al et Si ne peuvent être distingués par diffraction des rayons X, leurs facteurs de diffusion étant très proches. Il est admis que 2 tétraèdres AlO_4 ne peuvent être directement liés (9) et que, de ce fait, pour un rapport Si/Al > 1 , une alternance régulière des SiO_4 et des AlO_4 existe.

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

La description générale présentée ici est en bon accord avec la mise au point récente de J.V. SMITH (10). La formule chimique des zéolithes peut alors s'exprimer par une "cellule cristallographique unitaire".



- où :
- M est un cation de valence n,
 - $((AlO_2)_x (SiO_2)_y)$ est le réseau tridimensionnel dont le rapport Si/Al peut varier de 1 à 5×10^4 (12).
 - z est le nombre de molécules d'eau.

De par leurs structures et leurs compositions, les zéolithes ont de nombreuses applications dont les plus importantes sont :

- l'absorption,
- l'échange d'ions,
- la catalyse.

Les zéolithes A, faujasites et mordenites sont les minéraux possédant le plus d'applications industrielles (13).

CLASSIFICATION STRUCTURALE

- Polyèdres et classification :

Un certain nombre de classifications structurales des zéolithes a été proposé. Actuellement la tendance est de considérer les modes de liaison des polyèdres primaires (Figure AI-2) comme des unités géométriques bien définies appelées en anglais "S.B.U." (Secondary Building Units) (14) qui constituent la base de la classification des zéolithes.

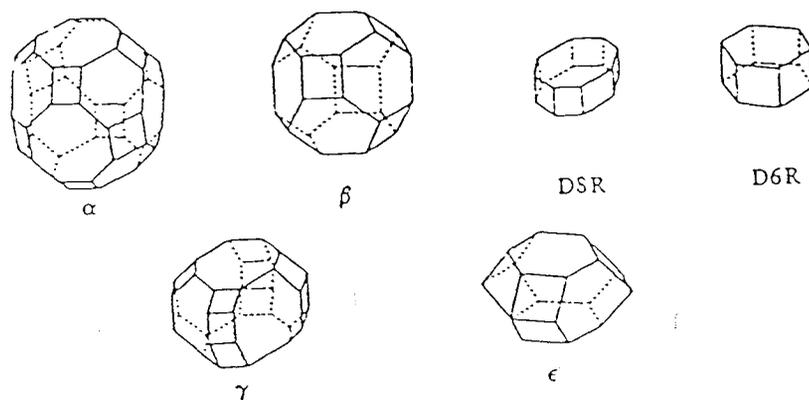


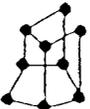
Figure AI-2 - POLYEDRES PRIMAIRES -

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

De cette manière, on obtient sept familles ou groupes de zéolithes (Tableau AI-1) à l'intérieur desquels les composés ont un arrangement géométrique commun, qui correspond à une disposition particulière des tétraèdres "SiO₄" et "AlO₄⁻".

Tableau AI-1 (6)

Le point (•) représente le centre des tétraèdres

Groupe	S.U.B. (mode de liaison des polyèdres primaires)
1)	 <u>S4R</u> (ZEOLITHES: ANALCIME, PHILLIPSITE, ETC)
2)	 <u>S6R</u> (ZEOLITHES: ERIONITE, OFFRETITE, T, ETC)
3)	 <u>D4R</u> (ZEOLITHES: A, ZK-4, ETC)
4)	 <u>D6R</u> (ZEOLITHES: FAUJASITE, X, Y, CHABAZITE, ETC)
5)	 <u>COMPLEXE 4-1, UNITE T₅₋₁₀⁰</u> (ZEOLITHES: NATROLITE, THOMSONITE, ETC)
6)	 <u>COMPLEXE 5-1, UNITE T₈₋₁₆⁰</u> (ZEOLITHES: HORDENITE, FERRIERITE, ETC)
7)	 <u>COMPLEXE 4-4-1, UNITE T₁₀₋₂₀⁰</u> (ZEOLITHES: CLINOPTILOLITE, ETC)

Certaines zéolithes synthétiques sont rattachées aux minéraux et sont précisées dans le Tableau AI-1, mais la plupart d'entre elles ont une structure qui reste mal connue à l'heure actuelle.

Le Tableau AI-2 énumère, pour la plupart des zéolithes naturelles et quelques zéolithes synthétiques, la formule d'une maille élémentaire, le type de la cage polyédrique, la densité du réseau cristallin, le nombre de canaux existant, ainsi que les dimensions des principaux canaux.

Tableau AI-2

GROUPE	NOM ET FORMULATION TYPE	TYPE DE POLYEDRE PRIMAIRE	DENSITE DE CHARPENTE g/cm ³	VOLUME DES PORES cm ³ /g	ORGANISATION DES CANAUX NOMBRE DE DIMENSIONS	DIMENSION DES PRINCIPAUX CANAUX Å
1 54R	GISMONDINE Ca (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₈ · 16H ₂ O	_____	1,52	0,46	3	3,1 x 4,4
	ANALCINE Na ₁₆ (AlO ₂) ₁₆ (SiO ₂) ₃₂ · 16H ₂ O	_____	1,85	0,18	1	2,6
2 56R	SODALITE HYDRATEE Na ₈ (AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₆ · 7,5H ₂ O	β	1,72	0,35	3	2,2
3 04R	ZEOLITHE A Na ₁₂ (AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂ · 27H ₂ O	β	1,27	0,47	3	4,2
4 DGR	ZEOLITHE X Na ₈₆ (AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆ · 264H ₂ O	β-26 faces type 11	1,31	0,50	3	7,4
	ZEOLITHE Y Na ₅₆ (AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆ · 25H ₂ O	β-26 faces	1,25 1,29	0,48	3	7,4
5 T ₅₀ 10	MATROLITE Na ₁₆ (AlO ₂) ₁₆ (SiO ₂) ₂₄ · 16H ₂ O	_____	1,76	0,23	2	2,6 x 3,9
6 T ₈₀ 16	MORDENITE Na ₈ (AlO ₂) ₈ (SiO ₂) ₄₀ · 24H ₂ O	_____	1,70	0,28	2	6,7 x 7,0
7 T ₁₀₀ 20	CLINOPTILOLITE Na ₆ (AlO ₂) ₆ (SiO ₂) ₃₀ · 24H ₂ O	_____	1,71	0,34	?	?
		Type de cristal	masse volumique g/cm ³	volumé des pores cm ³ /g		
Zéolithe synthétique	Z S M S (TPA·Na ₂) ₀ ·Al ₂ O ₂ ·S-100SiO ₂ ·YH ₂ O T.P.A : ion tétrapropylammonium	tétragonal a=23,2 c=19,9	_____	0,10	2	5,4 x 5,6 5,2 x 5,8

LES PROPRIETES D'ABSORPTION

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

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

Les grandeurs qui influencent cette sorption dans les zéolithes sont :

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

Le diamètre des fenêtres dépend de la structure zéolithique, mais aussi du nombre et de la taille des cations présents, car une partie de ces cations se fixe sur le pourtour de la fenêtre. A titre d'exemple, le simple échange des ions Na^+ par les ions Ca^{2+} diminue l'encombrement stérique dû aux cations et en conséquence le diamètre de la fenêtre est modifié (Tableau AI-3). (15).

Tableau AI-3

Formule	Type abréviation	Dénomination commerciale	Diamètre des fenêtres (nm)	Diamètre des cavités (nm)
$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}27\text{H}_2\text{O}$	NaA	Tamis 4 A	0,35	1,14
$\text{Ca}_{4,5}\text{Na}_3(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}30\text{H}_2\text{O}$	CaA	Tamis 5 A	0,42	1,14

Les molécules ne peuvent pénétrer par diffusion dans le réseau que si celles-ci peuvent passer à travers les fenêtres, lesquelles ont un diamètre de l'ordre de grandeur des molécules. Le Tableau AI-4 (15) montre que la quantité sorbée décroît brutalement lorsque le diamètre de la molécule dépasse une certaine valeur reliée aisément au diamètre des fenêtre.

Tableau AI-4

Absorbat	Diamètre critique (nm)	Pression ($10^5 \times \text{Pa}$)	Quantité absorbée	
			4 A $\text{g} \times \text{g}^{-1}$	5 A $\text{g} \times \text{g}^{-1}$
CO_2	0,33	0,93	0,188	0,244
CH_3OH	0,36	0,93	0,365	0,366
C_3H_8	0,43	0,80	0,017	0,130
$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	0,43	0,93	0,002	0,131
C_6H_6	0,37 - 0,70	0,12	0,003	0,002

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

ECHANGE IONIQUE

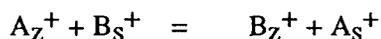
Les cations compensateurs de charge peuvent être échangés par d'autres cations. Ce processus s'effectue généralement en solution aqueuse (échange hydrothermal) (16), (17).

Le taux d'échange dépend des paramètres (18) :

- le type du cation (taille et charge),
- la température,
- la concentration du cation dans la solution,
- les anions associés à ce cation dans la solution,
- le solvant,
- la structure de la zéolithe.

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

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



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

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

ou, en terme de fraction molaire équivalente :

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

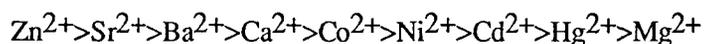
avec K_s le coefficient de sélectivité de l'échange et le facteur E regroupant tous les coefficients d'activité.

Cette écriture suppose tout d'abord que la zéolithe Az est stable au contact de la solution contenant le cation B. Cette condition n'est pas réalisée avec des solutions aqueuses à caractère faiblement acide (pH = 6,5). La plupart des structures zéolithiques y sont en effet instables, leurs édifices cristallins étant altérés et au cas extrême détruits. Cette instabilité résulte d'une extraction des atomes d'aluminium hors du squelette. La destruction est d'autant plus rapide que le rapport atomique Si/Al est petit.

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

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

En particulier, l'échange entre la zéolithe de type A et les ions multivalents présente des difficultés du fait de la faible valeur de son rapport atomique Si/Al. Breck et co-auteurs (19) rapportent la possibilité d'échange entre la zéolithe NaA et les ions divalents, définissent la règle de sélectivité suivante :



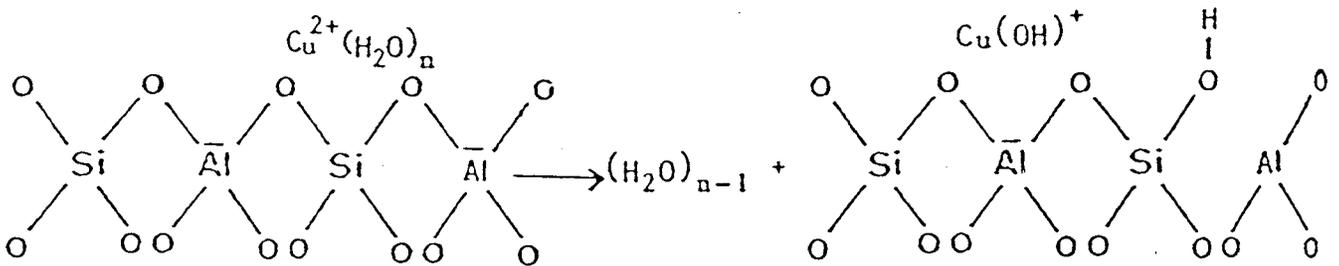
et notent que l'échange avec l'ion Cu^{2+} détruit la structure cristalline de la zéolithe.

Plus récemment Wiers et Cilley (20) vérifient cette constatation mais, signalent la possibilité d'échange irréversible entre l'ion Cu^{2+} et la zéolithe NaA préalablement échangée avec Ca^{2+} .

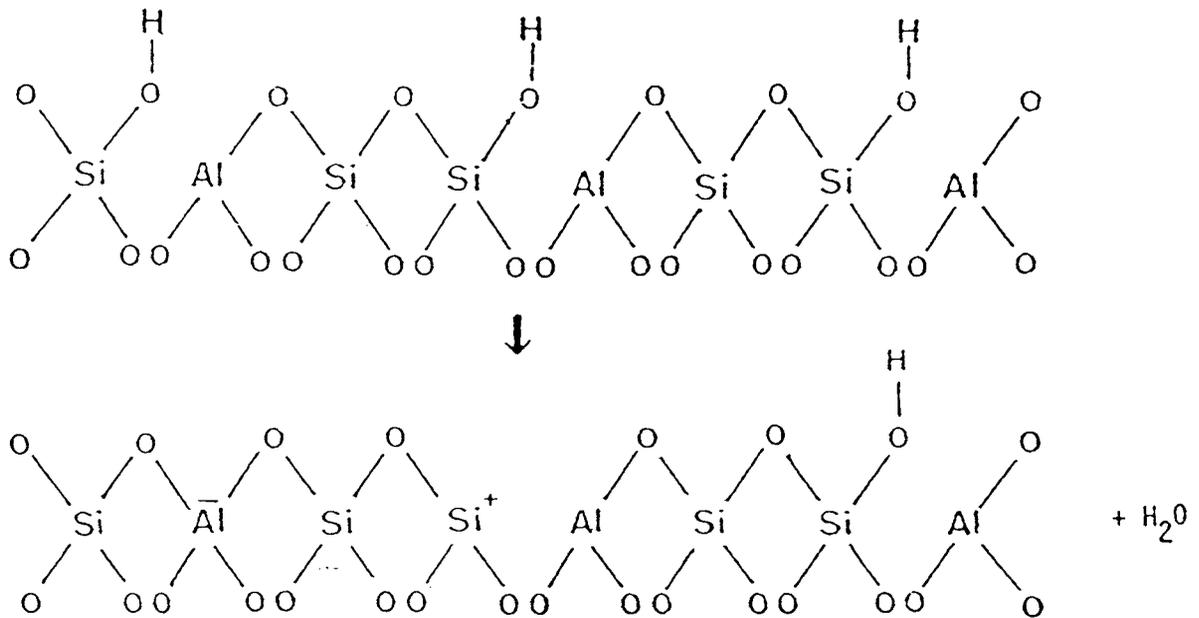
INTERET CATALYTIQUE DES ZEOLITHES

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

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



Les sites acides de Lewis sont obtenus par chauffage poussé de la zéolithe, ils sont engendrés par déshydratation de deux centres protoniques adjacents. Par simple déshydratation des sites acides de Brönsted selon (21) :



Devant le remarquable succès des zéolithes comme catalyseurs acides, il faut noter qu'un effort relativement faible a été conduit dans le domaine de la

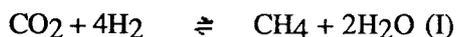
catalyse non-acide. Récemment, un regain d'intérêt est apparu pour leur application dans ce domaine. En particulier, elles ont été utilisées avec succès dans les réactions suivantes :

- oxydation, hydrogénation, déshydrogénation, oligomérisation (22)
- hydrocondensation des oxydes de carbone ((23), (24)).
- conversion du gaz de synthèse et des mélanges $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (zéolithe du type mordénite active associée au cuivre et au zinc (25)).

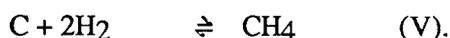
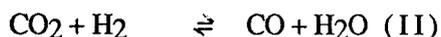
**HYDROGENATION DU DIOXYDE DE CARBONE
DONNEES THERMODYNAMIQUES**

METHANATION DE CO₂

L'hydrogénation du dioxyde de carbone :



est accompagnée des réactions secondaires :



Les constantes relatives à ces équations sont rassemblées dans le tableau AII-1, hormis celles de la réaction (V) négligeable aux températures de méthanation (250 - 450°C) (26).

TABLEAU AII-1

DONNEES THERMODYNAMIQUES

		TEMPERATURE ° K				
		REACTION				
		I	II	III	IV	
Chaleur de Réaction	300	- 165,18	41,25	- 172,58	- 206,36	
	400	- 170,16	40,65	- 173,44	- 210,81	
	$\Delta H \text{ (kJxmol}^{-1}\text{)}$	500	- 174,89	39,84	- 173,72	- 214,73
	600	- 178,66	38,90	- 173,55	- 218,02	
Variation d'Energie libre de la Réaction	300	- 113,34	28,53	- 119,81	- 141,92	
	400	- 95,31	24,28	- 102,08	- 119,76	
	$\Delta G \text{ (kJxmol}^{-1}\text{)}$	500	- 76,05	20,29	- 84,185	- 96,54
	600	- 55,87	16,46	- 66,29	- 72,58	
Constante d'équilibre log Kp	300	19,725	- 4,999	20,850	24,698	
	400	12,440	- 3,169	13,323	15,630	
	500	7,941	- 2,119	8,790	10,080	
	600	4,862	- 1,432	5,768	6,314	

La réaction (I) est une réaction réversible, exothermique, dont la chaleur de réaction augmente régulièrement par élévation de la température. Elle requiert l'emploi de catalyseurs pour l'obtention d'une vitesse acceptable à basse température.

METHANOLATION DE CO₂

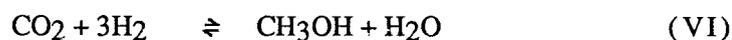
La production de méthanol à partir du gaz de synthèse : CO/H₂, a fait l'objet de très nombreuses études et de beaucoup de Brevets, par contre, peu de travaux ont été publiés sur la méthanolation du dioxyde de carbone.

II - 1 - Données thermodynamiques

Le méthanol est l'un des produits les moins favorisés thermodynamiquement lors de l'hydrogénation de CO₂ (27), la formation d'alcools supérieurs et d'hydrocarbures étant accompagnée d'une variation d'énergie libre plus négative, ce résultat est illustré par la figure AII-1.

La synthèse du méthanol à partir de CO₂ est possible selon deux voies :

- soit directement selon :



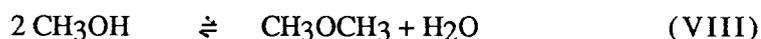
- soit compte tenu d'un équilibre de rétrogration du gaz à l'eau :



suivi de la synthèse :



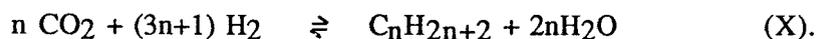
On peut produire aussi le dyméthyl-éther par la déshydratation du méthanol :



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



D'autres réactions secondaires sont possibles :



Les constantes relatives aux principales réactions sont rassemblées dans le tableau AII-2.

TABLEAU AII-2
DONNEES THERMODYNAMIQUES

	TEMPERATURE ° K	REACTION			
		VI	II	VII	I
Chaleur de Réaction ΔH (kJxmol ⁻¹)	298	- 49,52	41,25	- 90,77	- 164,93
	400	- 54,12	40,65	- 94,84	- 170,16
	500	- 58,16	39,84	- 98,10	- 174,89
	600	- 61,38	38,90	- 100,37	- 178,66
Variation d'Energie libre de la Réaction ΔG (kJxmol ⁻¹)	298	3,872	28,53	- 25,36	- 113,65
	400	22,00	24,28	- 2,35	- 95,31
	500	41,54	20,29	21,17	- 76,05
	600	61,80	16,46	45,27	- 55,87
Constante d'équilibre log Kp	298	- 0,678	- 4,999	4,442	19,725
	400	- 2,678	- 3,169	0,307	12,440
	500	- 4,337	- 2,119	- 2,211	7,941
	600	- 5,377	- 1,432	- 3,939	4,862

La réaction (VI) est une réaction exothermique s'accompagnant d'une diminution du nombre de molécules d'où l'intérêt d'opérer sous pression à température aussi basse que possible.

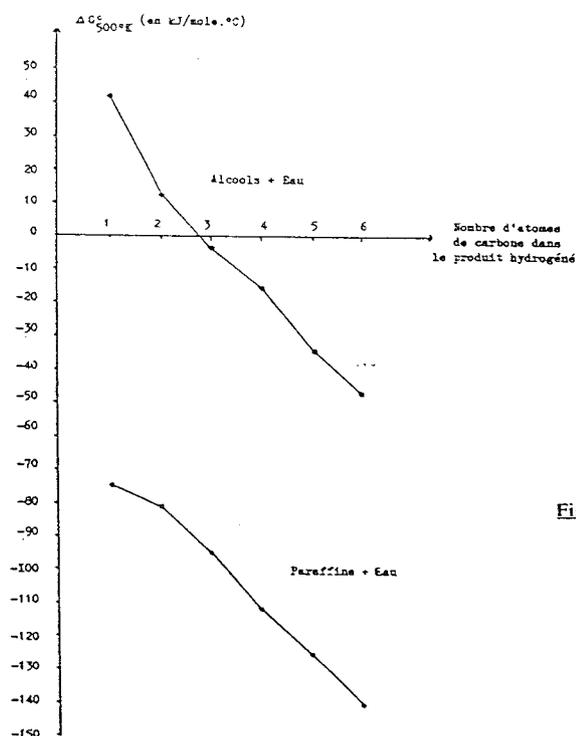
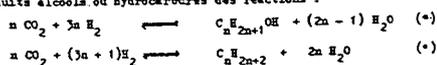


Figure AII-1: Variations d'énergie libre ΔG° à 500°C (kJ/mole de carbone) dans les produits alcools ou hydrocarbures des réactions :



TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ANALYSES CHIMIQUES

La zéolithe de type A ayant une teneur faible en SiO_2 se dissout facilement dans un acide dilué. Le protocole utilisé est :

- la mise en solution :

10^{-4} kg de zéolithe préalablement séchée à 105°C sont dissous dans 40 cm^3 d'acide chlorhydrique 1N. Le minéralisat est ensuite ajusté à 100 cm^3 dans une fiole jaugée avec de l'eau distillée.

- l'analyse des éléments :

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

Le cuivre est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique sur un appareil Varian type AA 1475 équipé d'une flamme air - acétylène.

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

Les longueurs d'ondes utilisées sont :

• cuivre	= 324,7 nm	• sodium	= 589 nm	• aluminium	= 309,3 nm
• silicium	= 251,6 nm	• potassium	= 768 nm		

ANALYSES THERMIQUES

Analyses thermogravimétriques :

Les analyses sont réalisées à l'aide d'une thermobalance Sétaram MTB 10-8 dans l'air. La masse initiale d'échantillon utilisée est de l'ordre de 3×10^{-5} kg. La programmation de température ($210^\circ\text{C} \times \text{h}^{-1}$) est obtenue à l'aide du régulateur RT 3000 de Sétaram.

Analyses thermiques différentielles :

Elles sont réalisées sur un ensemble Netzsch à l'air. La masse d'échantillon retenue est de l'ordre de 3×10^{-4} kg (le kaolin est utilisé comme référence). La programmation de température ($210^\circ\text{C} \times \text{h}^{-1}$) et l'acquisition des données analytiques sont effectuées à l'aide d'un ensemble : "controller" 410 et 440 - Servokass 200.

SPECTROMETRIE INFRA - ROUGE

SPECTROMETRIE INFRA - ROUGE

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

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer 683 travaillant de 4000 cm^{-1} à 250 cm^{-1} (par pas de 1 cm^{-1}) avec un pouvoir de résolution de $1,2 \text{ cm}^{-1}$, le spectromètre est piloté par une "Data Station 3600".

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

SPECTROMETRIE DE REFLECTANCE (U.V. - Visible)

Cette technique est utilisée car elle renseigne sur la structure électronique des éléments, en particulier sur celle des métaux de transition dans les oxydes et les solides non métalliques.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre U.V. - Visible Perkin Elmer (LAMBDA 5) à double faisceau travaillant de 900 à 190 nm avec un pouvoir de résolution de 2 nm. Le spectrophotomètre est équipé d'une sphère de réflexion et obéit à un microprocesseur. Un enregistreur trace les courbes obtenues en fonction de la longueur d'onde soit en absorbance, soit en transmittance (assimilable à la réflectance dans le cadre de cette étude). Les dérivés première et seconde peuvent aussi être tracés.

Les échantillons et le témoin BaSO_4 sont placés dans des cuves de suprasil. L'épaisseur de la poudre est de 2 mn. Pour que la réflectance (R'_∞) soit comprise entre 0,2 et 0,8, les catalyseurs, après broyage, sont mélangés intimement avec BaSO_4 .

ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES

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

Le diffractomètre utilisé, de marque Philips, est muni d'un détecteur du type compteur proportionnel. Ses conditions d'utilisation sont :

- Anticathode : cuivre : $K\alpha = 1,5418 \cdot 10^{-10}$ m (filtre Ni)
- Puissance utilisée : 40 KV - 20mA
- Vitesse de défilement : 2 minutes \times degré⁻¹
- Sensibilité : 100 - 200 Coups \times s⁻¹
- Fente d'analyse : 1 mm.

- détermination des paramètres de maille :

Les calculs sont effectués à l'aide d'un programme d'affinement de maille utilisant la méthode des moindres carrés. A partir de la mesure de l'angle de diffraction des raies les plus intenses, le paramètre de maille a , son intervalle de variation, ainsi que l'écart-type α des valeurs de l'angle de diffraction sont obtenus. α est calculé en utilisant la relation :

$$\alpha(o) = \frac{(4 \vartheta_1 - 4 \vartheta_2)}{(n_1 - n_2)^{1/2}}$$

- avec ϑ_1 : valeur de l'angle observée
 ϑ_2 : valeur de l'angle calculée
 n_1 : nombre de raies de diffraction
 n_2 : nombre de paramètres (cubique $n_2 = 1$)

- détermination de la taille des cristallites de cuivre : (28).

Le principe de cette méthode est basé sur l'élargissement des raies de diffraction. La mesure de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X permet d'évaluer la dimension des cristallites. Cette méthode n'est applicable qu'aux particules dont les dimensions sont comprises entre 5 - 50 nm et qui diffractent dans une direction perpendiculaire au plan (21). L'ordre de grandeur de la taille des cristallites est donné par la formule de Scherrer :

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\vartheta}$$

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

Dans notre cas, en première approximation, k a pour valeur 1. Pour obtenir la taille des cristallites (d), il est nécessaire d'introduire le facteur de correction géométrique g , qui dépend de la forme des cristallites et des indices de Miller de la raie considérée. Pour le cuivre le facteur g pour les indices de la raie utilisée ($h k l = 111$) est égal à 1,155, donc : $d = 1,155 \times t$.

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (R.P.E.) (29) (30).

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

- Principe :

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

Le rapport des deux populations est régi par la loi :

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

ΔE : différence d'énergie entre les deux niveaux,

k : constante de Boltzman,

T : température en Kelvin.

L'application d'un champ magnétique H_0 a donc pour effet de lever la dégénérescence du niveau d'énergie de spin et l'écart d'énergie entre les deux niveaux a pour valeur :

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

avec :

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

g : facteur de Landé dans le cas de couplage spin-orbite ou facteur de structure dans le cas où H_0 détruit le couplage spin-orbite.

Un champ hyperfréquence, appliqué perpendiculairement à H_0 , peut alors induire une transition entre les deux états, lorsque la fréquence vérifie la relation suivante : (condition de résonance).

$$h\nu = g\beta H_0$$

En pratique, la fréquence est fixée et on fait varier H_0 jusqu'à l'obtention de la résonance.

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

- Mesure du facteur g :

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

Il est possible d'écrire :

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

avec :

β : magnéton de Bohr

H : champ magnétique

- Mesure du nombre de spins :

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

La formule relative aux premiers moments des signaux dérivés n'est donc pas utilisable. Pour parvenir à la mesure des concentrations en espèces paramagnétiques, il faut utiliser la méthode de mesure de l'aire sous la courbe d'absorption.

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

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

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

- Conditions opératoires :

Le spectromètre utilisé est le Varian E line équipé d'une cavité double E 190. Les conditions d'utilisation retenues sont :

- puissance micro-onde : 30 mW
- modulation amplitude : 2,0 Gauss
- fréquence : 9,54 GHz
- modulation du Klystron : 100 KHz
- champ central : 3000 Gauss
- balayage : 4000 Gauss
- constante de temps : 0,064 s
- niveau de sortie : variable
- température de mesure : - 197°C et 25°C.

Une étude préalable montre que, dans ces conditions, les mesures sont effectuées en l'absence de saturation en retenant les valeurs de la puissance micro-onde et de la modulation signalées qui correspondent aux conditions extrêmes d'analyse.

CALCUL DE LA CONCENTRATION DES ESPECES PARAMAGNETIQUES

La puissance absorbée par un échantillon est proportionnelle à χ'' , partie imaginaire de la susceptibilité magnétique. Le nombre de centres magnétiques est donné par la formule :

$$N = \frac{2kT}{h\nu\beta} Q \int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' dH$$

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

$$\frac{N_i}{N_{ref}} = \frac{Q_i}{Q_{ref}} \times \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_i \times dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi''_{ref} \times dH} \quad (1)$$

- où : N_i = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce i ,
 N_{ref} = concentration en centres paramagnétiques de l'espèce prise
 comme référence,
 Q = Facteur de calibrage,
 χ'' = partie imaginaire de la susceptibilité magnétique de l'espèce
 considérée.

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

$$\text{Par conséquent, } \int_{-\infty}^{+\infty} \chi'' \times dH \simeq \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} S dH \right) dH = A$$

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

- de l'amplitude de modulation H_m : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à H_m .
- de la puissance micro-onde utilisée P : l'aire sous la courbe d'absorption étant proportionnelle à $(P)^{1/2}$, en l'absence de saturation.
- du niveau de sortie du signal N_s : l'aire sous la courbe étant proportionnelle à N_s .
- du champ magnétique balayé H : l'aire sous la courbe d'absorption étant inversement proportionnelle à (H) .

La formule 1 devient :

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

Dans le cas des solutions solides, il n'intervient pas de facteur de calibrage Q . De plus, lorsque la raie d'absorption provient de transitions multiples, l'expression précédente doit être sommée sur toutes les composantes de la raie.

- Mesure de l'aire sous la courbe :

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

$$I_p = d. \sum_{r=1}^p hr$$

L'aire sous le pic est donnée par :

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

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

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

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

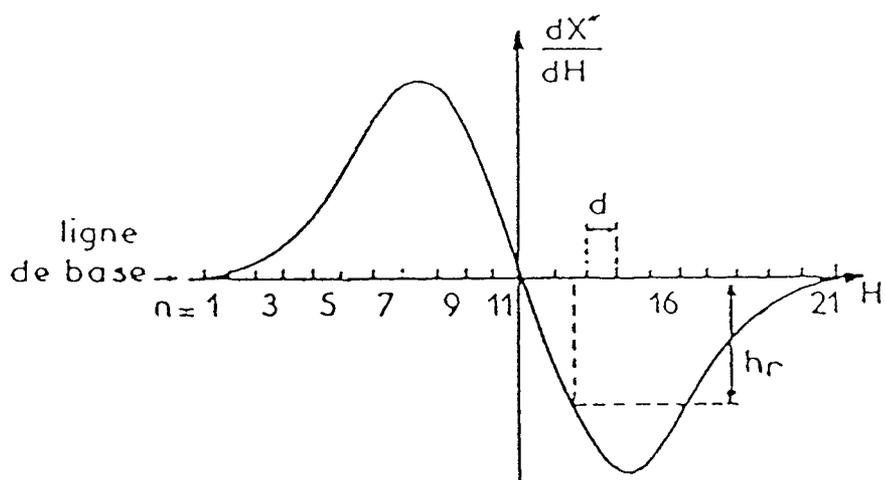


Figure AIII-2

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

LES REACTEURS

ETUDES R.P.E.

Les traitements des échantillons et leurs études R.P.E. sont effectués en utilisant un réacteur, décrit dans la figure AIV-1, largement inspiré du réacteur proposé par TASCAN et coll. (31). Ce réacteur est composé d'une cellule constituée d'un tube de quartz (3 mm de diamètre intérieur) (A) et d'un tube (10 mm de diamètre) contenant un verre fritté n° 4 (B) qui contient les échantillons durant les traitements.

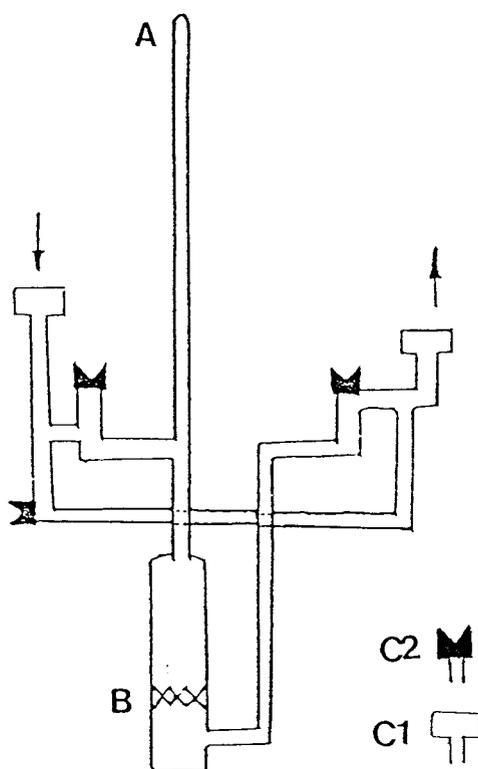


Figure AIV-1 : Schéma du réacteur spécifique pour traitements des échantillons sous conditions contrôlées. (A) : Tube pour mesure R.P.E., (B) : verre fritté support des échantillons, ((C1) et (C2)) : robinets à vide sans graisse et rodages hémisphériques.

Après que les catalyseurs en position B aient été soumis aux traitements décrits dans le texte, le réacteur est retourné de manière à ce que l'échantillon soit transféré au sommet de A. Le réacteur, étanche dans les conditions limites (7×10^{-2} Pa - $1,6 \times 10^5$ Pa), permet les séquences d'études et de traitements préalablement décrites.

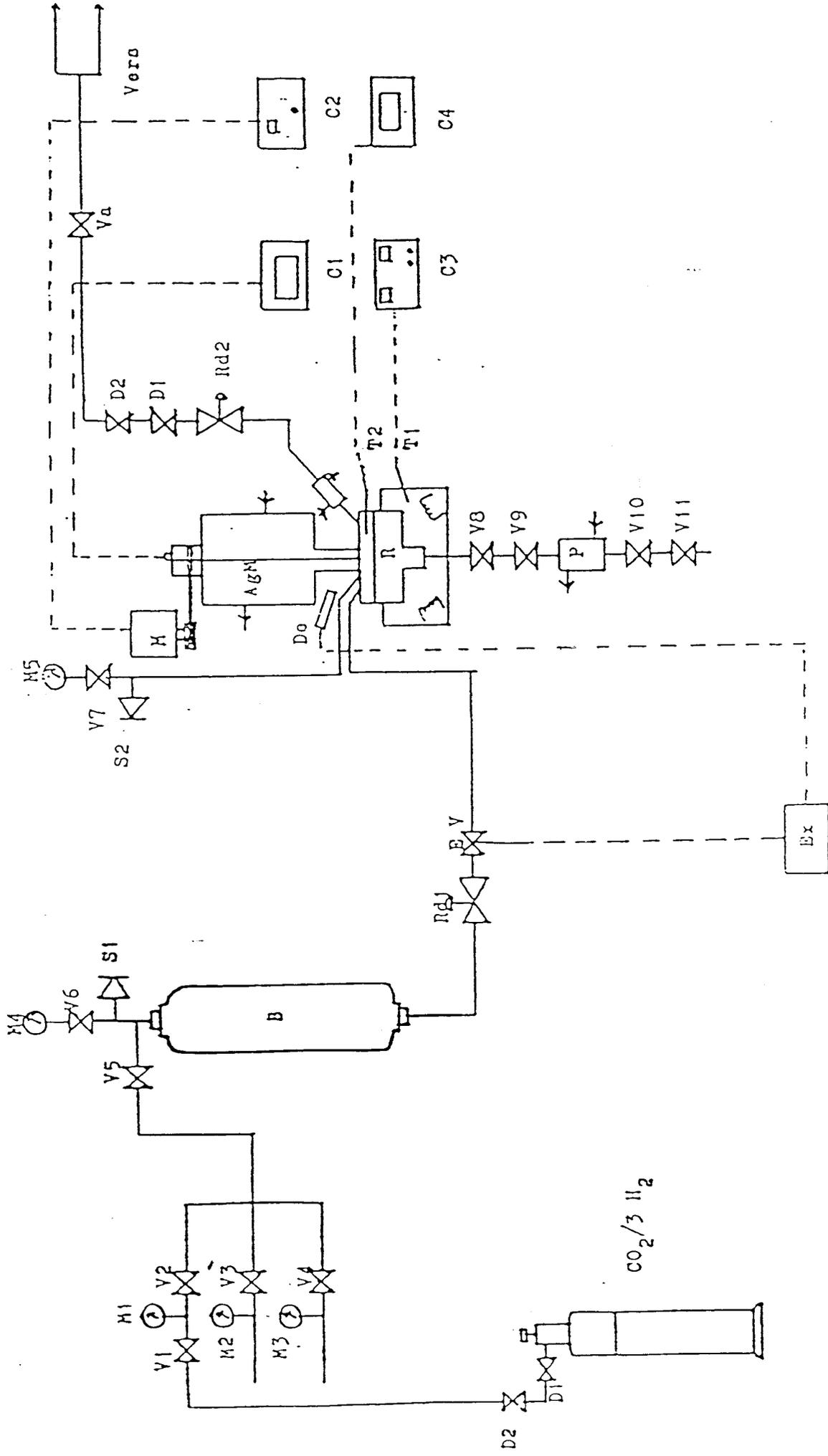
Le tube pour R.P.E. (A) contient une hauteur de produit supérieure à 4×10^{-2} m avant chaque analyse. Le remplissage du volume étudié peut être considéré comme constant et, de ce fait, les études quantitatives être significatives comme le prouvent des études de reproductibilité des signaux.

UNITE HAUTE PRESSION DE LABORATOIRE

L'unité, conçue en commun avec SOTELEM, est présentée sur la figure AIV-2. Le mélange des gaz réactifs est constitué d'hydrogène et de dioxyde de carbone de rapport molaire $H_2/CO_2 = 3/1$, fourni par Air Liquide (mélange ultra-précis, de pureté supérieure à 99,995 %, la tolérance de réalisation étant de + 1% relatif).

L'unité complète comprend :

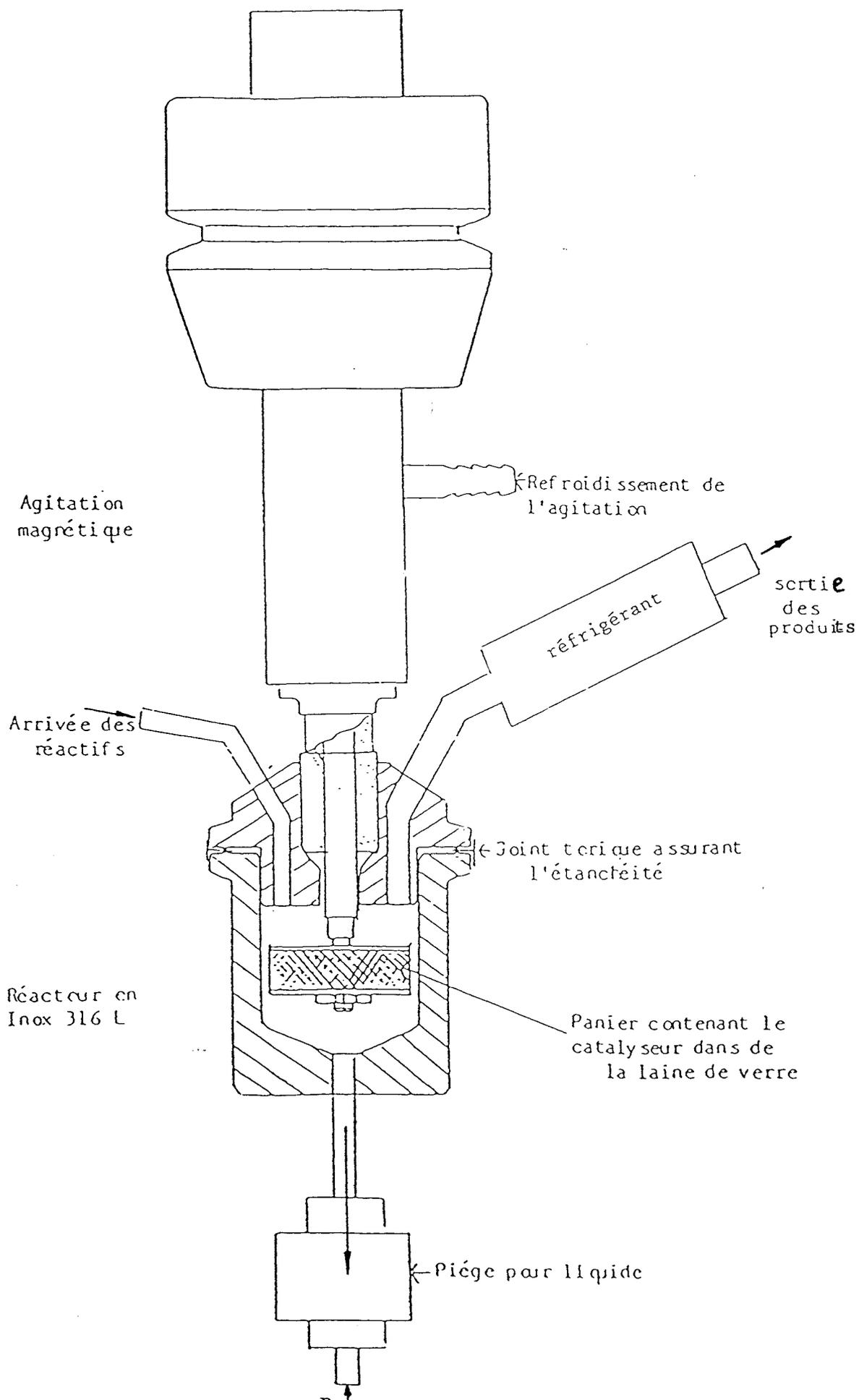
- 3 arrivées de gaz avec vanne et manomètre,
- 1 ballast acier 1-200 bars, équipé en vannes, manomètre et soupape,
- 1 régulateur-déverseur micro débit : précision + 0,25 bar ; débit : 0-500 cm³/mn (TPN),
- 1 support reprenant l'ensemble des éléments avec levage de la cuve du réacteur
- le réacteur (figure AIV-3) : pression de service maximum : 100 bars ; acier inoxydable de nuance: 1SI 316 L,
- chauffage électronique : 1 coffret de régulation avec thermocouple et régulateur avec bande proportionnelle et intégrale automatique ; sécurité en cas de dépassement. Sortie puissance à Thyristor ; 1 indicateur numérique de température, type PEN 96 P (affichage en degré Celsius) ; température maximum : 400°C,
- étanchéité : métal/métal ; cône/cône ; boulonnerie : haute température, type XN 26 TW,
- diamètre intérieur autoclave : 45 mm (capacité 0,1 litre)
- 1 piège haute pression pour liquide,
- 1 agitation magnétique : vitesse variant de 0 à 2000 tours/mn avec entraînement par moteur variateur électrique ; 1 capteur de vitesse Electro Tach avec affichage digital de la vitesse en tours/mn,
- 1 explosimètre automatique continu de type EX 30 et 1 capteur de type CEX 800 permettant de couper



- | | | | | | |
|----------|------------------------|-----|-------------------------------|----|----------------------|
| T1,2 | Thermocouples | B | Ballast Acier | Ex | Explosimètre |
| V1 à V11 | Vannes d'arrêt | H | Moteur variateur électronique | C1 | Capteur de vitesse |
| Va | Vanne à aiguille | AGM | Agitation magnétique | C2 | Variateur de vitesse |
| E.V | Electrovanne | R | Réacteur | C3 | Régulation T°C |
| M1 à M5 | Manomètres | P | Piège haute pression | C4 | Indicateur T°C |
| Rd1,2 | Régulateurs-détendeurs | De | capteur CEX 800 | | |
| D1,2 | Détendeurs primaires | | | | |
| D2 | Détendeurs secondaires | | | | |
| S1,2 | Souppes de sécurité | | | | |

FIGURE AIV-2 : Unité haute pression de laboratoire du type SOTELLEM

124
FIGURE AIV-3
SCHEMA DU REACTEUR UTILISE



l'alimentation en mélange réactionnel par intermédiaire d'une électrovanne E.V. 0,8.

Tous les tests sont réalisés en dynamique continu.

Système d'analyse :

A la sortie du réacteur le flux gazeux est analysé par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de deux appareils (IGC 16 INTERSMAT INSTRUMENT et GIRA-GC 180) placés en parallèle sur le circuit. Le flux gazeux passe dans une boucle d'injection de 1 cm^3 placée sur une vanne à six voies (figure AIV-4), ce qui permet d'injecter les produits de la réaction dans l'une des colonnes des chromatographes.

Le chromatographe I.G.C. 16 est équipé de 2 colonnes PORAPAK Q (80/100 mesh) en acier inoxydable de $1/8^{\text{e}}$ de pouce de diamètre et de 2 mètres de long. Le détecteur est à ionisation de flamme.

Le chromatographe G.C. 180 est équipé de 2 colonnes Charbon activé B.P.L. en acier inoxydable de $1/8^{\text{e}}$ de pouce de diamètre et de 2 mètres de long. Le détecteur est un appareil à conductibilité thermique (catharomètre filaments gainés d'or (AUW 15)).

Le choix des colonnes et des détecteurs est justifié par la présence simultanée d'hydrocarbures, d'azote, d'hydrogène, d'eau et des oxydes de carbone dans le gaz à analyser.

Les débits de gaz vecteur sont réglés pour chaque colonne à l'aide de microvannes BROOKS (figure AIV-5).

Les conditions d'utilisation sont :

- débit du gaz vecteur (Hélium) : $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$ dans chacune des colonnes
- intensité dans les filaments du catharomètre : 200mA
- température des détecteurs
 - . catharomètre : 120°C
 - . F.I.D. : 100°C
- débit dans le détecteur à ionisation de flamme :
 - . oxygène : $80 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (AIR : $400 \text{ cm}^3/\text{mn}$)
 - . hydrogène : $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$
- température des colonnes : isotherme pendant 1 minute à 24°C puis programmation linéaire à raison de $15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 160°C .

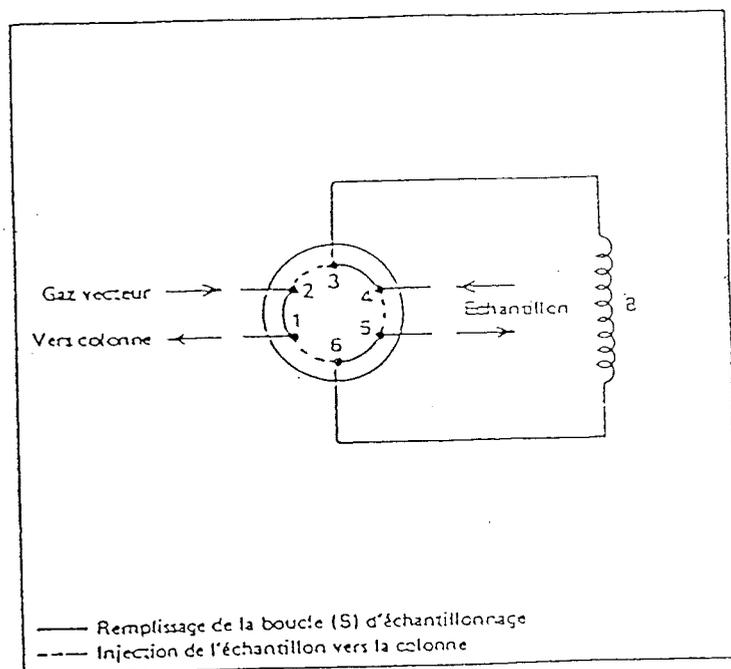


Figure AIV - 4 : Schéma du système d'injection du mélange gaz réactants - produits.

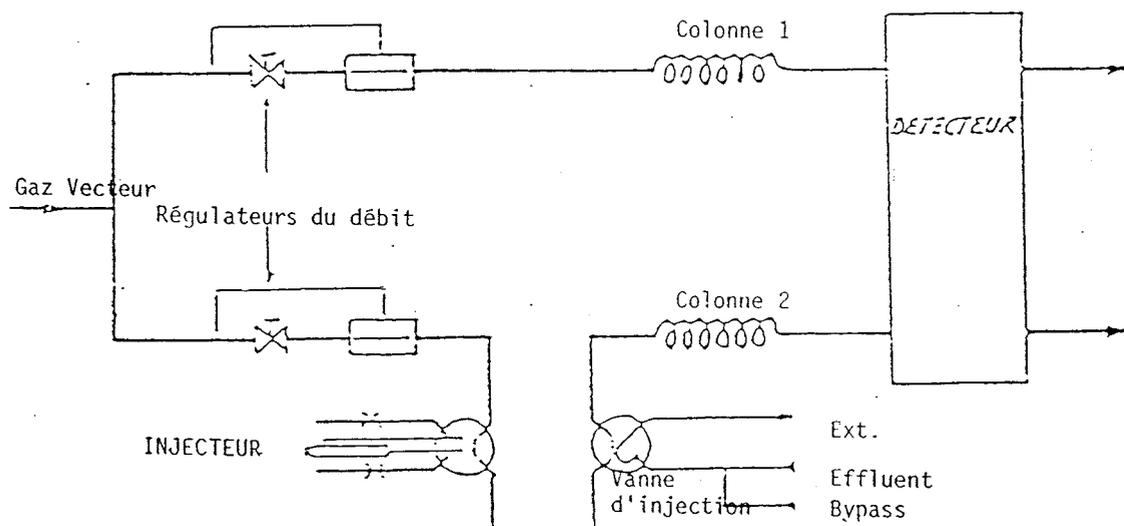


Figure AIV - 5 : Schéma du dispositif d'analyse chromatographique.

L'étalonnage des réactifs et des produits a été effectué en utilisant le système d'alimentation pour les composés gazeux (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} et CH_3OCH_3).

Un injecteur maintenu isothermiquement à $150^\circ C$ pour le détecteur à conductibilité thermique, et à $160^\circ C$ pour le détecteur à ionisation de flamme, permet l'étalonnage des composés liquides (CH_3OH , C_2H_5OH et C_6H_{14}). Il est placé avant la boucle pour respecter le trajet emprunté par les constituants gazeux. La seringue utilisée est une HAMILTON de $1 \mu l$.

Les enregistreurs sont des intégrateurs HEWLETT PACKARD 3380. L'étalonnage des réponses des détecteurs est vérifiée dans le domaine expérimental, ce qui permet de calculer les coefficients de proportionnalité x_i pour les différents domaines de concentrations observés. Les caractéristiques chromatographiques des espèces étalonnées apparaissent dans le tableau AIV-1.

TABLEAU AIV-1

CHARACTERISTIQUES CHROMATOGRAPHIQUES
DES PRINCIPAUX COMPOSES ETALONNES

Détecteur à conductibilité thermique	T.R. en mn
Hydrogène	1.16
Monoxyde de carbone	5.30
Méthane	8.50
Dioxyde de carbone	12.00
Ethane	23.00
Détecteur à ionisation de flamme	T.R. en mn
Méthane	0.90
Ethane	3.20
Propane	7.10
n-Butane	11.00
Méthanol	9.10
D.M.E.	10.50
Ethanol	12.05
n-Pentane	15.30
n-Hexane	25.00

T.R. : temps de rétention

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

Etude préliminaire : Réaction en phase homogène

Une étude préliminaire est nécessaire de façon à déterminer le domaine d'apparition de la réaction en phase homogène. En l'absence de catalyseur, la réaction $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ donne un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures aliphatiques linéaires allant du méthane au butane, à diverses pressions d'étude .

Les évolutions des taux de transformation en CO et en hydrocarbures (essentiellement le méthane, les taux de transformation en alcanes supérieurs étant inférieurs à 10^{-4}) sont portées sur la figure AIV-6. La réaction en phase homogène est négligeable jusqu'à 350°C dans les conditions opératoires retenues (T variant de 170 à 290°C), il ne sera donc pas nécessaire d'effectuer les corrections de phase homogène.

EXPRESSION DES RESULTATS DES TESTS CATALYTIQUES

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

Soient pour les catalyseurs utilisés :

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

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

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

Nous distinguerons deux genres de sélectivité :

- la sélectivité globale,

- la sélectivité en produit P par rapport aux hydrocarbures (SHC) : sélectivité dans laquelle n'intervient pas le nombre de moles de CO_2 ayant servi à former CO; à titre d'exemples:

$$SG(\text{CH}_3\text{OH}) = n\text{CH}_3\text{OH} \times N\text{CO}_2^{-1}$$

$$SHC(\text{CH}_3\text{OH}) = n\text{CH}_3\text{OH} \times (N\text{CO}_2 - n\text{CO})^{-1}$$

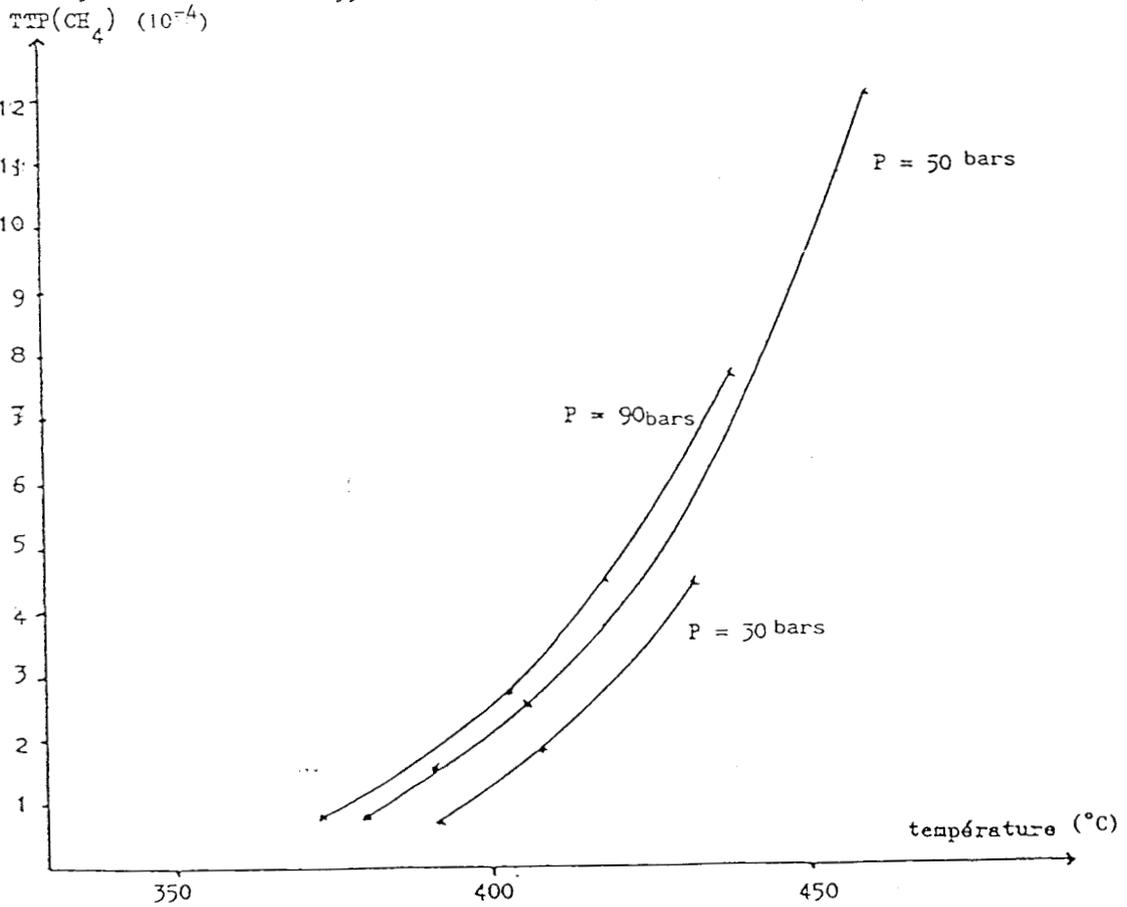
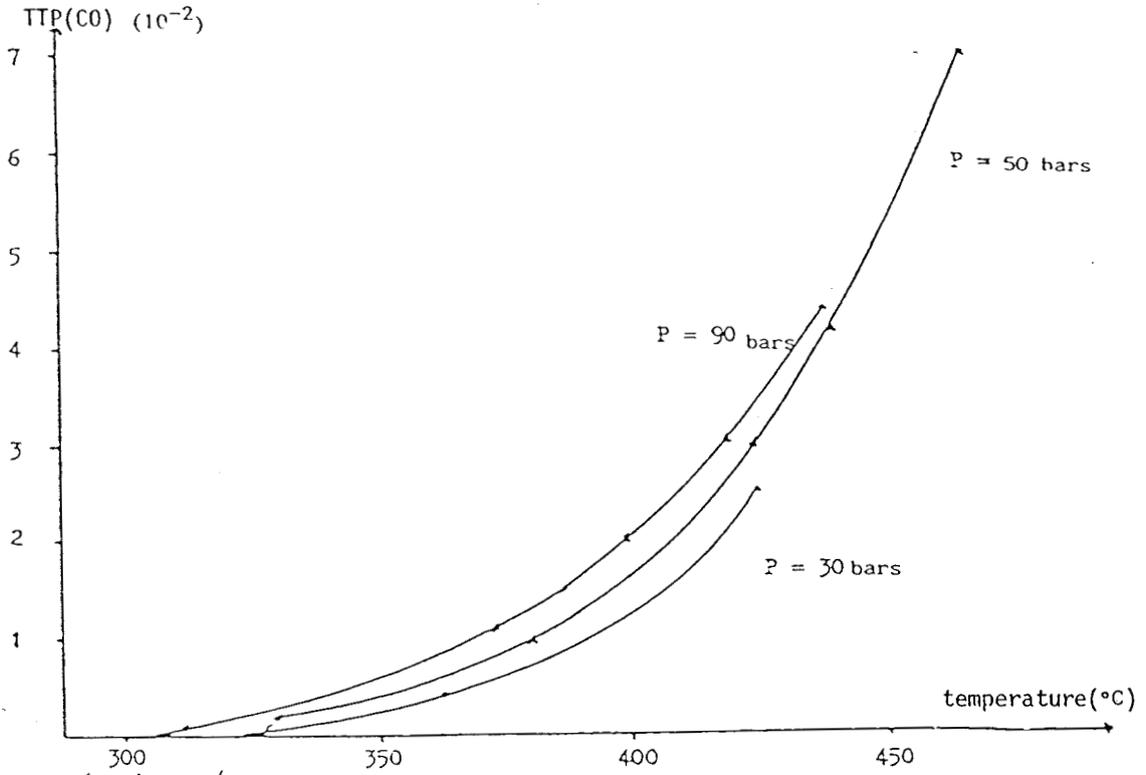


Figure AIV - 6 : Etude de la réaction en phase homogène, fonction de la température et de la pression ; (a) : conversion en CO, (b) : conversion en méthane.

Le tableau suivant donne l'expression littérale des taux de transformation (global: T.T.G. ou partiel: T.T.p) et des sélectivités.

$TTG = NCO_2 \times (NCO_2 + nCO_2)^{-1}$	
$TTp(CH_3OH) = nCH_3OH \times (NCO_2 + nCO_2)^{-1}$	$SG(CH_3OH) = nCH_3OH \times NCO_2^{-1}$
$TTp(CH_3OCH_3) = 2nCH_3OCH_3 \times (NCO_2 + nCO_2)^{-1}$	$SG(CH_3OCH_3) = 2nCH_3OCH_3 \times NCO_2^{-1}$
$TTp(CH_4) = nCH_4 \times (NCO_2 + nCO_2)^{-1}$	$SG(CH_4) = nCH_4 \times NCO_2^{-1}$
$SHC(CH_3OH) = nCH_3OH \times (NCO_2 - nCO)^{-1}$	
$SHC(CH_3OCH_3) = 2nCH_3OCH_3 \times (NCO_2 - nCO)^{-1}$	
$SHC(CH_4) = nCH_4 \times (NCO_2 - nCO)^{-1}$	

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

$$ASG = N'CO_2 \times m^{-1}$$

avec : $N'CO_2$: nombre de moles de CO_2 converties par heure,

m : masse du catalyseur.

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

X : la fraction molaire de CO_2 dans le réactif,

V_m : le volume molaire dans les conditions expérimentales,

D : le débit volumique des réactifs,

PCO_2 : pression partielle de CO_2 dans le mélange,

$$N_0CO_2 = D \times X \times V_m^{-1}$$

$$N'CO_2 = N_0CO_2 \times T.T.G.$$

$$N'CO_2 = D \times X \times T.T.G. \times V_m^{-1}$$

$$ASG = T.T.G. \times PCO_2 \times D \times m^{-1} \times V_m^{-1} \quad (\text{mol} \times \text{g}^{-1} \times \text{h}^{-1}).$$

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

$$ASP = T.T.p. \times PCO_2 \times D \times m^{-1} \times V_m^{-1}$$

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- (1) R.M. BARRER, Proc. Roy. Soc., London A, 1938, **167**, 393.
- (2) R.M. BARRER, Discussions Faraday Soc., 1944, **40**, 206.
- (3) R.M. BARRER et IBBITSON D.A., Trans. Faraday Soc., 1944, **40**, 195.
- (4) R.M. BARRER, J. Chem. Soc., 1948, 2158.
- (5) E.M. FLANIGEN, Proceed. of the Fifth Intern. Conf. on Zeolites, L.U.C. Rees ed., Naples, 1980, 760.
- (6) D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieve", WILEY Interscience, New-York, 1974, 29.
- (7) P. GALLEZOT, "Les Zéolithes et leurs Applications Industrielles", INSA ed., Lyon, 1974.
- (8) R.M. BARRER, "Zeolites and Clay Minerals", Academic Press, London, 1978.
- (9) R.M. BARRER, "Zeolites : Science and Technology", F.R. RIBEIRO, A.E. RODRIGUES, L.D. ROLLMANN et C. NACCACHE ed., M. NIJHOFF Pub., Boston, 1984, 76.
- (10) J.V. SMITH, Zeolites, 1984, **4**, 309.
- (11) D.W. BRECK, J. Chem. Educ., 1964, **41**, 678.
- (12) W.O. HAAG, R.M. LAGO et P.B. WEISZ, Nature, 1984, **309**, 589.
- (13) D. BARTHOMEUF, La Recherche, 1980, **114**, 909.
- (14) P. GALLEZOT. "Recueil des Conférences", INSA, Lyon, 1974, 27.
- (15) L. BONNETAIN, "Recueil des Conférences", INSA, Lyon, 1974, 95.
- (16) E. FREUND et C. MARCILLY. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1972, **37**, 247.
- (17) C. MARCILLY et J.P. FRANCK. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1974, **39**, 337.
- (18) D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieve", WILEY Interscience, New-York, 1974, 5
- (19) D.W. BRECK, W.G. EVERSOLE, R.M. MILTON, T.B. REED et T.L. THOMAS, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, 5963.
- (20) B.H. WIERS, R.J. GROSSE et W.A. CILLY, Environ. Sci. Technol., 1982, **16**, 617.
- (21) D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieve", WILEY Interscience, New-York, 1974, 462.
- (22) K.M. MINACHEV et Y.I. ISAKOV, "Zeolite Chemistry and Catalysis", ASC, Monograph, J.A., RABO ed., Am. Chem. Soc. Pub., Washington, 1976, 579.
- (23) J. SCHERRER et D. FORT, J. Catal., 1981, **71**, 111.
- (24) C.D. CHANG, J.N. MIOLE et R.F. SOCHA, J. Catal., 1984, **90**, 84.

- (25) B. DENISE, Brevet Européen, n° 0084469, 1983.
- (26) G.A. MILLIS et F.W. STEFFGEN, Catal. Rev., 1973, 8, 159.
- (27) K. KLIER, Adv. Catal., 1982, 31, 243.
- (28) F. DELANNAY, "Characterization of Heterogeneous Catalysts" (Chemical Industry, 15) F. DELANNAY ed., M. DEKKER Inc. Pub., New-York, 1984, 325.
- (29) S.A. RAYMOND, "Electron Paramagnetic Resonance", WILEY Interscience, New-York, 1974, 353.
- (30) J.P. PAUWELS, Thèse Lille, 1981.
- (31) J.M.D. TASCAN, M.M. MESTGH et B. DELMON, J. Catal., 1986, 97, 312.



RESUME

Le présent travail concerne la préparation de catalyseurs du système Cu^{2+} /zéolithe A, sa caractérisation physico-chimique ainsi que l'étude de ses performances catalytiques pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone.

Une succession d'opérations : standardisation de la zéolithe A commerciale, échange des Na^+ par Ca^{2+} et (ou) échange des Na^+ (et des Ca^{2+}) par Cu^{2+} , permet d'obtenir NaCuA et CuCaNaA sans destruction de la charpente zéolithique. Dans un deuxième temps, les influences des cocations Ca^{2+} et Cu^{2+} sur l'hydratation (diminution de la teneur en "eau libre" et augmentation de la teneur en "eau liée") et sur la stabilité thermique (augmentation liée aux Ca^{2+}) sont étudiées. La localisation des Cu^{2+} dans CuCaNaA est ensuite déterminée par R.P.E.. Quatre "espèces cuivre" sont observées (selon l'état d'hydratation et les teneurs en cuivre et en cocations): ($\text{Cu}^{2+}, \text{S}_2^*$), ($\text{Cu}^{2+}, \text{S}_2$), ($\text{Cu}^{2+}, \text{S}_2'$) et X.

Lorsque CuCaNaA est testé comme catalyseur d'hydrogénation du CO_2 dans un réacteur parfaitement agité, la distribution des produits de la réaction est : CO , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OCH_3 et $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n < 3$). Les activités spécifiques ainsi que les sélectivités globales en méthanol du système catalytique croissent avec la teneur en cuivre. L'échantillon $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$ est plus particulièrement étudié car il possède les performances catalytiques optimales dans la série des zéolithes, où le cuivre est localisé en sites échangeables. L'influence des paramètres : pression, température et temps de contact, est ensuite considérée.

Une étude du comportement "Red-Ox" du cuivre, associée aux tests catalytiques, est réalisée dans un réacteur tubulaire en quartz. L'interaction avec N_2/H_2 et (ou) CO_2/H_2 entraîne un partage du cuivre en au moins trois espèces :

- l'espèce Cu^{2+} en faible quantité dans les cavités de la zéolithe,
- une (ou des) espèce(s) "facilement réoxydable(s)": Cu^+ et (ou) petits agglomérats de cuivre métallique, localisée(s) dans la charpente de la zéolithe,
- des cristallites de cuivre dont les tailles sont importantes par rapport aux caractéristiques géométriques de la zéolithe et localisées à l'extérieur du matériau.

Parmi ces espèces, celle(s) du deuxième groupe peut(vent) être seule(s) reliée(s) aux évolutions des activités spécifiques et, de ce fait, peut(vent) être proposée(s) comme participant au(x) site(s) actif(s) du système catalytique.

MOTS CLES

- système Cu^{2+} /zéolithe A
- échange de Na^+ par Ca^{2+} et (ou) Cu^{2+}
- stabilité thermique
- teneur en eau
- hydrogénation catalytique de CO_2
- dioxyde de carbone
- méthanol et diméthyl-éther
- hydrocarbures
- localisation du cuivre
- comportement "Red-Ox" du cuivre



ABSTRACT

The present work deals with the preparation of the system Cu^{2+} /zeolite A, its physico-chemical characterization and the study of its catalytic performances for the hydrogenation of carbone dioxide.

A succession of defined operations : standardization of the commercial zeolite A, exchange of the ions Na^+ by Ca^{2+} and (or) Cu^{2+} and exchange of the ions Na^+ and Ca^{2+} by Cu^{2+} , allows to obtain CuNaA and CuCaNaA without disruption of the zeolite structure. Secondly, the influences of cocations Cu^{2+} et Ca^{2+} upon the hydration degree (decrease of the "free water" content and increase of the "bonded water" content) and upon the thermal stability (increase with Ca^{2+} amount) are studied.

The copper location in CuCaNaA are then studied using E.S.R.. Four "copper species" are observed according to the hydration state and the copper and cocations contents : $(\text{Cu}^{2+}, \text{S}_2^*)$, $(\text{Cu}^{2+}, \text{S}_2)$, $(\text{Cu}^{2+}, \text{S}'_2)$ and X.

When CuCaNaA is tested in a stirred gas-solid reactor as catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide, the products distribution is: CO , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OCH_3 and $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \leq 3$). The specific activities and the global selectivities for methanol increase when copper content increases.

The sample: $\text{Cu}_{1,5}\text{Ca}_{4,2}\text{NaA}$, is more particularly studied because it possesses the optimal catalytic performances of the zeolite series when copper is only located in exchangeable sites. The influences of the parameters: pressure, temperature and contact time, is here considered.

An associated study of the "Red-Ox" behaviour of the copper ions is carried out in a quartz tubular reactor. The interaction with N_2/H_2 and (or) CO_2/H_2 gives rise to a copper division into at least three species:

- a specy Cu^{2+} in low concentration in the cavities of the zeolite,
- specy(ies) of "easily reoxidable" copper (Cu^+ and (or) small agglomerates of metallic copper located in the zeolite,
- crystallites of metallic copper located out of the material.

Among these species, specy(ies) belonging to the second group may be singly related to the specific activities changes and , therefore, may be proposed as contributing component(s) of the active site(s) of the catalytic materials.

Key-words

- Cu^{2+} /zeolite A system
- catalysts
- thermal stability
- water content
- exchange of Na^+ by Ca^{2+} and (or) Cu^{2+}
- catalytic hydrogenation of carbon dioxide
- methanol
- hydrocarbons
- location of copper
- "Red-Ox" behaviour of copper