

50376
1990
311

50376
1990
311

N° d'ordre : 571

THESE
présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS
pour obtenir le titre de
DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE
par

Abdoulaye SENE

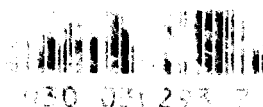
**"FORMATION ET FONCTIONNEMENT DES SITES ACTIFS
DES CATALYSEURS D'HYDROGENATION Cu-Zn-O et Cu-Zn-Al-O"**

Soutenu le 12 juillet 1990 devant la Commission d'Examen



Membres du Jury :

J.P. BONNELLE	Président et Rapporteur
B. GRZYBOWSKA	Rapporteur
P. CHAUMETTE	Examineur
D. OLIVIER	Examineur
G. WROBEL	Examineur et Directeur du Travail





A la mémoire de mon Père

A ma chère maman

A mes enfants

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, UA CNRS n° 04020, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole.

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

Je suis très honoré de la présence de Madame B. GRZYBOWSKA (Professeur à l'Institut de Catalyse de l'Académie des Sciences Polonaise à Cracovie) qui a accepté de juger ce travail et d'en être un des rapporteurs. Je l'en remercie.

Je suis très reconnaissant à Monsieur P. CHAUMETTE, Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude ; je le remercie d'avoir bien voulu examiner ce travail et participer au jury.

Madame D. OLIVIER, Directrice de l'Institut de Recherches sur la catalyse à Lyon, a bien voulu faire partie de mon jury, je la prie de bien vouloir accepter mes sincères remerciements.

Je tiens tout particulièrement à remercier Madame G. WROBEL et Monsieur A. D'HUYSSER (Maîtres de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I) pour leur rigueur scientifique et leur disponibilité, qui ont permis l'aboutissement de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je remercie profondément Monsieur L. GENGEMBRE et Madame C. GUELTON pour leurs collaborations à la réalisation des analyses SPX-AUGER et des mesures thermogravimétriques.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire ainsi que le personnel technique.

La réalisation dactylographique de cette thèse a été faite par Madame C. DESBONNET avec beaucoup de dévouement, le tirage par Madame L. SAINLEGER. Je les remercie très sincèrement.

Enfin, j'exprime toute mon amitié à tous mes camarades de laboratoire.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I - PRESENTATION DES SOLIDES A L'ETAT OXYDE</u>	5
INTRODUCTION	5
I - PREPARATION	5
I.1 - Précurseurs ternaires Cu-Zn-Al	5
I.2 - Précurseurs binaires Cu-Zn et oxydes purs	8
II - CARACTERISATION DES PRECIPITES SECHES	8
III - CARACTERISATION DES PRECURSEURS A L'ETAT OXYDE	11
III.1 - Précurseurs ternaires Cu-Zn-Al	11
III.2 - Précurseurs binaires Cu-Zn	14
IV - CONCLUSION	16
BIBLIOGRAPHIE	17

<u>CHAPITRE II</u> - EVOLUTION DES SOLIDES SOUS TRAI- TEMENT REDUCTEUR - RESERVOIRS D'HYDROGENE	19
I - INTRODUCTION	19
II - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE	21
II.1 - Profil de réduction	21
II.2 - Taux de réduction	24
II.3 - Mesure des aires spécifiques	27
II.4 - Conclusion	30
III - SPECTROSCOPIES S.P.X. ET AUGER	32
III.1 - Données bibliographiques	32
a) Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.)	32
b) Spectroscopie AUGER	32
III.2 - Etude semi-quantitative	33
III.3 - Résultats	34
III.3.1 - Traitements effectués avant analyse S.P.X.	34
III.3.2 - Nature des espèces	34
a) Espèce Zn	34
b) Espèce Cu	37
c) Espèce aluminium	38
d) Espèce oxygène	38
e) Espèce carbone	38

III.3.3 - Répartition des espèces en surface. Evolution dans les différents traitements	38
a) Rapport atomique Cu/Zn	39
b) Rapport atomique (Al/Zn) ₂₀ AUGER	41
c) Rapport atomique (C(carbonates)/Zn) ₂₀	41
d) Rapport atomique O/Zn	42
III.4 - Conclusion	43
IV - RESERVOIRS D'HYDROGENE	44
IV.1 - Mise au point bibliographique	44
IV.2 - Existence d'un réservoir d'hydrogène	45
IV.3 - Propriétés du réservoir d'hydrogène	47
IV.3.1 - Régénération	47
IV.3.2 - Diffusion des espèces H* du réseau vers la surface	47
IV.3.3 - Influences du temps d'attente sous hélium et des températures de purge et de réduction sur la quantité de H* extractible	48
IV.4 - Comparaison des catalyseurs	52
IV.5 - Discussion : localisation des espèces H*	56
V - CONCLUSION	58
BIBLIOGRAPHIE	60

<u>CHAPITRE III</u> - MODELE DE SITES ACTIFS	65
I - INTRODUCTION	65
II - EVOLUTION DE L'ACTIVITE D'HYDROGENATION ET DE LA DISTRIBUTION DES PRODUITS SOUS MELANGE ISOPRENE-HELIUM	65
III - MODELE DE SITES ACTIFS	72
III.1 - Structure d'un site actif hydrogénant dans les catalyseurs oxydes	72
III.2 - Notion d'ensemble actif	74
III.3 - Corrélation environnement du site actif - Sélectivité	77
IV - CONCLUSION	80
BIBLIOGRAPHIE	81
<u>CHAPITRE IV</u> - MODELE CINETIQUE	83
I - INTRODUCTION	83
II - MODELES EXISTANTS	86

II.1 - Modèles A, B et C	86
a) Modèle A	87
b) Modèle B	87
c) Modèle C	88
II.2 - Modèle D	88
III - MODELE PROPOSE	89
III.1 - Présentation du modèle	91
III.2 - Simplification du modèle	92
IV - MODELISATION DE LA CINETIQUE	93
IV.1 - Cinétique initiale	93
IV.2 - Cinétique de diffusion et de blocage des sites	95
IV.3 - Cinétique de diffusion secondaire	98
IV.4 - Hydrogène de surface	99
V - RELATION ENTRE MODELES DE SITES ET DESIGNATION	100
a) Site actif $^3M + ^3M'$	100
b) Site actif $^3M + ^2M'$	101
c) Site actif $^3M + ^1M'$	102
d) Site actif $^3M + ^0M'$	103
IV - CONCLUSION	103
BIBLIOGRAPHIE	105

<u>CHAPITRE V</u> - AIRES METALLIQUES	107
I - INTRODUCTION	107
II - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	107
II.1 - Chimisorption de l'oxygène par décomposition de N ₂ O	108
II.2 - Adsorption d'oxygène pur à basse température	109
II.3 - Méthode gravimétrique mise au point au laboratoire	110
III - DETERMINATION DES AIRES METALLIQUES	111
III.1 - Décomposition de N ₂ O	111
a) Mode opératoire	111
b) Résultats	112
III.2 - Chimisorption de l'oxygène à basse température	114
a) Mode opératoire	114
b) Justification de l'intervention des espèces hydrogène de surface dans le calcul des aires métalliques	115
c) Résultats	117
IV - DISCUSSION	119
IV.1 - Aire métallique des catalyseurs	119
IV.2 - Comparaison des méthodes de détermination de l'aire du cuivre métal	120

V - CONCLUSION	120
BIBLIOGRAPHIE	122
<u>CHAPITRE VI - ACTIVITES CATALYTIQUES</u>	125
I - INTRODUCTION	125
II - HYDROGENATION DES DIENES	126
II.1 - Activités catalytiques	126
a) Mode opératoire	126
b) Résultats	127
II.2 - Distribution des produits - Sélectivité	130
II.3 - Etablissement de corrélations entre l'activité catalytique et certaines caractéristiques du solide	133
a) Corrélations activités-hydrogène total et de surface	133
b) Corrélations activités - aires	136
III - PARAMETRES DU SOLIDE INFLUANT SUR L'ACTIVITE EN SYNTHÈSE DU METHANOL	136
IV - COMPARAISON DES MECANISMES REACTIONNELS D'HYDROGENATION DES DIENES ET DE SYNTHÈSE DU METHANOL	139

IV.1 - Mise au point bibliographique	139
a) Mécanisme réactionnel dans l'hydrogénation de l'isoprène	139
b) Mécanisme réactionnel dans la synthèse du méthanol à partir de CO/CO ₂ /H ₂	143
V - DISCUSSION	145
V.1 - Hydrogénation de l'isoprène	146
a) Etat stationnaire	146
b) Mise en régime des catalyseurs	146
V.2 - Synthèse du méthanol	147
V.3 - Influence de la structure des précipités initiaux	147
VI - CONCLUSION	148
BIBLIOGRAPHIE	150
CONCLUSION GENERALE	153
ANNEXES	
<u>ANNEXE I</u> : THERMOGRAVIMETRIE - AIRES METALLIQUES	155
A - Montage	155
B - Analyses	157

C - Expression des résultats	158
<u>ANNEXE II : TESTS CATALYTIQUES - RESERVOIRS D'HYDROGENE</u>	159
A - Montage	159
B - Prélèvements et analyses des produits	162
C - Expression des résultats	162
<u>ANNEXE III : SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES</u>	165
A - Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.)	165
B - Spectroscopie AUGER-AUGER	169
BIBLIOGRAPHIE	181

INTRODUCTION GENERALE

Le méthanol est largement utilisé dans l'industrie comme composé chimique de base pour la fabrication de formaldéhyde, d'acide acétique, de solvants dont le dichlorométhane, et d'oléfines (procédés MOBIL, IFP). Il est également utilisé dans le domaine de l'énergie comme carburant.

Le procédé industriel de production du méthanol à partir du gaz de synthèse ($H_2/CO/CO_2$) utilise des catalyseurs à base de cuivre, qui sont en outre connus pour être de bons catalyseurs d'hydrogénation des substrats polyinsaturés (1,2).

Ces catalyseurs sont constitués d'oxydes simples et mixtes de Cu, Zn, Al et/ou Cr. Suivant leur performance dans la réaction catalysée, on notera les oxydes :

- Cu-Zn-O, Cu-Zn-Al-O, Cu-Zn-Cr-O utilisés dans la synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse.

- Cu-Cr-O utilisé dans l'hydrogénation des diènes en monoènes.

La catalyse hétérogène ne devant pas se limiter à l'examen direct de l'activité catalytique, la détermination des structures des catalyseurs dans les différentes étapes de leur élaboration et des espèces adsorbées au moment même de la catalyse est extrêmement importante pour comprendre le mécanisme réactionnel.

Des études récentes ont été effectuées à l'Institut Français du Pétrole sur les mêmes solides ternaires (Cu-Zn-Al) que ceux étudiés dans ce travail et F. LE PELTIER (3) après avoir synthétisé et identifié les phases quasi-pures (rodérite, hydrotalcite, préspinelle) a retrouvé leurs caractéristiques dans le cas de mélanges

obtenus dans le domaine de compositions intermédiaires, où coexistent plusieurs de ces phases.

D'autres études de caractérisation de ces systèmes dans les étapes du procédé de mise en oeuvre du catalyseur (calcination, réduction... etc) ont également été réalisées et les principaux résultats exposés dans la thèse de F. LE PELTIER peuvent se résumer comme suit :

- dans le traitement thermique, on n'assistera qu'à une transformation topotactique inachevée des solides.

- par activation sous hydrogène le cuivre extrait du réseau migre vers la surface du catalyseur sous forme de cristallites de métal. Cette extraction apparaît particulièrement difficile dans le cas d'une structure préspinelle et il subsiste encore une fraction de cuivre partiellement oxydé, pour un traitement réducteur jusqu'à 593 K.

- dans l'état réduit des solides, des mesures cinétiques de spectroscopie IR et de thermodésorption montrent l'existence d'au moins deux types de sites d'adsorption de l'hydrogène :

- . ceux constitués par le cuivre métallique accessible qui activent l'hydrogène responsable de la réduction de CO en méthanol dans la synthèse à partir de CO et H₂

- . ceux déjà présent sur le support ZnO-Al₂O₃, identifiés par un pic de thermodésorption à haute température (673 K) en accord avec la littérature (4,5,6,7)

- un mécanisme réactionnel dans lequel le site actif est attribué au cuivre métal a été établi.

Parallèlement, le système Cu-Cr-O a été largement étudié par G. WROBEL et A. D'HUYSSER (8,9). A l'état oxyde, ces solides sont homogènes et constitués d'une phase spinelle partiellement inverse. Ils deviennent biphasiques à l'état réduit, et contiennent du cuivre métal sur support oxyde de même structure spinelle caractérisée par la présence :

- d'espèces OH⁻ qui stabilisent la structure

- de lacunes cationiques et anioniques

- d'ions Cu⁺ en site octaédrique

- d'une espèce hydrogène particulière (notée H*) stockée dans le réseau du solide pour constituer un réservoir d'hydrogène. Cette espèce est capable d'hydrogéner les diènes en monoènes en absence d'hydrogène dans la phase gaz.

L. JALOWIECKI (10) a par ailleurs étudié les propriétés de ces réservoirs d'hydrogène et M. DAAGE a effectué une étude mécanistique par marquage au deutérium (11).

De l'ensemble de ces études, un modèle de site actif a pu être proposé. Il est constitué d'un ion Cu^+ en site octaédrique associé à une espèce hydrogène H^* sous forme d'hydrure : Cu^+ , H^- .

Ces résultats ont ensuite été étendus au système Cu-Al-O.

D'un point de vue fondamental, il apparaît alors que la nature des sites actifs, le mécanisme réactionnel et la cinétique globale du processus dans la synthèse du méthanol restent encore contradictoires.

Nous nous proposons donc dans le cadre de ce travail :

- d'étudier le mécanisme de formation des sites actifs dans le cas des systèmes ternaires Cu-Zn-Al-O et binaires Cu-Zn-O possédant une structure différente.

- de comparer et d'établir des corrélations entre les paramètres caractéristiques des solides et les résultats obtenus dans les réactions d'hydrogénation des diènes et de synthèse du méthanol en vue de définir le mécanisme de fonctionnement des sites actifs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T.L. MOUNTS, H.J. DUTTON
J. am. Oil. Chem. Soc., 44, 67 (1967).
- (2) S. KORITALA, E. SELKE
J. am. Oil. Chem. Soc., 48, 222 (1971).
- (3) F. LE PELTIER, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1989).
- (4) E.H.G. ILJKOI, P.G. BONDARJ
Kin. Catal., 19, 90 (1981).
- (5) D. DUPREZ, J. BARBIER, Z. FERHAT, M. BETTAHAR
Appl. Catal., 12, 219 (1984).
- (6) Z. FERHAT-HAMIDA, Thèse Université Poitiers (1987).
- (7) J. L. GRIFFIN, J.T. YATES
J. Catal., 73, 396 (1982).
- (8) A. D'HUYSSER, G. WROBEL, J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim., 6, 437 (1982).
- (9) G. WROBEL, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim., 8, 291 (1984).
- (10) L. JALOWIECKI, Thèse de 3^è cycle, Lille (1984).
- (11) M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16, 355 (1985).

CHAPITRE I

PRESENTATION DES SOLIDES A L'ETAT OXYDE

INTRODUCTION

Les systèmes Cu-Zn-Al-O donnent naissance à des catalyseurs dont les performances en synthèse du méthanol à partir de CO et H₂ sont actuellement bien connues. Toutefois, leur mode d'action en catalyse est, de nos jours, encore relativement mal élucidé.

Cette étude fait suite à un travail entrepris sur ces systèmes à l'Institut Français du Pétrole et exposé dans la thèse de F. LE PELTIER (1). Le mode d'obtention des catalyseurs qui a été adopté comporte trois grandes étapes : coprécipitation, calcination et réduction. Les principaux résultats concernant les précurseurs à l'état coprécipité et à l'état oxyde sont résumés dans ce chapitre.

I - PREPARATION

I.1 - PRECURSEURS TERNAIRES Cu-Zn-Al

L'ensemble des composés hydroxylés de Cu-Zn et/ou Al susceptibles de se former par (co)précipitation est donné dans le tableau I.1.

NOM	FORMULE	STRUCTURE
Nitrate basique de Cu (gerhardite)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	-
Hydrocarbonate de Zn (hydrozincite)	$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	Monoclinique
Hydrocarbonate de Al (Scarboïte)	$\text{Al}_{14}(\text{OH})_{36}(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-
Phase type malachite (rosacite)	$\text{Cu}^{2+}_{2-x}\text{Zn}^{2+}_x(\text{OH})_2\text{CO}_3$	-
Hydrocarbonate de Cu et Zn (aurichalcite)	$\text{Cu}^{2+}_{5-x}\text{Zn}^{2+}_x(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$	Orthorhombique
Phase hydrotalcite (HC)	$\text{M}^{2+}_6\text{M}^{3+}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$	Hexagonale
Nouvelle phase (rodérite)	mal connue	proche de celle de l'hydrozincite

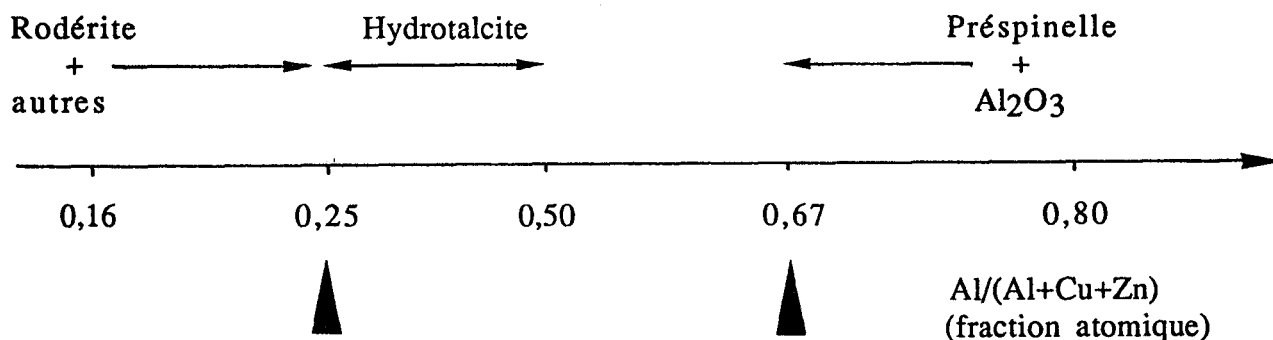
Tableau I.1

Composés hydroxylés du Cu,Zn et Al
formés par (co)précipitation (1,5).

De façon générale, la coprécipitation conduit à des précurseurs de structure polyphasique constituée par l'un au moins des trois précurseurs hydrocarbonates suivants :

- une phase hydrotalcite
- une phase à structure non déterminée et qui serait proche de l'hydrozincite notée parfois sous le nom de rodérite
- une phase à structure mal cristallisée dite "préspinelle".

Il apparaît que le facteur de sélectivité par rapport à l'obtention de ces phases est essentiellement lié à la fraction atomique de Al. De plus, pour un rapport $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Zn})$ compris entre 0 et 0,6, on obtiendrait des domaines préférentiels illustrés par le diagramme ci-dessous (1).



Pour des rapports $Al/(Al+Cu+Zn) > 0,8$, on a une démixion de Al qui conduit en parallèle à divers hydroxydes (bayérite, pseudoboéhmite) selon le pH. Alors que pour des rapports $< 0,16$, on obtiendra suivant le rapport Cu/Zn, la rosacite (hydrocarbonate de Cu et Zn) ; ou les monométalliques : hydrozincite (hydrocarbonate de Zn) ou la malachite (hydrocarbonate de Cu).

Entre ces deux valeurs extrêmes, différentes monophases ternaires Cu-Zn-Al ont pu être synthétisées de manière pratiquement sélective en proportion supérieure à 90% en masse.

Les solides ont été obtenus par coprécipitation des sels métalliques par le carbonate de sodium à des concentrations toutes égales à 1 M. Le procédé de coprécipitation a été mené à pH constant où les métaux précipitent simultanément. Toutefois, la nature du précurseur séché est fortement influencée par le pH fixé au préalable. Ainsi pour ne pas former de phases malachite/gerhardite ou rosacite dans la synthèse sélective des précurseurs, il est nécessaire de travailler à pH neutre voire basique (7-9). C'est ainsi que le pH de coprécipitation a été fixé à 7.

Les coprécipités pourront ou non subir une étape supplémentaire de mûrissement dans les eaux mères. Ils seront ensuite lavés et séchés sous air dans des conditions hydrothermiques contrôlées. Suivant ces observations, les conditions de préparations sont précisées dans le tableau I.2.

Par ailleurs, une série de catalyseurs de type industriel a également été préparée par coprécipitation à pH constant à partir d'un mélange des nitrates des trois métaux par une solution de carbonate de sodium. Les précurseurs hydratés ont ensuite été séchés (40-120°C) pendant 8h (5).

Précurseur*	Al/(Al+Cu+Zn)	Cu/Zn/Al(%at)	Conditions de préparation		Phase favorisée dans le domaine de composition
			T°C	Mûrissement	
P67	0,67	10,0/23,3/66,7	60	sans	Préspinelle
P45	0,45	33,0/22,2/44,8	80	avec	Hydrotalcite
P40	0,40	24,0/36,0/40,0	80	avec	-
P25	0,25	23,5/52,9/23,6	80	sans	Rodérite Hydrozincite

* Nomenclature : P = Précurseur
 Numéro = rapport Al/(Al+Cu+Zn) ramené à 100

Tableau I.2

Nomenclature et mode de préparation
 des différents échantillons

I.2 - PRECURSEURS BINAIRES Cu-Zn et OXYDES PURS

Pour notre part, une série d'échantillons a été préparée à pH variable suivant la méthode de HERMAN et KLIER (3,4). Les solides Cu/Zn, ainsi que les oxydes purs CuO et ZnO ont été obtenus par (co)précipitation à 80°C des hydroxydes des métaux par le carbonate de sodium à partir des nitrates de cuivre et de zinc. Le pH de fin de précipitation est égal à 7. Les solides ont été ensuite lavés et séchés à 80°C pendant 20 h.

Du fait de leur meilleure performance en synthèse du méthanol (4), les systèmes Cu/Zn de composition nominale 30/70 et 70/30 ont été retenus et étudiés.

II - CARACTERISATION DES PRECIPITES SECHES

Par diffraction des rayons X (DRX), F. LE PELTIER (1) a établi les caractéristiques des trois phases précipitées :

- Phase "Préspinelle" (P) : de type AB_2O_4 , cristallise dans le système cubique à faces centrées
- Phase Hydrotalcite (HC) : dont la structure est constituée par l'empilement de feuillet de brucite (M^{II}_{1-x} , $M^{III}_x(OH)_2$) alternant avec des couches anioniques $(CO_3, nH_2O)^{2-}$; elle cristallise dans le système hexagonal.
- Phase Rodérite (R) : est apparentée à la structure des composés hydrocarbonates $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ou $Zn_4(OH)_2(CO_3)_3,4H_2O$ lesquels cristallisent dans le système monoclinique.

L'ensemble des résultats sur les précurseurs séchés : formules, compositions métalliques et éventuellement l'évolution des phases dans les précurseurs synthétisés sont reportées dans le tableau I.3.

Il apparaît que la phase hydrotalcite est présente dans tous les échantillons précurseurs de P67 à P25. La phase préspinelle est, quant à elle, présente dans les solides P67, P45 et P40 et sa proportion relative diminue quand la teneur en Al des échantillons diminue. Pour les teneurs en Al inférieures ou égales à 40%, on note l'apparition d'une nouvelle phase "rodérite" proche de l'hydrozincite et dont les proportions relatives augmentent progressivement de P40 à P25.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et de la microscopie analytique a permis de confirmer et d'estimer les proportions relatives des différentes phases présentes dans les échantillons de P67 à P25 (cf Tableau I.3).

En résumé, les solides P67, P45 et P25 sont bien représentatifs respectivement des phases préspinelle, hydrotalcite et rodérite qui sont tout à fait majoritaires. Le solide P40 est par contre un cas particulier représentatif d'un système triphasique (hydrotalcite et rodérite en interaction avec la phase "préspinelle").

Le précurseur du catalyseur de type industriel P12b montre par DRX des phases bien définies (5,6,7). Elles correspondent à une phase ternaire Cu-Zn-Al de structure rhomboédrique ou hexagonale et une phase Cu-Zn de structure malachite ou rosacite (2). La proportion des différentes phases dans les catalyseurs P12a et P12b est répertoriée dans le tableau I.4 (8).

Pour les système binaires Cu-Zn-O les résultats de DRX des coprécipités séchés montrent que :

- le système Cu/Zn (30/70) présente une forte proportion en aurichalcite $(Cu,Zn)_5(OH)_6(CO_3)_2$ accompagné d'une faible teneur en hydrozincite $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ et de traces de gerhardite $Cu_2(OH)_3NO_3$.

PRECURSEUR	FORMULE	COMPOSITION METALLIQUE Cu/Zn/Al (% at.)	NATURE ET PROPORTION ATOMIQUE DES PHASES	COMPOSITION ATOMIQUE DES PHASES Cu/Zn/Al (% at.)	Cu/(Cu+Zn)	Al/(Cu+Zn+Al)
P67	$Cu_{0,3}Zn_{0,7}Al_2$	10,0/23,3/66,7	H : 10 P : 90	26,5/32,6/40,9 7,0/21,4/71,6	0,30	0,67
P45	$Cu_{1,5}ZnAl_2$	33,0/22,2/44,8	H : 80 P : 20	38,5/23,0/38,5 10,0/23,3/66,7	0,60	0,45
P40	$Cu_{1,2}Zn_{1,8}Al_2$	24,0/36,0/40,0	H : 50 P : 20 R : 30	27,0/31,0/42,0 10,0/23,3/66,7 25,0/50,0/23,1	0,40	0,40
P25	$Cu_2Zn_4Al_2$	23,5/52,9/23,6	H R > 80 ZnO	25,9/49,4/24,7	0,33	0,25

H : Hydrotalcite

P : Préspinelle

R : Rodérite

Tableau L.3

Compositions élémentaires globales
et répartitions métalliques de la série des précurseurs

- le système Cu/Zn (70/30) présente par contre une forte proportion de gerhardite et une faible proportion d'hydrozincite.

Catalyseur	P12b	P12a
	$\text{CuZn}_{0,5}\text{Al}_{0,2}$	$\text{CuZn}_{0,5}\text{Al}_{0,2}$
Rosacite Cu/Zn	importante 3 à 4	importante 3 à 4
Hydrotalcite (Cu-Zn-Al)	importante	plus faible quantité
Cu/Zn	1,5	1,5
Al/Zn	2	2
Rodérite (Cu-Zn-Al)	très peu	importante
Cu/Zn	1	1
Al/Zn	1	1

Tableau I.4

Compositions des catalyseurs de type industriel (8).

III - CARACTERISATION DES PRECURSEURS A L'ETAT OXYDE

L'activation thermique conduit, par le départ de groupements hydroxyles et carbonates, à une réorganisation des solides en phase oxyde encore mal cristallisée.

III.1 - PRECURSEURS TERNAIRES Cu-Zn-Al

F. LE PELTIER a suivi par des mesures d'analyse thermique ATD-ATG associées à une analyse par DRX l'évolution de la structure des solides lors des traitements de calcination sous air. L'ensemble des résultats obtenus sur les solides P67, P45 et P25 est illustré dans le tableau I.5.

Echantillon	Formule nominale	Perte de Masse (%)		T _{max} (°C)	Analyse thermique différentielle T (°C)		Composés détectés par Diffraction X		
		totale	CO ₂				350°C	600°C	700°C
P67 Préspinelle (P)	Cu _{0,3} Zn _{0,7} Al ₂ (MAl ₂)	28,7 6,5	3,6 5,5	167 648	Endo Exo bien défini	176 663	Spinelle mal cristallisé	Spinelle bien cristallisé	Spinelle bien cristallisé
P45 Hydrotalcite(H)	Cu _{1,5} ZnAl ₂ (M _{2,5} Al ₂)	27,6 3,85	3,5 3,7	186 épault 260 610	Endo épault Exo	180 260 610-640	Raies (220) et (311) de spinelle très mal cristallisé	Spinelle mal cristallisé + CuO	Spinelle bien cristallisé + CuO
P25 Rodérite (R)	Cu _{2,1} Zn _{4,5} Al ₂ (M _{6,6} Al ₂)	18,1 6,1 0	7 5,5 0	318 529 -	Endo Endo Exo	324 536 700-750	ZnO très mal cristallisé	ZnO mal cristallisé	ZnO, CuO et spinelle bien cristallisé

Tableau I.5

Etapes de décomposition thermique de chaque type de phase (1)

Lorsque le solide est totalement décomposé ($> 750^{\circ}\text{C}$), on obtient une structure spinelle du type $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ dans les proportions liées à la teneur en Al ; l'excès d'ions divalents cristallise sous forme de CuO et de ZnO libres. Le meilleur taux de cristallinité pour la phase spinelle est observé avec l'échantillon P67 en accord avec sa formule ($\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2$) qui témoigne de la stoechiométrie du spinelle MAl_2O_4 . De plus, l'absence de la démixion de CuO libre à haute température suggère l'insertion du cuivre dans la structure spinelle.

La diffraction des rayons X sur le solide P25 traité à 350°C sous air montre la juxtaposition d'une ou de plusieurs phase(s) microcristallisée(s) contenant Cu et Al voire la formation d'une solution solide de $\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ dans ZnO.

Par ailleurs, on observe un comportement proche des structures hydrotalcite et préspinelle qui présentent une perte de masse principale aux environs de 180°C puis une décarbonatation à plus haute température simultanée à la cristallisation du spinelle. Ceci suggère donc une relation structurale particulière entre les phases hydrotalcite et spinelle/préspinelle. La phase rodérite par contre se différencie par une cristallisation du spinelle indépendante de la décarbonatation à haute température (cf Tableau I.5). On notera pour cette phase une stabilité nettement supérieure. A cet effet, on remarquera une influence directe des carbonates sur la stabilité des phases. Cette stabilité peut être liée à la fraction atomique en Al et aux forces de liaison $\text{Al}-(\text{OH}/\text{CO}_3)$ supérieures à celles de $\text{Cu,Zn}-(\text{OH}/\text{CO}_3)$. L'évolution de cette stabilité d'une phase à l'autre peut être schématisée comme suit :

T°C de décomposition des carbonates de structure	530°C		610°C		650°C
	P25 (R)	<	P45 (H)	<	P67 (P)
% at. Al	0,25		0,45		0,67

Ceci est en désaccord avec les conclusions de FORTIN (2) et CHAUVIN (9) qui, sur les mêmes solides, attribuent cette différence de stabilité à la présence de carbonates de cuivre et de zinc.

Il apparaît en outre (DRX) lorsque la fraction atomique en Al augmente de 0,25 à 0,67 une transition progressive de la structure ZnO mal cristallisée (C25 : ex P25) au profit d'une structure spinelle elle aussi mal cristallisée (C67 : ex P67). Pour le composé C40 (ex P40), il est impossible de conclure à partir des diagrammes X, s'il s'agit de ZnO, d'une structure spinelle ou d'un mélange des deux.

Dans la suite de cette étude, la série d'oxydes issus des précurseurs P25 à P67 par calcination sous air à 350°C , prendra la nomenclature C25 à C67.

D'autre part, des études de microscopie électronique (STEM) montrent que les morphologies globales caractéristiques des échantillons P67, P45 et P25 calcinés à 350°C sous air sont conservées. Il en est de même pour les compositions locales

(Cu/Zn/Al % at.) caractéristiques des phases hydrocarbonates (hydrotalcite, préspinelle, rodérite) ainsi que leurs proportions dans chaque échantillon.

Dans le cadre de l'étude des propriétés texturales des oxydes issus de la décomposition des différents types de précurseurs hydrocarbonates, F. LE PELTIER (1) a également défini la répartition poreuse de ces solides (tableau I.6).

Oxyde	Nature du précurseur séché	Surface spécifique $m^2.g^{-1}$ oxyde	Répartition poreuse		
			Caractère	Domaine Å	Max. Å
C67	Préspinelle	243	Mésoporeux	30-800	170
C45	Hydrotalcite	110	Mésoporeux	30-1200	270
C25	Rodérite	120	Mésoporeux + Macroporeux	20-1200 500-10000	100 1000

Tableau I.6

Propriétés texturales

Il apparaît dans ce tableau un bon accord entre les mesures de surface spécifique et celles de la répartition poreuse. On remarquera donc que les surfaces BET les plus élevées correspondent à un caractère mésoporeux (C67) alors que les aires BET les plus faibles correspondent à une mésoporosité plus ouverte (C45) ou associée à une macroporosité (C25).

En ce qui concerne les catalyseurs de type industriel, T. FORTIN (2) a montré par DRX sur le catalyseur P12b calciné à 350°C sous air, la seule présence de la phase CuO. Il faut cependant rappeler qu'une telle calcination peut aussi conduire à plus haute température à la formation du spinelle (Cu,ZnAl₂O₄) (5).

III.2 - PRECURSEURS BINAIRES Cu-Zn

Des études similaires à celles réalisées sur les systèmes ternaires ont été menées au laboratoire sur les systèmes Cu/Zn (30/70 et 70/30) à l'état oxyde. C'est

ainsi que l'analyse par DRX des coprécipités séchés à 80°C et des précurseurs calcinés à 350 et 500°C sous air ou sous azote pendant 4h, aboutit au tableau suivant :

Echantillon	Coprécipités	TD°C	Atmosphère de décomposition	Phases oxydes
Cu/Zn (30/70)	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ f $Cu_2(OH)_3NO_3$ tf $(Cu,Zn)_5(OH)_6(CO_3)_2$ F	350	N ₂	ZnO
			Air	ZnO
		500	N ₂	ZnO(F) + Cu ₂ O (tf)
			Air	ZnO(F) + CuO tf)
Cu/Zn (70/30)	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ f $Cu_2(OH)_3NO_3$ F	350	N ₂	CuO(F)+ZnO(m)+Cu ₂ O(tf)
			Air	CuO(F) + ZnO(m)

TD°C: température de décomposition (°C)

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

Tableau I.7

Structure des précurseurs Etapes de décomposition thermique

Les conclusions tirées de cette étude ont permis de formuler les hypothèses suivantes : l'absence d'oxyde de cuivre libre cristallisé dans le composé 30/70 traité à 350°C sous air peut s'expliquer de deux façons :

. CuO existe mais sous forme amorphe ou en grains beaucoup trop petits pour être détectés par diffraction des rayons X

. le cuivre existe principalement sous forme de solution solide dans le réseau de ZnO.

A plus haute température (500°C) de décomposition, il se forme une faible quantité de CuO. Ceci suggère donc que la deuxième hypothèse est à retenir.

Par ailleurs, quelles que soient l'atmosphère et la température de décomposition, le solide 70/30 présente un caractère très hétérogène.

IV - CONCLUSION

Pour l'ensemble des échantillons Cu-Zn-Al-O, on remarque à l'état calciné (350°C sous air) une transition progressive de la structure ZnO mal cristallisée (C25) au profit d'une structure spinelle elle aussi mal cristallisée (C67) lorsque la teneur en Al augmente.

A aucun moment CuO n'a été détecté dans ces échantillons après traitement thermique à 350-370°C sous air (ou sous azote) sauf dans le composé Cu-Zn : 70/30 qui présente un caractère hétérogène quelles que soient les conditions de traitement. Dans tous les autres cas, CuO ne se forme qu'à plus haute température de décomposition (> 500°C) exception faite pour le composé P67 dont la formule témoigne de la stoechiométrie d'un spinelle.

L'absence de CuO libre cristallisé dans les composés excédentaires en cuivre et traités à 350-370°C sous air ou sous azote pourrait donc s'expliquer par l'existence du cuivre principalement sous forme d'oxyde amorphe ou de solution solide dans le réseau de ZnO, ou encore incorporé dans l'édifice structural de l'aluminate de Zn : $(\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,7})\text{Al}_2\text{O}_4$ pour le système C67.

Par ailleurs, il a été montré que, dans tous les précurseurs étudiés, les morphologies ainsi que les compositions locales sont conservées après un traitement thermique à 350°C sous air.

On remarquera en outre la grande similitude entre ces résultats et les conclusions tirées de l'étude du système Cu-Cr-O (Cu/Cr = 1) qui après traitement thermique à 370°C sous azote présente une phase spinelle cubique homogène puisque la présence de CuO n'y est pas détectée (10).

L'ensemble de ces analyses a permis à priori de différencier dès le stade précipité les phases étudiées dans ce travail, et de retrouver en première approximation leurs caractéristiques dans le cas du mélange (C40). Toutefois, nous n'assistons à ce niveau qu'à une transformation topotactique inachevée. Il serait alors intéressant de suivre l'évolution de ces différentes structures dans la mise en condition de ces catalyseurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. LE PELTIER : thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, PARIS VI (1989).
- (2) F. FORTIN : thèse de l'Université de Poitiers (1986).
- (3) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BULKO, T.P. KOBYLINSKI
J. Catal., 56, 407 (1979).
- (4) K. KLIER
Adv. Catal., 31, 243 (1982).
- (5) Ph. COURTY, C. MARCILLY
Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 39, (4), 445 (1984).
- (6) F. TRIFIRO, A. VACCARI
J. Catal., 85, 260 (1984).
- (7) G.D. CHRISTOV, D.S. SHISCOV, N.A. KASSABOV, V.N. POPOVA, V.N. IORDONOVA
Proc. 5th Intern. Symp. Heterogeneous Catalysis, Varna, 1983 part III.
- (8) I.F.P. Communication personnelle
- (9) C. CHAUVIN, thèse de l'Université de Caen (1987).
- (10) G. WROBEL, thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).

CHAPITRE II

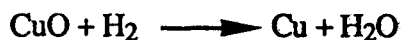
EVOLUTION DES SOLIDES SOUS TRAITEMENT REDUCTEUR - RESERVOIRS D'HYDROGENE

I - INTRODUCTION

Avant d'être opérationnels dans les tests catalytiques, les oxydes mixtes sont activés sous hydrogène (étude de base) ou encore sous gaz de synthèse (cas industriel).

D'après la bibliographie, ni Cu^{2+} ni Zn^0 n'ont été détectés à l'état réduit dans les composés Cu-Zn-O et Cu-Zn-Al-O. Dans les conditions requises, la matrice oxyde ZnO et/ou Al_2O_3 ne subit apparemment pas de modification fondamentale. L'état d'oxydation du Zn ainsi que la morphologie des cristallites de ZnO sont conservés (3, 5, 6, 7, 8, 9) et seul le cuivre se réduit généralement sous forme de cristallites de métal.

Dans des études de caractérisation des phases hydrotalcites, F. TRIFIRO et coll. (15) ont montré que le cuivre, qui préférentiellement précipite sous forme de malachite, est incorporé dans la structure même d'une phase ternaire des précurseurs (accompagnée ou non de malachite) avec des teneurs en Cu, Zn, et Al variables (4). En supposant que la réduction se fait suivant la réaction :



ils ont défini trois étapes :

- Première étape de réduction : réduction faible (10% en masse de CuO de départ) et indépendante de la composition du catalyseur. Ils supposent qu'un phénomène de diffusion pourrait intervenir à ce niveau.

- Deuxième étape de réduction : correspond à la réduction d'espèces Cu(II) dont le comportement est proche de celui de CuO libre. Il apparaît que seule la teneur en Al a une influence sur la vitesse de réduction.

- Troisième étape de réduction : correspond à la réduction d'espèces Cu(II) en interaction avec Al dans les rapports atomiques 1/1. Ces espèces présentent une faible réductibilité.

D'après F. TRIFIRO, la procédure standard de réduction adoptée pour ce type de catalyseurs (523 K - 10 à 20 h) est suffisante pour obtenir la réduction complète et le prétraitement ne conduit apparemment pas à des espèces stables parmi lesquelles existerait du cuivre dans un état d'oxydation intermédiaire.

Néanmoins, d'autres auteurs suggèrent la présence du cuivre au degré d'oxydation I (3,8,11,12,24).

En effet, il a été montré que dans des systèmes Cu-Zn-Al-O contenant 40% (en masse) de cuivre, la teneur limite de Cu(I) capable d'être insérée dans le réseau de ZnO peut aller de 5% (22,23,24) jusqu'à 15% (3,25). L'addition de Al₂O₃ (jusqu'à 10% en rapport atomique) au système Cu/Zn (67/33) ne modifie pas la morphologie mais augmente cependant la quantité de Cu(I) dissout. La présence d'ions trivalents compenserait alors le défaut de charge dû à la substitution de Zn²⁺ par Cu⁺ (14,16).

Il apparaît ainsi que les données de la littérature sur l'état d'oxydation du cuivre et sur l'évolution des solides dans les opérations de mise en fonctionnement ou dans les conditions d'analyse (réduction, purge, vide,...etc) sont encore contradictoires.

De plus, l'influence de la nature et de la structure de la phase oxyde sur la réductibilité du cuivre reste encore mal élucidée.

Enfin, mis à part les résultats de spectroscopie IR (42,43), peu d'études existent concernant l'interaction hydrogène-solide en présence d'un réactif à hydrogène.

Il nous a paru alors intéressant dans le cadre de ce travail :

- d'une part, de suivre par thermogravimétrie l'évolution des solides dans le processus de réduction, puis de caractériser par spectroscopies de photoélectrons (SPX) et AUGER l'état de surface des systèmes à différents stades de la réduction.

- d'autre part, d'étudier le comportement des catalyseurs vis à vis de l'hydrogène. Nous essayerons ensuite de définir l'influence des différentes atmosphères sur l'état des solides réduits dans les opérations de mise en fonctionnement des catalyseurs.

II - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

Les solides sont préalablement calcinés sous air à 623 K pendant 3 h.

L'étude de la réduction de nos systèmes a été effectuée par la technique thermogravimétrique, dont le protocole expérimental et l'appareillage sont décrits en annexe I. Les solides sont réduits sous hydrogène (4 l/h) entre 293 et 553 K, avec une vitesse de montée en température de 100 à 120°C/h afin d'éviter le frittage des systèmes.

Dans la suite de ce travail, on désigne comme précédemment, la série des catalyseurs réduits à 523 K pendant 16 h par la nomenclature R(Al) où (Al) désigne la fraction atomique en aluminium.

II.1 - PROFIL DE REDUCTION

Les variations des pertes de masse en fonction de la température et du temps sont reportées dans les figures II.1 et II.2. Ces figures traduisent respectivement les évolutions des solides au cours de la réduction à 553 K pendant 15 h (Fig. II.1) et pendant la thermoréduction entre 293 et 873 K (Fig. II.2).

Il apparaît que la réduction de CuO est très rapide. Elle a lieu entre 430 et 456 K avec un profil centré sur 443 K. Autour de ce système pris comme référence, on distingue les solides qui se réduisent plus facilement : C45 (ex hydrotalcite) pour lequel la température de début de réduction est 423 K ; et ceux qui se réduisent plus difficilement et qui sont : le système C40 (ex hydrotalcite + préspinelle + rodérite) avec une température de début de réduction de 444 K et le système C67 (ex préspinelle) dont la température de début de réduction est difficilement appréciable. Le composé C25 (ex rodérite) commence quant à lui à se réduire en même temps que CuO.

Les systèmes C25, C40 et C45 ont en commun l'existence de deux étapes de réduction : une première étape relativement rapide qui ressemble à la réduction de CuO et une seconde étape plus progressive qui dépend de la nature des précurseurs.

Le solide C67 semble être stable vis à vis de la réduction. Son profil est large et ne comporte qu'une étape.

L'échantillon C40 qui est constitué d'un mélange des phases pures se trouve en position intermédiaire.

Les catalyseurs de type industriel (C12a et C12b) se réduisent tous avant CuO et même avant la phase hydrotalcite (C12a : T_R (début) = 401 K ; C12b : T_R (début) = 419 K) et présentent un profil de réduction relativement comparable dans sa forme à celui de CuO.

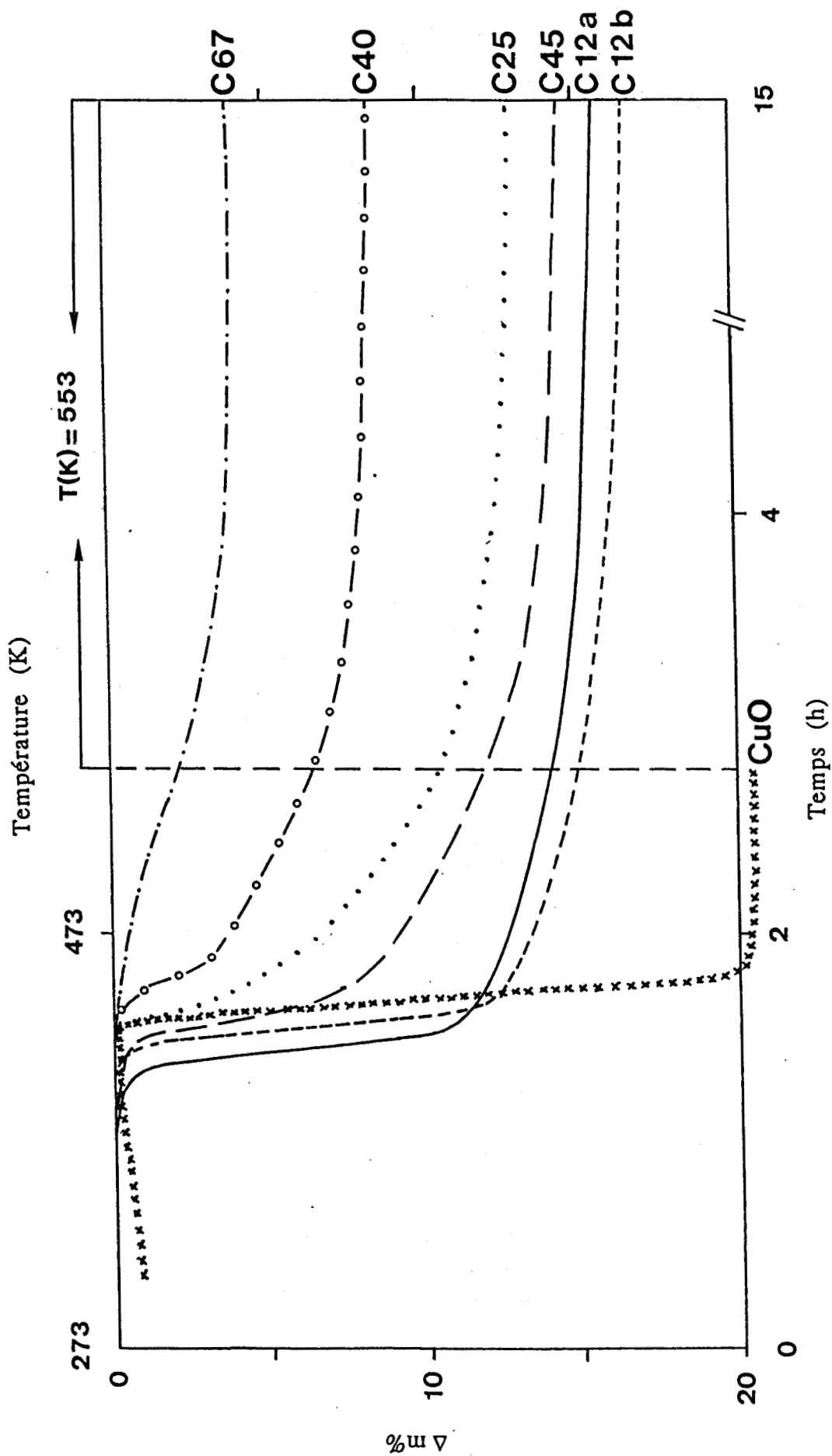


Figure II.J

Perte de masse dans la réduction à 553K
($\Delta m\%$)

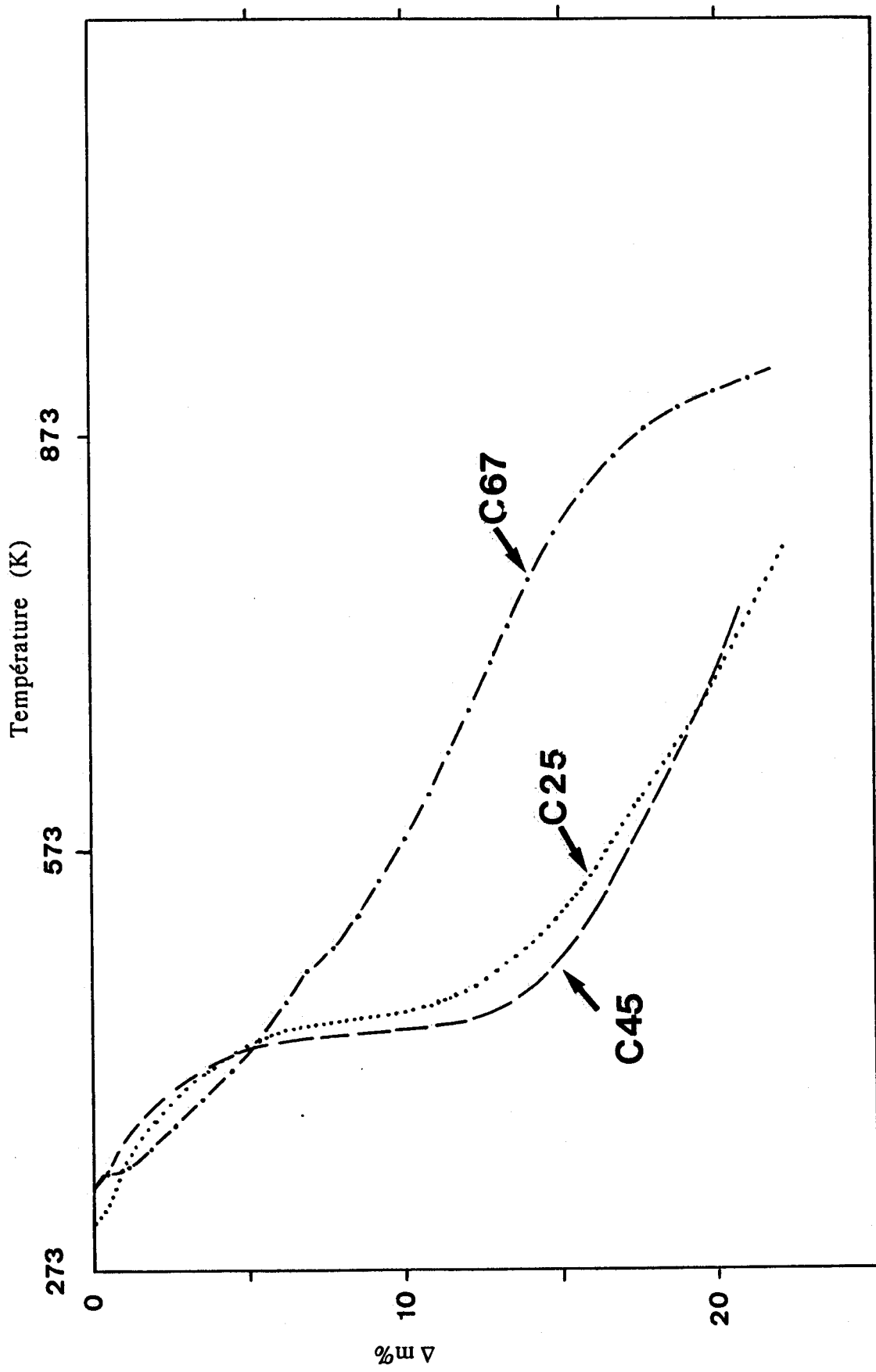


Figure II.2

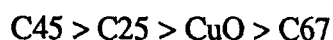
Courbes de thermoréduction

En résumé, l'ordre de réductibilité du cuivre dans les échantillons peut être schématisé comme suit :

	C12a	>	C12b	>	C45	>	CuO	=	C25	>	C40	>	C67
					(H)		(R)		(H+P+R)		(P)		
teneur en Cu (% masse)	48,7		48,7		31,5		20,2		20,8		9,5		

Ces résultats peuvent être reliés en première approximation à la teneur en cuivre.

Cette classification peut être comparée à celle tirée des travaux de F. LE PELTIER (2) concernant l'allure des pics TPR (réduction en température programmée) :



La seule divergence entre les deux types de résultats concerne la position de CuO par rapport aux phases ternaires.

Dans tous les cas la réductibilité traduit l'importance de la nature des phases précurseurs en présence.

En effet, les résultats de la cristallographie (Chap. I) montrent dès l'état séché un arrangement initial des ions qui conduit, lors des activations thermiques (623 à 1023 K) à une incorporation du cuivre dans l'édifice structural de l'aluminate de zinc ($Cu_{0,3}Zn_{0,7}Al_2O_3$). Ceci rend alors difficile la réduction des ions cuivre ainsi insérés. C'est ce qu'on observe dans le cas du solide C67 qui présente une teneur en cuivre plus faible.

Il est toutefois impossible de pouvoir, à partir de ces seuls résultats, conclure sur l'état chimique du cuivre après réduction.

II.2 - TAUX DE REDUCTION

L'allure des thermogrammes (Fig. II.2) montre, après une perte de masse principale, la présence d'une autre perte de masse progressive et quasi-linéaire. Cette seconde perte de masse est trop importante pour être uniquement liée à la réduction du cuivre dans le coeur des solides. Elle est également observée en partie dans le cas des thermogrammes à 553 K suivis d'une réduction à température constante (553 K) pendant 15 heures (Fig. II.1).

F. LE PELTIER (2) a suivi par les méthodes d'analyses thermiques (ATD ; ATG), d'une part, la réduction de l'oxyde C25 sous hydrogène pur, et d'autre part, la décomposition thermique du solide réduit R25 (ex C25). Suivant cet auteur :

- la réduction se fait en une seule étape
- la perte de masse supplémentaire par rapport à la valeur théorique de la réaction de réduction (départ d'oxygène) est liée à une réduction des carbonates

Echantillon	Formule	%Cu (masse)	T (K) Début de réduction	T (K) Fin de réduction	Δm_{exp} (%)	$\Delta m_{théo}$ (%)	T (%)	T* (%) IFP
C67	$Cu_{0,3}Zn_{0,7}Al_2$	9,5	mal définie	mal définie	-	2,6	estimation 49-73	75
C45	$Cu_{1,5}ZnAl_2$	31,5	426	457	7,1	7,9	90	87
C40	$Cu_{1,2}Zn_{1,8}Al_2$	20,8	444	mal définie	-	5,6	estimation 66-84	98
C25	$Cu_2Zn_4Al_2$	20,2	430	459	4,8	5,5	87	98
C12a	$CuZn_{0,5}Al_{0,2}$	48,7	401	430	11,3	12,3	92	-
C12b	$CuZn_{0,5}Al_{0,2}$	48,7	419	443	11,6	12,3	94	-
CuO	-	-	430	456	20,0	20,1	99	93

Tableau II.1

Taux de réduction des différents oxydes.

"haute température" sous hydrogène.

Par conséquent, les taux de réduction du cuivre seront définis, dans le cadre de ce travail, à partir de la seule perte de masse principale.

Ce taux de réduction est donné par le rapport $\Delta m_{\text{exp.}}/\Delta m_{\text{théo.}}$ ramené à 100 et dans lequel $\Delta m_{\text{théo.}}$ est obtenue à partir de la formule brute en supposant que le cuivre est totalement réduit à l'état de cuivre métal suivant la réaction :



Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le tableau II.1.

Le taux de réduction des oxydes préalablement calcinés à 623 K sous air varie entre 87 et 94 %. Ce taux de réduction n'a pas pu être évalué avec précision dans le cas des systèmes C67 et C40 pour lesquels les températures de début et/ou de fin de réduction sont difficilement appréciables. On a toutefois essayé d'estimer des fourchettes de valeur pour chacun de ces composés :

- . 66 à 84 % pour le solide C40
- . 49 à 73 % pour le système C67.

L'écart (> 6%) par rapport à la réduction totale observé pour l'ensemble des systèmes prouve l'existence d'une fraction de cuivre partiellement oxydé et probablement inséré dans le réseau du solide, puisque CuO pur étudié dans les mêmes conditions présente un taux de réduction de 99%.

Ces résultats nous ont donc amené à établir un second classement par taux de réduction décroissant des différents solides étudiés :



Cette classification comparée aux résultats de F. LE PELTIER laisse apparaître des divergences pour un certain nombre de solides. Le désaccord observé entre ces deux types de résultats sera expliqué ultérieurement (paragraphe V : Discussion). On remarquera ici que la méthode de détermination des taux de réduction adoptée par l'IFP et exposée dans la thèse de F. LE PELTIER (2) est basée sur la mesure catharométrique de la quantité d'hydrogène consommée au cours de la réduction. Deux débits de gaz constitués d'un mélange précis d'hydrogène dans l'azote sont envoyés

- l'un directement au catharomètre (débit de référence)
- l'autre passe sur l'échantillon puis est séché (débit de mesure).

Les taux de réduction sont alors déterminés par cet auteur à partir de l'expression :

$$T^*_{\text{IFP}} (\%) = (\text{H}_2)_{\text{consomme}}/(\text{H}_2)_{\text{théor.}} \times 100$$

En résumé, on peut envisager la réduction en cuivre métal de Cu(II) contenu dans la phase capable de démixion, et une réduction à l'état de Cu(I) du cuivre inséré dans la structure du spinelle.

II.3 - MESURE DES AIRES SPECIFIQUES

Les aires spécifiques sont mesurées en thermogravimétrie par physisorption d'azote suivant la méthode BET. Le mode opératoire de même que l'appareillage adopté dans cette étude sont présentés en annexe I.

Différents états des systèmes ont été étudiés :

- état calciné à 623 K sous air
- état réduit à 553 K sous hydrogène pur pendant 16 h.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau II.2 et l'évolution des aires spécifiques dans les états calciné et réduit en fonction de la fraction atomique en aluminium, pour l'ensemble des solides étudiés dans ce travail, est reportée sur la Fig. II.3.

Dans tous les cas étudiés, l'aire spécifique augmente avec le traitement réducteur.

On observe sur cette courbe deux types de variations suivant la composition en aluminium :

- dans la première partie l'aire spécifique augmente de façon régulière avec la fraction atomique en Al. Cette évolution est aussi bien observée dans l'état calciné des systèmes que dans leur état réduit.

- dans la deuxième partie des courbes l'augmentation de l'aire BET devient plus accentuée pour les fractions atomiques en Al supérieures à 25%. Elle correspond à l'effet dispersant de Al décrit dans la littérature (4,16,19,20) et que l'on peut par ailleurs relier aux proportions croissantes de la phase spinelle. Ceci est en accord avec les conclusions de ANDREW (21) qui attribue l'effet stabilisant de Al à la présence de spinelle $ZnAl_2O_4$ divisé. Ces constatations expliquent également la cassure observée sur les droites de la figure II.3 lorsqu'on passe d'une structure basée sur la matrice ZnO (C25) à une structure spinelle.

On peut par ailleurs constater, compte tenu du parallélisme des deux droites de la figure II.3, que le traitement réducteur a toujours la même incidence sur les variations d'aires spécifiques puisque ces dernières augmentent de la même valeur d'un solide à l'autre.

Ce parallélisme entre variations dans les états réduit et oxydé peut être expliqué par le fait que l'oxyde mixte Cu-Zn-Al-O, dans le processus de réduction, évolue suivant le même type de transformation topotactique que celle observée lors de la calcination à 623 K. En effet, F. LE PELTIER (2) a montré par DRX sur chaque type de phase oxyde que la réduction ne conduit apparemment pas à des modifications fondamentales dans la composition en Zn/Al dans la structure et la texture du réseau oxyde mixte Zn-Al-O, et que seul l'oxyde de cuivre évolue en

Echantillon	Formule	Aire spécifique Etat oxyde (m ² .g ⁻¹)	Aire spécifique Etat réduit (m ² .g ⁻¹)	Fraction atomique en Al (%)
P67	Cu _{0,3} Zn _{0,7} Al ₂	116	143	67
P45	Cu _{1,5} ZnAl ₂	80	117	45
P40	Cu _{1,2} Zn _{1,8} Al ₂	129	136	40
P25	Cu ₂ Zn ₄ Al ₂	46	75	25
P12a	CuZn _{0,5} Al _{0,2}	76	93	12
P12b	CuZn _{0,5} Al _{0,2}	-	70	12
Cu/Zn(30/70)	-	41	61	0
Cu/Zn(70/30)	-	-	11	0
CuO	-	1	1,6	0

Fraction atomique en Al = $Al \times 100 / (Cu + Zn + Al)$

Tableau II.2

Aires spécifiques des solides étudiés

une phase métallique dispersée sous forme de cristallites de dimensions variables. Ceci conduit donc à une même structure, mais beaucoup plus aérée, d'où l'augmentation de l'aire spécifique.

Les aires spécifiques observées pour les catalyseurs de type industriel (C12a et C12b) à l'état réduit sont facilement explicables. En effet, bien qu'ayant les

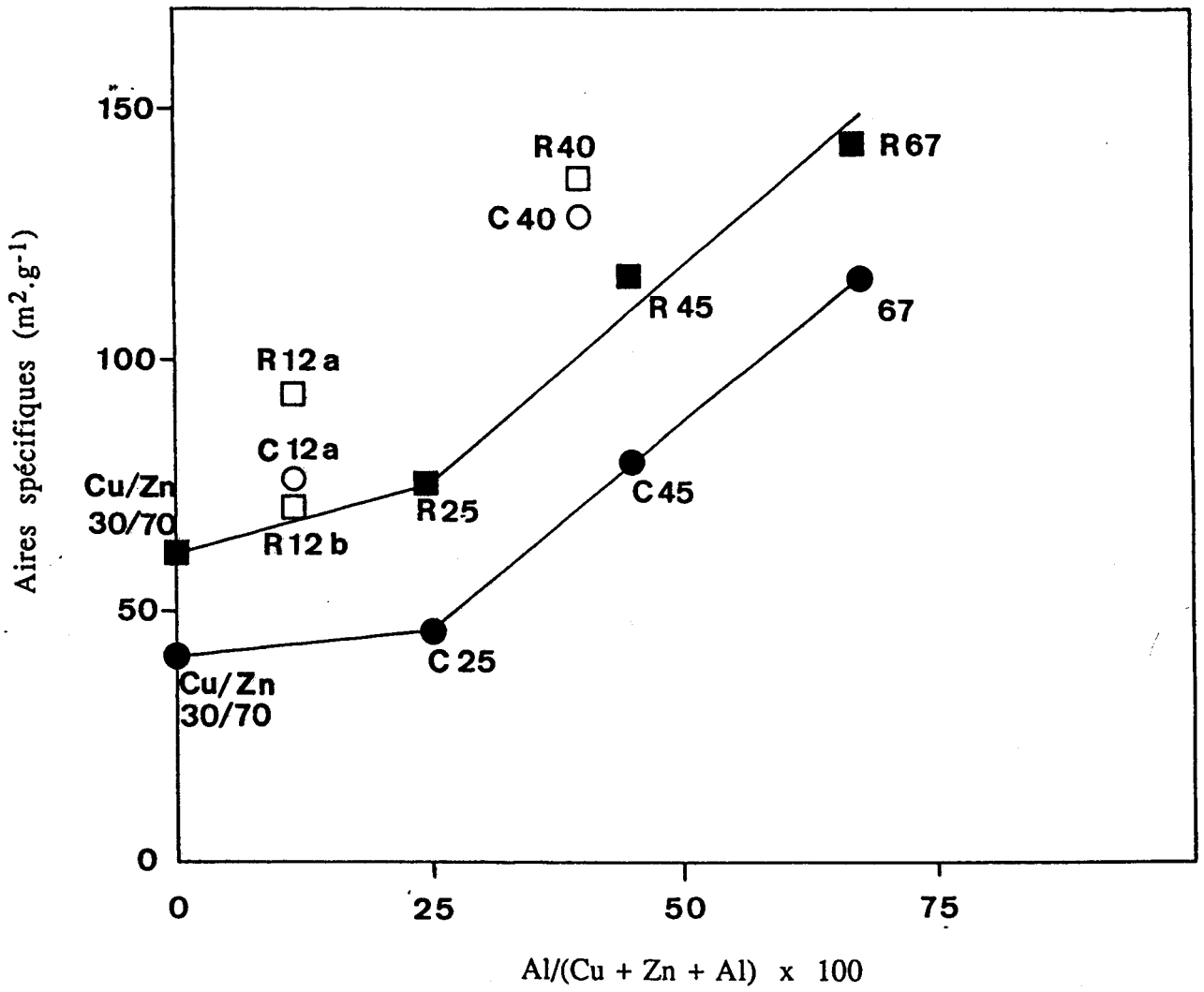


Figure II.3

Variation des aires spécifiques (BET)
en fonction de la fraction atomique en Al

mêmes teneurs nominales en Cu, Zn et Al, ces catalyseurs se distinguent par des proportions différentes en précurseurs hydroxydes (hydrotalcite : P45, rodérite : P25) et en rosacite (Cu/Zn). Et il apparaît clairement sur la figure II.3 que ces solides présentent des valeurs d'aires spécifiques intermédiaires entre celles des phases qui les constituent.

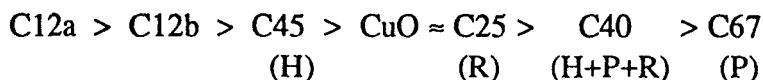
En ce qui concerne le système P40, composé triphasique d'hydroxydes (hydrotalcite, préspinelle, rodérite), on rejoint les résultats d'aire spécifique nettement supérieure de F. LE PELTIER (2) qui attribue cette particularité à l'insertion de petites fibrilles de rodérite dans la matrice microcristallisée préspinelle, ou encore au mélange hydrotalcite + préspinelle, qui conduisent à la création d'une "interface" importante.

Par comparaison, F. LE PELTIER (2) a obtenu sur les mêmes solides que ceux étudiés dans ce travail, des aires spécifiques (dans l'état calciné) dont l'évolution en fonction de la fraction atomique en Al est donnée sur la figure II.4. Il apparaît selon cet auteur que jusqu'à une fraction atomique en Al égale à 45%, la surface spécifique reste pratiquement constante (110 - 120 m².g⁻¹ oxyde) et que ce n'est qu'au delà qu'on retrouve l'effet dispersant de Al. De plus, ses valeurs d'aire spécifique sont très supérieures à celles définies dans ce travail.

Rappelons toutefois que la microanalyse de l'état calciné des systèmes Cu-Zn-Al-O a montré une transition progressive de la structure ZnO (C25) au profit d'une structure spinelle (C67) lorsque la teneur en Al augmente (Chapitre I). Il est alors difficile d'imaginer une discontinuité (cassure : fig. II.4) (2) dans l'évolution de leurs propriétés. Notons aussi que la valeur d'aire spécifique déterminée à partir d'une méthode ou d'une autre est fortement influencée par le processus de dégazage adopté. Ceci pourrait probablement expliquer les divergences qui existent entre ces deux séries de résultats.

II.4 - CONCLUSION

On a établi dans cette étude thermogravimétrique un ordre de réductibilité du cuivre dans les différents solides étudiés :



La difficulté à la réduction observée dans les composés C25 et C67 par rapport aux autres systèmes a été reliée à la formation de solution solide de CuO + Al₂O₃ dans le réseau de ZnO (cas de l'oxyde C25) ou encore à l'insertion du cuivre dans la structure même du spinelle (cas de l'oxyde C67) (2). Parallèlement la réduction est facilitée par la possibilité croissante de démixion de CuO dans la thermodécomposition des solides (Chapitre I).

On a également montré que CuO pur dans les conditions adoptées se réduit à 99% à l'état de cuivre métal. De ce fait, le classement des solides établi à partir

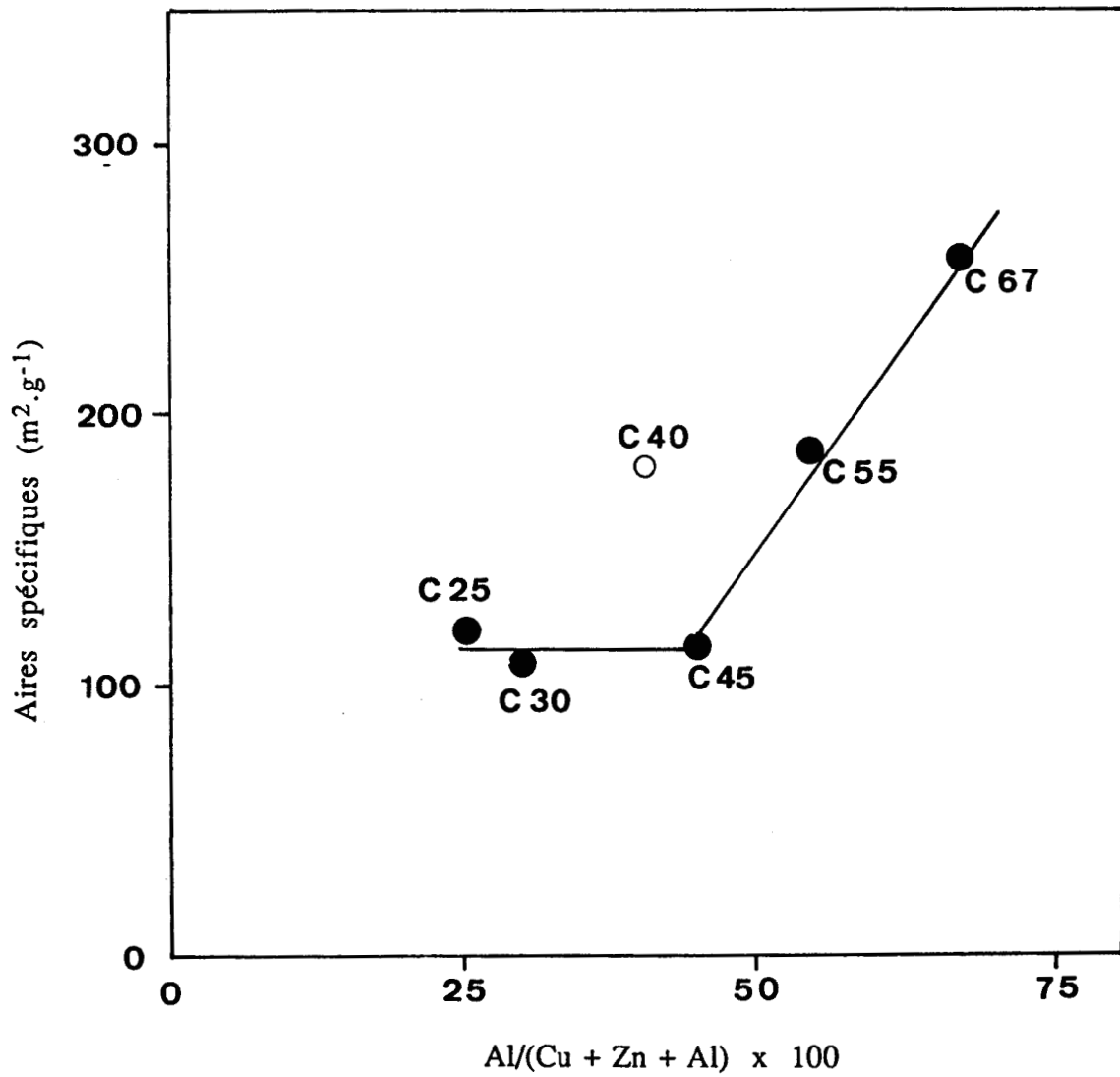


Figure II.4

Variation des aires spécifiques
en fonction de la fraction atomique en Al (2).

des taux de réduction (schéma ci-dessus) montre clairement que l'écart à la réduction totale observé (> 6%) pour les autres systèmes correspond très probablement à l'existence d'une fraction de cuivre à l'état partiellement oxydé.

Enfin, on a pu mettre en évidence l'influence de la méthode de préparation sur les valeurs d'aires spécifiques à l'état calciné et à l'état réduit. L'influence de l'effet dispersant de l'aluminium décrit dans la littérature (4,16,19,20) a été retrouvée ; il peut être relié à la proportion croissante de la phase spinelle.

III - SPECTROSCOPIES S.P.X. ET AUGER

Dans ce paragraphe, nous nous proposons à l'aide de différentes techniques spectroscopiques (spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) et spectroscopie AUGER), d'étudier la nature et la répartition des espèces présentes à la surface des solides. Nous allons donc essayer, d'une part, de caractériser ces espèces dans les solides étudiés dans ce travail après différentes étapes de leur réduction, et d'autre part, de corréler les résultats obtenus dans cette étude avec ceux donnés par les études thermogravimétriques (Chapitre II.II).

III.1 - DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

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

Les éléments cuivre, zinc, aluminium, oxygène et carbone ont été analysés. L'exploitation des résultats expérimentaux doit donc être entreprise au regard des données suivantes tirées de la littérature (Tab. II.3)

Les différents états d'oxydation du cuivre (Cu^0 , Cu^+ , Cu^{2+}) ne sont pas tous clairement mis en évidence par les études SPX (17,18). Si le repérage de la valence II est facilité par l'allure très caractéristique de sa raie $2p_{3/2}$ (satellite intense - position en énergie de liaison du pic principal très étudiée), aucune différenciation des espèces Cu^0 et Cu^+ ne peut être obtenue par SPX (raies de formes identiques et de positions pratiquement semblables). Par contre l'examen des transitions AUGER induites par rayons X montre que la transition $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ due à l'espèce Cu^+ possède une énergie plus faible que la transition due à l'espèce Cu^0 d'environ 2eV et permet donc la séparation de ces deux valences d'ions. Ce phénomène AUGER permet également de différencier les états d'oxydation du Zn (Zn^0 et Zn^{2+}), ce qui n'est pas non plus possible en SPX.

b) Spectroscopie AUGER

L'identification des pics dans un spectre AUGER est réalisée de façon efficace par l'utilisation combinée des diagrammes des énergies des principaux électrons AUGER (fonction du numéro atomique) et des spectres standard. Les

ENERGIES DE LIAISON (eV)										
	Zn 2p3/2	Zn 3p	Zn (a) L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	Cu 2p3/2	Cu 3p	Cu (a) L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	Al 2p	O 1s	C 1s	Réf.
Cu ⁰				932,7	75,1	918,6				
Cu ⁺ (Cu ₂ O)				932,7		916,6				41, 44,
Cu ²⁺ (CuO)				933,8		917,5				47, 48
Zn ⁰	1021,7	89	992,5							44
Zn ²⁺ (ZnO)	1021,7		988,2							
Al ⁰							72,65			45
Al ³⁺							74,7			
C									285	45, 49,
C(CO ²⁻ ₃)									289,2	50
O(CuO)								530,1		
O(ZnO)								529,9		41, 45,
O(Al ₂ O ₃)								531,6		46
O(OH ⁻)								531,5		

(a) Energie cinétique de l'électron AUGER

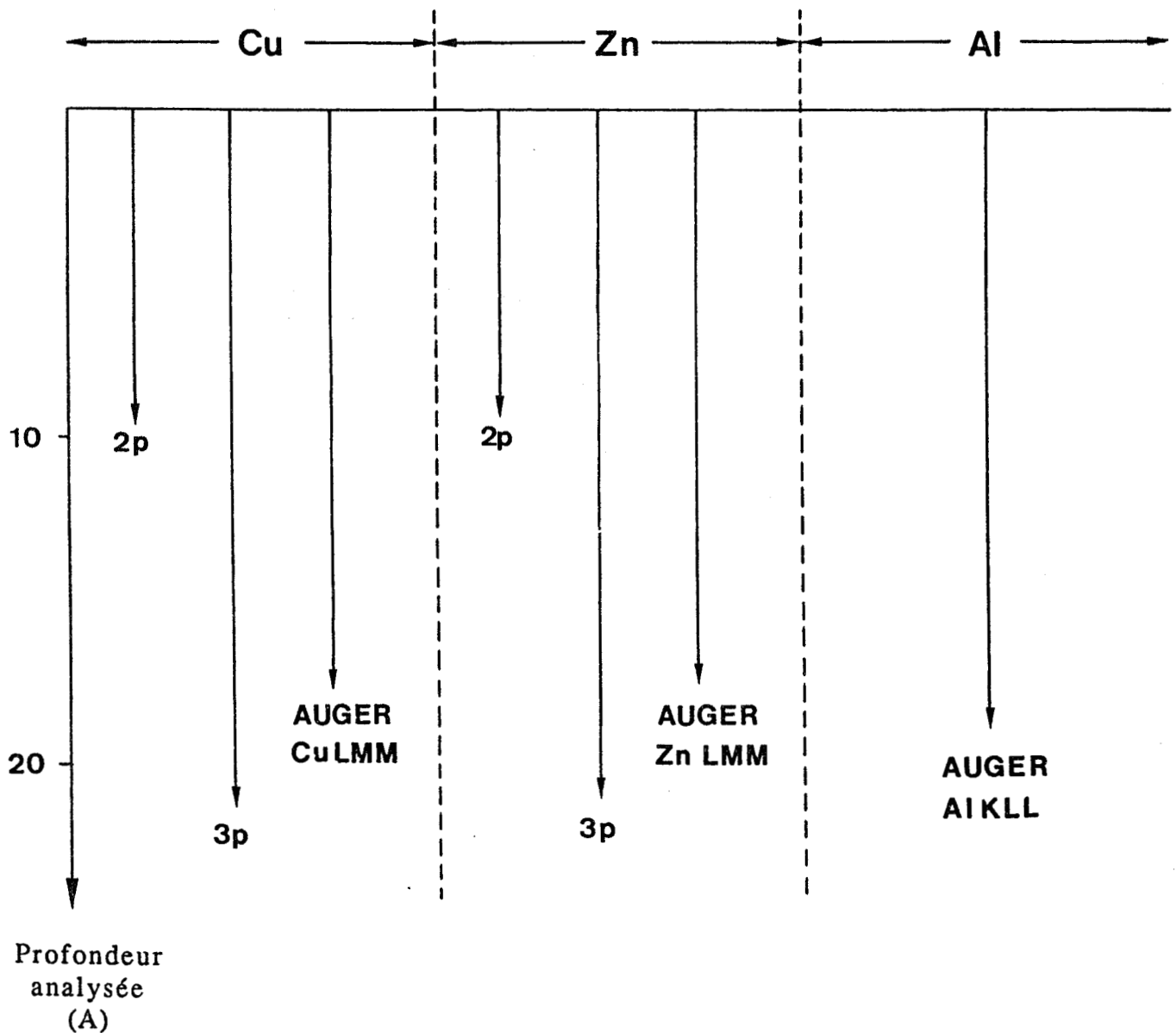
Tableau II.3

Principales références spectrales des espèces analysées

principales transitions AUGER et les spectres d'un certain nombre de composés "référence" sont donnés en annexe III.

III.2 - ETUDE SEMI-QUANTITATIVE

L'utilisation combinée des spectrométries de photoélectrons (SPX) et AUGER apporte des informations sur les éléments chimiques présents dans les premières couches des solides. Les profondeurs analysées ainsi que les niveaux électroniques des espèces correspondantes peuvent être schématisés comme suit :



L'analyse semi-quantitative des espèces présentes à la surface des solides Cu-Zn-Al-O a donc été envisagée à deux niveaux :

- jusqu'à une profondeur de 10 Å : à partir des intensités des raies Cu2p3/2 et Zn2p3/2, un rapport $(\text{Cu/Zn})_{10}$ est calculé (cf annexe : III).

- jusqu'à une profondeur de 20 Å : le recouvrement des raies Cu3p et Al2p rend difficile les études semi-quantitatives par SPX à cette profondeur. Ceci nous a donc amené à développer un formalisme AUGER et la méthode de calcul des rapports $(\text{Cu/Zn})_{20}^{\text{AUGER}}$ et $(\text{Al/Zn})_{20}^{\text{AUGER}}$ à partir des intensités des pics AUGER-AUGER est aussi donnée en annexe III.

III.3 - RESULTATS

III.3.1 - Traitements effectués avant analyse S.P.X.

Les catalyseurs ont été étudiés dans différents états de leur réduction. On définira trois états :

- Etat O : qui correspond à l'analyse par SPX des solides à l'état calciné
- Etat I : pour lequel les échantillons ont été réduits sous mélange d'hydrogène dilué à 20% dans l'azote, à la température de 423 K pendant 16 heures.
- Etat II : cet état correspond aux échantillons ayant subi à la suite de l'état I un traitement réducteur complémentaire de 16 heures à 523 K sous le même mélange gazeux ($\text{H}_2\text{-N}_2$).

Dans les états I et II, les traitements ont été effectués dans la chambre de préparation du spectromètre. Les échantillons sont ensuite refroidis sous mélange réducteur avant dégazage sous 10^{-7} mbar à température ambiante pendant 2 heures.

Les analyses SPX sont toutes faites à température ambiante sous un vide de 10^{-8} mbar.

III.3.2 - Nature des espèces

L'ensemble des résultats obtenus sur la caractérisation des espèces présentes à la surface est répertorié dans les tableaux II.4a et II.4b.

a) Espèce Zn

On a vu dans le paragraphe précédent (Données bibliographiques) que les états d'oxydation du zinc (Zn^0 et Zn^{II}) sont quasi-indifférenciables par des mesures S.P.X., et que seule une combinaison des analyses S.P.X. - électrons AUGER induits

Echantillon	C67			C45			C25		
	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II
Zn2p3/2	1022,9 (3,2)	1022,9 (3,1)	1022,8 (3,1)	1022,2 (2,6)	1022,5 (2,5)	1022,6 (2,5)	1022,4 (2,5)	1022,6 (2,4)	1022,8 (2,7)
Zn3p	90,0 (6,8)	90,1 (6,4)	90,2 (6,6)	89,3 (5,8)	89,6 (6,2)	89,8	89,3 (5,8)	89,7 (5,4)	89,5 (5,4)
ZnL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	986,8	986,9	986,8	987,25	987,15	987,0	987,3	987,1	986,5
Cu2p3/2	935,7 (4,0)	935,6 (4,0)	933,0 (3,1)	934,2 (3,6)	934,2 (3,0)	933,1 (1,9)	934,4 (3,4)	933,4 (2,2)	932,9 (1,4)
Cu3p + Al2p	épault. 74,6 (a)	épault. 74,7 (a)	épault. 74,8 (a)	77,8 74,7 (a)	- -	épault. 74,7 (a)	mal résolu 74,3 (a)	- -	épault. 74,9(a)
CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	-	-	915,5	-	-	917,75	-	-	918,0
O1s	531,5 (3,6)	531,6 (3,6)	531,7 (3,6)	531,6 (3,3)	531,3 (3,2)	531,5 (3,0)	531,3 (3,4)	531,6 (3,1)	531,6 (2,7)
C1s (c)	1197,0			1197,5	1197,2	1197,1	1196,7	1197,5	1197,7
Espèces minoritaires	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates
espèces	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻	Zn ²⁺ ,OH ⁻
majoritaires	Cu ²⁺	Cu ²⁺	Cu ⁺ Cu ²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺ ,Cu ⁺ ?	Cu ⁰	Cu ²⁺ Cu ²⁺	Zn ²⁺ ,OH ⁻ (Cu ⁰ +Cu ⁺ ?) Cu ⁰	Zn ²⁺ ,OH ⁻

-35-

() : valeur de la largeur des raies à mi-hauteur (eV)
(c) : Energie cinétique de la raie C1s du carbone
de contamination

(a) : Energie de liaison de la raie Al2p quand elle est bien séparée
de celle de la raie Cu3p

Tableau II.4.a

Energies de liaison (eV) des photoélectrons et Energies cinétiques (eV) des raies AUGER

Echantillon	C40			C12a			C12b		
Etat de réduction	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II
Zn2p3/2	1022,4 (2,7)	1022,7 (2,8)	1022,6 (2,7)	1022,4 (3,6)	1022,4 (2,2)	1022,8 (2,0)	1022,2 (3,6)	1022,5 (2,4)	1023,0 (2,2)
Zn3p	88,6 (8,0)	89,7 (6,0)	89,4 (5,8)	88,9 (7,6)	89,4 (6,4)	89,4 (5,8)	88,9 (7,0)	89,5 (7,0)	89,7 (6,4)
ZnL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	988,2 ?	987,1	987,6	987,7	987,5	987,3	987,7	987,4	987,2
Cu2p3/2	935,0 (3,1)	933,6 (2,3)	933,5 (2,1)	934,2 (4,6)	932,9 (1,5)	933,2 (1,3)	934,2 (4,1)	933,2 (1,5)	933,4 (1,3)
Cu3p	77,4	épault.	épault.	77,3			76,7		
+ Al2p	73,4 (a)	74,7 (a)	74,8 (a)	-	75,2 (b)	75,0 (b)	-	75,3 (b)	75,2 (b)
CuL ₃ M _{4,5} M _{4,5}	-	917,2	917,3	mal résolu	918,4	918,2	mal résolu	918,2	918,3
O1s	530,6 (3,2)	531,4 (3,5)	531,2 (3,0)	531,7 (4,4)	531,2 (3,1)	531,4 (3,0)	531,2 (4,2)	531,5 (3,0)	531,4 (2,9)
C1s(c)	1196,0	1197,9	1198,0	1200,7	1201,2	1201,5	1200,5	1201,5	1201,5
Espèces minoritaires	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates	carbonates
Espèces majoritaires	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ²⁺	Zn ²⁺ ,OH ⁻ (Cu ⁰ +Cu ⁺)? Cu ²⁺	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ⁰ ?+Cu ⁺ ?	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ²⁺	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ⁰	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ⁰	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ²⁺	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ⁰	Zn ²⁺ ,OH ⁻ Cu ⁰

() : Valeur de la largeur des raies à mi-hauteur (a) : Energie de liaison de la raie Al2p quand elle est bien séparée de celle de Cu3p
(b) : Les raies Cu3p et Al2p sont superposées
(c) : Energie cinétique de la raie C1s du carbone de contamination

Tableau II.4b

Energies de liaison (eV) des photoélectrons et Energies cinétiques (eV) des raies AUGER

par les rayons X permet d'accéder à ce genre d'information.

On obtient dans tous les échantillons étudiés à l'état oxyde (état 0) un pic S.P.X. principal $Zn2p_{3/2}$ situé, selon les solides, entre 1022,2 et 1022,9 eV. Le pic AUGER $L_{3M_{4,5}}M_{4,5}$ présente une valeur d'énergie cinétique comprise suivant les échantillons entre 986,5 et 987,7 eV et est par conséquent caractéristique de l'élément Zn au degré d'oxydation II.

L'évolution de l'énergie cinétique de ce pic AUGER dans les différents traitements réducteurs montre que l'espèce Zn est peu affectée dans la réduction des systèmes Cu/Zn et Cu/Zn/Al et reste dans son état d'oxydation initial.

On remarque toutefois une légère variation des énergies de liaison des photoélectrons $Zn2p_{3/2}$ et des énergies cinétiques des pics AUGER pour tous les solides sauf pour le système C67 (qui présente une phase spinelle). Cette variation a été attribuée à une modification progressive de l'environnement du zinc qui reste toutefois au degré d'oxydation II.

b) Espèce Cu

Dans l'état oxyde (état 0), la position du pic principal $Cu2p_{3/2}$ et la présence d'un pic satellite vers les plus fortes énergies de liaison sont, pour tous les échantillons étudiés, caractéristiques d'un cuivre au degré d'oxydation II.

Dans l'état I (réduction à 423 K - 16 h - sous H_2/N_2), l'évolution de l'intensité du pic satellite, ainsi que les variations de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic principal traduisent :

- une réduction totale du cuivre à l'état de cuivre métal dans les catalyseurs de type industriel (C12a, C12b).
- une réduction partielle de Cu^{2+} en Cu^+ dans le cas des échantillons C25 et C45.
- qu'aucune réduction du cuivre n'est décelée pour le solide C67.
- la présence du cuivre dans ses trois états d'oxydation dans l'échantillon C40 avec toutefois une proportion relativement faible de Cu^{2+} .

Dans l'état II (réduction à 523 K - 16 h - H_2/N_2) par contre la disparition du pic satellite, la forme et la largeur à mi-hauteur du pic principal qui se déplace vers les plus faibles énergies de liaison ; combinées à la position du pic AUGER (énergie cinétique de $918 \pm 0,3$ eV), témoignent de l'unique présence du cuivre au degré d'oxydation 0 dans l'ensemble des échantillons sauf dans le cas :

- du R67 : où la valeur de l'énergie cinétique du pic AUGER (915,5 eV) est caractéristique de Cu^+ . La forme et la largeur à mi-hauteur (3,1 eV) du pic S.P.X. $Cu2p_{3/2}$ montrent encore la présence de traces de Cu^{2+} .

- du R40 : dans lequel la largeur à mi-hauteur (2,1 eV) du pic S.P.X. Cu2p3/2 et la position du pic AUGER (énergie cinétique de 917,3 eV) correspondent à un mélange de Cu° et Cu+. Ceci montre une fois encore le caractère intermédiaire que présente ce système triphasique constitué à l'état précipité de phase préspinelle (P67), hydrotalcite (P45) et rodérite (P25).

c) Espèce aluminium

La raie S.P.X. 2p de l'aluminium est confondue avec la raie 3p du cuivre. La mesure de son énergie est toutefois possible dans la majorité des cas. On constate alors que celle-ci est pratiquement inchangée quel que soit le solide étudié et quel que soit le traitement réducteur.

d) Espèce oxygène

La position et la largeur à mi-hauteur du pic O1s montrent que celui-ci est l'enveloppe de plusieurs espèces oxygène (O²⁻, OH⁻). Ormis une diminution assez faible de la largeur à mi-hauteur, les traitements réducteurs n'apportent que peu de modifications à l'allure de la raie.

e) Espèce carbone

La forme et la position des pics C1s dans les différents échantillons montrent la présence du carbone sous forme de carbonates à l'état de traces dans les catalyseurs de type industriel (C12a et C12b) mais en quantités plus importantes dans les systèmes C67 et C40. Dans le cas de ces deux derniers échantillons, une stabilité relativement importante des carbonates a été observée, ceux-ci n'évoluant pratiquement pas durant le processus de réduction.

III.3.3 - Répartition des espèces en surface Evolution dans les différents traitements

En vue de définir une référence dans le calcul des rapports atomiques des différentes espèces présentes à la surface, une étude a été préalablement menée sur la répartition du zinc jusqu'à une profondeur de 20 Å. Le rapport Zn_{2p}/Zn_{3p} _{10/20} a été à cet effet calculé et les valeurs obtenues pour les différents échantillons sont reportées dans le tableau II.5.

Ce tableau laisse apparaître une distribution homogène du zinc dans les 20 premiers Angströms indépendamment de l'échantillon analysé et de la température de réduction, et justifie par conséquent le choix de cette espèce comme élément de référence. Ainsi les rapports Cu/Zn, Al/Zn, C(carbonates)/Zn, O/Zn sont calculés pour les différents échantillons après chacun des traitements. Les valeurs obtenues sont données dans les tableaux II.6, II.7, II.8.

Echantillon	C12a	C12b	C67	C45	C40	C25
Etat 0	0,95	1,02	1,18	1,20	1,23	1,22
Etat I	1,03	1,11	1,25	1,26	1,25	1,26
Etat II	1,00	1,10	1,26	1,12	1,26	1,23

Tableau II.5

Rapports entre les concentrations du Zn
à des profondeurs de 10 et 20 Å.

a) Rapport atomique Cu/Zn

i) Etat calciné

Les rapports nominaux définis à partir des formules établies par F. LE PELTIER (2) n'ont pas été retrouvés par S.P.X. et AUGER dans l'état oxyde, nos valeurs sont en effet inférieures.

Dans le cas des promoteurs C25₀ et C40, aucune différence dans les rapports (Cu/Zn) n'est observée entre 10 et 20 Å de profondeur. Ceci traduit par conséquent une distribution homogène du cuivre dans les 20 premiers Angströms de ces solides.

En ce qui concerne le promoteur C45, de même que pour les catalyseurs de type industriel (C12a et C12b), un gradient de concentration du cuivre est observé dans ces 20 premiers Å. On constate en effet dans le cas de ces solides, une diminution de la concentration en cuivre quand on passe des 10 aux 20 premiers Angströms.

Pour des raisons techniques, le rapport (Cu/Zn)₂₀ n'a pas pu être déterminé pour l'échantillon C67.

ii) Etat réduit

Dans le traitement réducteur, on assiste dans le cas des catalyseurs C12a et C12b à une homogénéisation de la distribution du cuivre dans les 20 premiers Angströms.

Le gradient de concentration du cuivre existe encore dans le solide R45. On

Echantillon	C67			C45			C25		
Formule nominale	Cu _{0,3} Zn _{0,7} Al ₂			Cu _{1,5} ZnAl ₂			Cu ₂ Zn ₄ Al ₂		
	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II
(Cu/Zn) ₁₀	0,30	0,37	0,40	1,10	1,00	0,71	0,36	0,36	0,28
(Cu/Zn) ₂₀	-	-	-	0,6 à 0,8	-	0,50	0,37	-	0,37
(Al/Zn) ₂₀	-	-	-	2,8 à 3,5	-	4,00	0,55	-	0,64

Echantillon	C40			C12a			C12b		
Formule nominale	Cu _{1,2} Zn _{1,8} Al ₂			CuZn _{0,5} Al _{0,2}			CuZn _{0,5} Al _{0,2}		
	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II	Etat 0	Etat I	Etat II
(Cu/Zn) ₁₀	0,51	0,47	0,43	1,57	1,00	0,78	1,48	0,95	0,90
(Cu/Zn) ₂₀	0,53	0,43	0,47	1,20	1,26	0,83	1,13	1,15	0,90
(Al/Zn) ₂₀	1,30	1,21	1,82	0,53	-	0,43	0,40	-	0,40

Tableau II.6

Rapports atomiques en surface (10 et 20 Å)

remarque cependant qu'il est légèrement atténué après réduction.

Les résultats traduisent par ailleurs un léger enrichissement de la surface en cuivre dans le cas du solide R67 entre états oxyde et réduit. Pour les autres systèmes par contre un appauvrissement de la surface en cuivre est décelé par les mesures S.P.X. - AUGER. Ce phénomène est probablement lié à un léger frittage du cuivre, frittage dont l'intensité est fonction de la teneur en cuivre des solides.

b) Rapport atomique $(Al/Zn)_{20}^{AUGER}$

Sauf dans le cas des systèmes C12a et C12b, une légère augmentation du rapport atomique $(Al/Zn)_{20}$ est observée au cours de la réduction pour les autres systèmes.

c) Rapport atomique $(C_{(carbonates)}/Zn)_{20}$

Ce rapport a été calculé pour l'ensemble des solides à partir des spectres C1s des carbonates et 3p et/ou 3s du Zn. Les valeurs obtenues pour les solides promoteurs et les catalyseurs dans les différents états de réduction sont répertoriées dans le tableau II.7.

Echantillon	C12a	C12b	C67	C45	C40	C25
Etat 0	0,19	0,21	0,25 0,22*	0,26	0,22	0,22
Etat I	0,14	0,08	0,22	0,18	0,07	0,14
Etat II	0,09	0,06	0,27 0,22*	0,18	0,07 0,07*	0,15

* à partir des spectres relatifs au niveau 3s de Zn.

Tableau II.7

Rapports atomiques $(C_{(carbonates)}/Zn)_{20}$

Il apparaît que pour l'ensemble des solides, excepté le système C67, le rapport atomique $(C_{(carbonates)}/Zn)_{20}$ diminue d'au moins 30% dans la réduction à 423 K pendant 16 h sous H_2/N_2 . Ceci traduit parfaitement l'élimination, déjà

évoquée dans l'étude thermogravimétrique, d'une partie des carbonates dans le traitement réducteur. Une particularité observée dans cette étude est la stabilité de ces carbonates dans le système C67, stabilité probablement liée à la présence de la structure spinelle.

d) Rapport atomique O/Zn

Le rapport O/Zn est déterminé à partir des intensités de la raie O1s et de celle du niveau Zn3p. Les valeurs obtenues sont portées dans le tableau II.8.

Echantillon	C12a	C12b	C67	C45	C40	C25
Etat 0	2,72	2,76	7,68	7,12	3,69	2,56
Etat I	1,53	1,52	7,53	7,35	3,59	2,39
Etat II	1,27	1,36	7,53	5,24	3,34	1,91

Tableau II.8

Rapport atomique (O/Zn)

Il est évident que la quantité d'espèces oxygène diminue plus ou moins selon les solides, dans le traitement réducteur. Une particulière stabilité de ces espèces est toutefois observée dans les systèmes C67 et C40 probablement pour les mêmes raisons que celles des carbonates déjà discutées. Cette évolution de l'oxygène nous a donc amené, suivant les conclusions tirées des études thermogravimétriques (Chap. II.II), à calculer un taux de réduction ($T_{SPX}\%$) :

$$T_{SPX}\% = \frac{(O/Zn)_O - (O/Zn)_{II}}{(O/Zn)_O} \times 100$$

Dans cette expression, $(O/Zn)_O$ et $(O/Zn)_{II}$ représentent respectivement les rapports atomiques O/Zn dans les états oxyde (état O) et réduit à 523 K (état II). Les variations de T_{SPX} permettent de définir un ordre d'élimination des espèces oxygène de surface :

	C12a	>	C12b	>	C45	>	C25	>	C40	>	C67
T _{SPX} (%)	53,3		50,7		26,4		25,4		9,5		1,95
% at. Cu (Etat O)SPX	50,6		51,4		22,4		18,8		18,1		-
% at. Cu 'nominal'	58,8		58,8		33,0		25,0		24,0		10,0

Ce schéma laisse apparaître une excellente concordance avec le taux de réduction tiré des résultats de la thermogravimétrie (Chap. II.II).

Le faible taux d'élimination des espèces oxygène observé dans le cas du solide C67 peut être expliqué par l'insertion du cuivre dans la structure spinelle. Et on peut encore noter le caractère intermédiaire que présente le système C40.

Puisque le taux d'élimination des espèces oxygène concerne des espèces localisées à la surface aussi bien sur l'oxyde de cuivre que sur le réseau du zinc, il est dès lors intéressant de le comparer au pourcentage atomique du cuivre défini à partir des formules nominales (Chap. I) ou des valeurs tirées des études S.P.X. Les résultats obtenus montrent des valeurs très comparables et suggèrent :

i) d'une part qu'à la réduction d'un atome de cuivre correspond l'élimination d'un oxygène du réseau (O^{2-}).

ii) d'autre part, que la quantité totale des autres espèces oxygène de surface (OH^-) reste très importante et n'évolue pas ou peu dans le traitement réducteur. La répartition de ces espèces autour des cations métalliques doit être, par contre modifiée, le nombre de groupements hydroxyles liés aux atomes de Zn ou de Al devant nécessairement croître du fait de la réduction du cuivre.

Ceci nous amène donc à envisager une migration d'espèces hydroxyles simultanément à la réduction, ou encore sous vide pendant l'opération de dégazage préalable à l'analyse S.P.X. Cette migration doit s'effectuer selon deux voies :

- redistribution des groupements OH^- de surface
- diffusion d'espèces hydroxyles de l'intérieur vers la surface du réseau, consécutivement à leur élimination par le traitement réducteur

Ces mécanismes sont compatibles avec la modification progressive de l'environnement du zinc observée du fait de la variation des énergies de liaison du niveau $Zn2p_{3/2}$ et des énergies cinétiques des pics AUGER.

III.4 - CONCLUSION.

L'analyse de la raie $Zn2p_{3/2}$ montre que le zinc, en première approximation, n'est pas affecté dans le processus de réduction adopté et reste à l'état d'oxydation II dans les solides réduits. Une légère modification de son environnement a toutefois été observée.

Par ailleurs, l'analyse de la raie $Cu_{2p_{3/2}}$ et la mesure des énergies cinétiques des électrons AUGER $CuLMM$ prouvent la présence du cuivre au degré d'oxydation 0 dans l'ensemble des échantillons réduits à 523 K sauf dans le cas de R67 (ex P67) dans lequel le cuivre est au degré d'oxydation I. Cette particularité du système peut s'expliquer par l'incorporation du cuivre dans l'édifice structural de l'aluminate de zinc $(Cu_{0,3}Zn_{0,7})Al_2O_4$. Parallèlement, une relative stabilité des carbonates et des groupements hydroxyles a été également reliée à l'existence de cette phase spinelle dans ce composé.

De plus, l'étude des rapports atomiques Cu/Zn montre que le traitement réducteur conduit à une homogénéisation de la distribution du cuivre dans les solides (excepté pour le système C45), ceux-ci présentant dans leur état oxydé, un gradient de concentration de cette espèce. Un léger frittage du cuivre en surface a en outre été mis en évidence.

Enfin l'étude de la variation du rapport atomique O/Zn dans les différents états de réduction met en évidence une migration d'espèces oxygénées (OH^-) vers les sites zinc de la phase oxyde résiduelle ZnO et/ou ZnO/ Al_2O_3 .

IV - RESERVOIRS D'HYDROGENE

IV.1 - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

D'après la bibliographie, les catalyseurs de synthèse du méthanol présentent un comportement particulier vis à vis de l'hydrogène.

DUPREZ et coll (29) ont montré par des mesures de thermodésorption sur des catalyseurs Cu-Zn-Al l'existence de deux pics attribuables à l'hydrogène (480 et 600 K). L'intensité du pic basse température est directement corrélable à l'activité catalytique dans la synthèse du méthanol à partir de $CO + H_2$. Parallèlement, et également par thermodésorption, ROBERTS et GRIFFIN (30) ont mis en évidence sur les systèmes Cu-Zn deux pics (320 et 450 K). Le pic haute température a été attribué par ces auteurs à de l'hydrogène lié à des cations cuivre isolés. OSTROVSKI et DYATLOV (31), quant à eux, ont reporté la présence d'espèces hydrogène non liées à l'oxygène pour des systèmes Cu-Zn-Al.

Par ailleurs, une étude approfondie des systèmes à base de cuivre et en particulier des oxydes mixtes Cu-Cr effectuée au laboratoire a permis de mettre en évidence l'existence d'une espèce hydrogène particulière, notée H^* , au sein des solides réduits. La présence de cet hydrogène a été déduite du spectre RMN large bande du proton et de la capacité des catalyseurs à hydrogéner des diènes à 423 K en l'absence d'hydrogène dans la phase gaz (28,32).

L'étude des réservoirs d'hydrogène revêt actuellement un caractère fondamental. Leurs applications pratiques, de même que le rôle catalytique que

peuvent jouer les espèces H^* dans les réactions d'hydrogénation et d'isomérisation des diènes, ainsi que dans la synthèse du méthanol, ont été développés ces dernières années dans l'étude des systèmes Cu-Cr, Cu-Al, Cu-Zn et Cu-Th par L. JALOWIECKI, R. BECHARA et G. WROBEL (33,34,35,39). Toutefois le comportement catalytique de ces réservoirs reste encore relativement peu connu. Nous nous proposons donc dans cette partie d'étendre ces études aux systèmes ternaires Cu-Zn-Al et de définir les conditions d'extraction de ces espèces hydrogène. Nous essayerons par la suite d'établir des corrélations avec les conclusions déduites des études thermogravimétriques et SPX-AUGER.

IV.2 - EXISTENCE D'UN RESERVOIR D'HYDROGENE

Après réduction des catalyseurs sous hydrogène à 523 K une activité catalytique, mesurée en absence d'hydrogène dans la phase gaz, est la preuve indiscutable de l'existence d'un réservoir d'hydrogène dans les solides. Le protocole expérimental utilisé est décrit sur le schéma II.2. Les conditions opératoires (débits, pressions, ..., montage) sont reportées dans la partie annexe (II). Comme dans le cas des systèmes précédents (33,34,35), l'isoprène est la molécule modèle choisie. L'évolution de l'activité d'hydrogénation (de l'isoprène) en fonction du temps est représentée sur la figure II.5.

T (K) dans
le réacteur

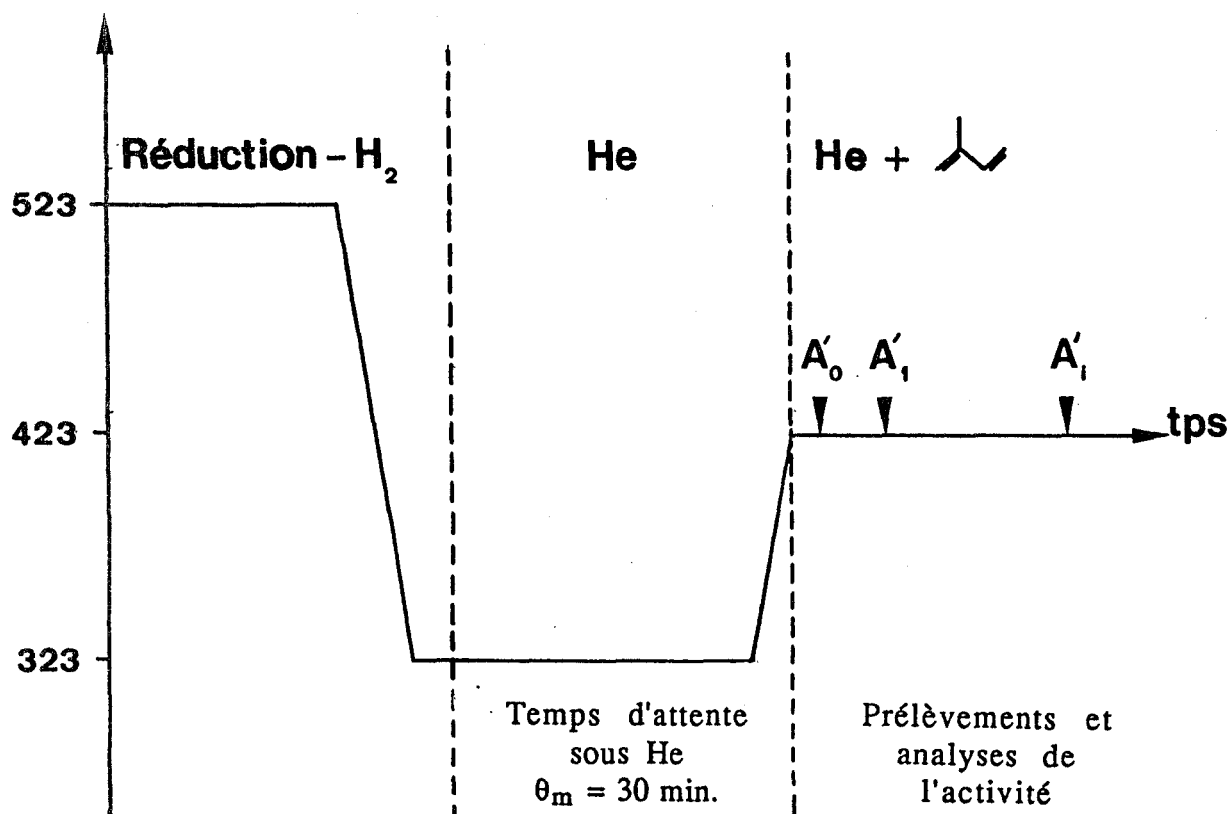


Schéma II.2

Protocole expérimental du dosage des réservoirs d'hydrogène

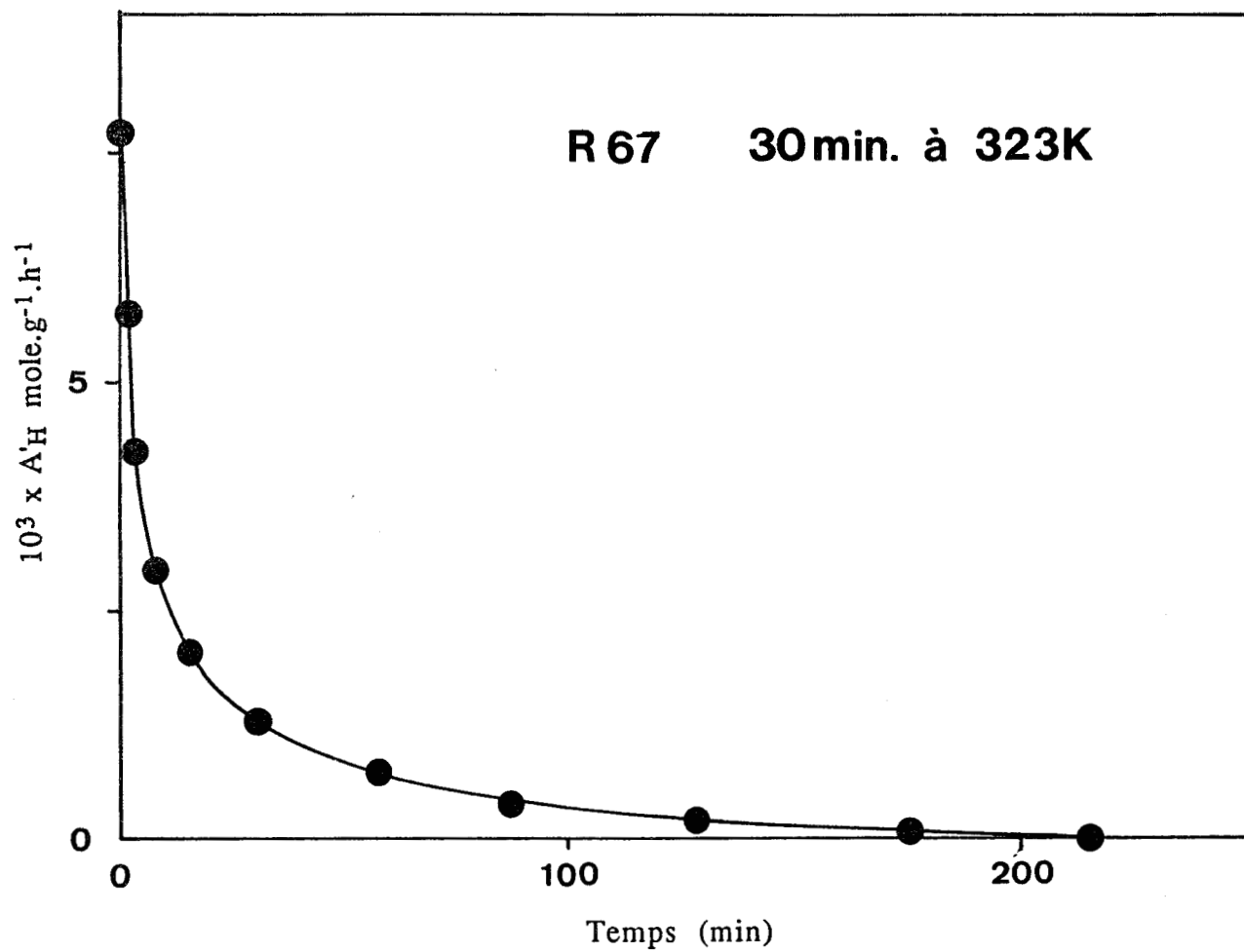


Figure II.5

Courbe de consommation des espèces hydrogène

Cette courbe traduit la disparition des espèces H^* dans des conditions dynamiques. L'activité d'hydrogénation de l'isoprène est donc fonction de la concentration en espèces H^* . Une intégration de la courbe de consommation permet d'accéder à la quantité d'espèces hydrogène H^* extractibles du solide (Q_{H^*}). Le procédé de calcul de cette quantité est donné en annexe II.

Par ailleurs, la courbe de consommation des espèces hydrogène montre que la variation de la vitesse d'hydrogénation laisse apparaître deux domaines. On assiste en effet dans un premier temps à une diminution très rapide de celle-ci, suivie dans un second temps d'une évolution plus lente et quasi-linéaire. La vitesse s'annule ensuite au bout d'un temps dépendant du catalyseur étudié.

Ces résultats prouvent donc que l'ensemble des catalyseurs Cu-Zn-Al présente le même comportement que les systèmes à base de cuivre étudiés antérieurement.

IV.3 - PROPRIETES DU RESERVOIR D'HYDROGENE

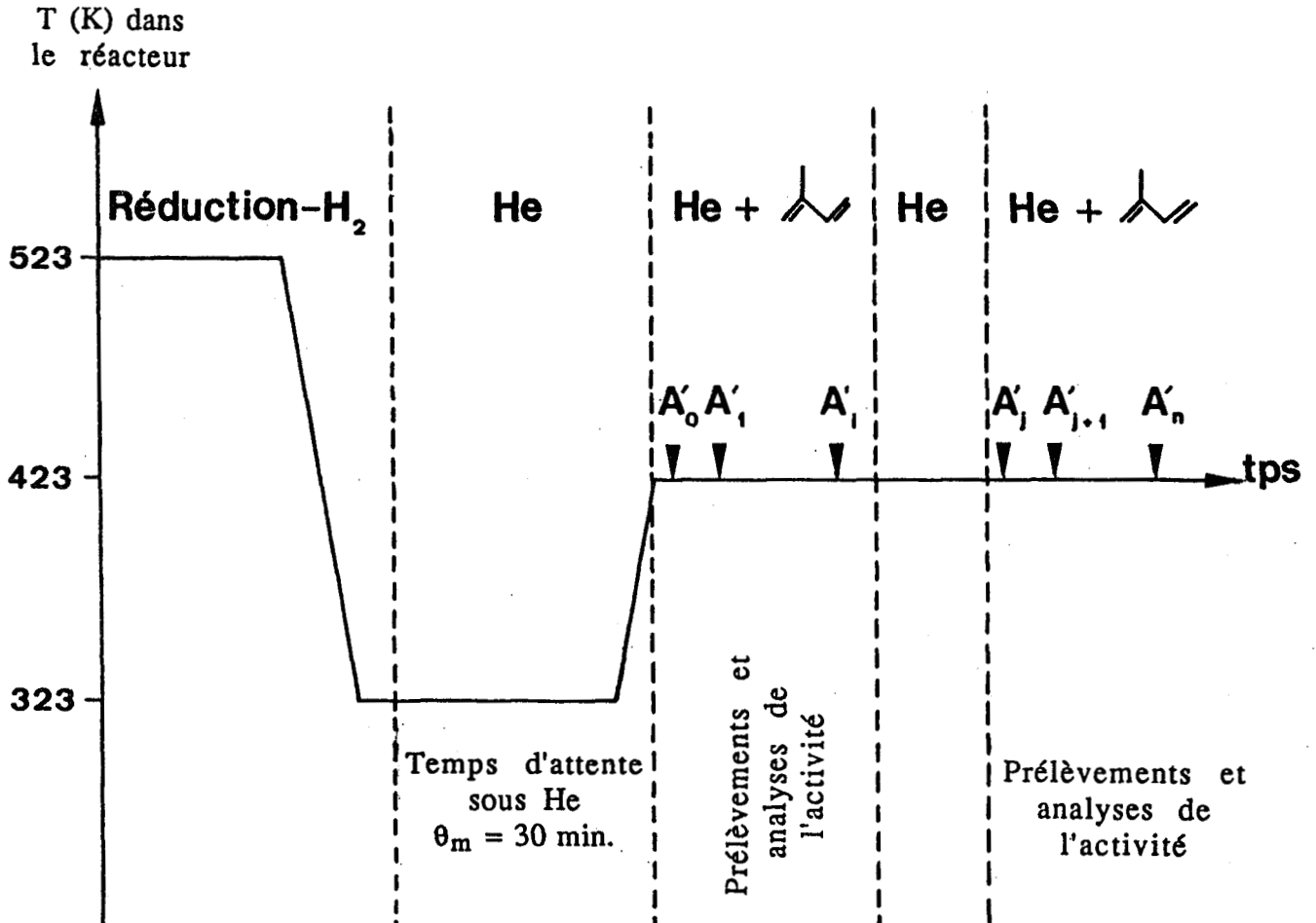
IV.3.1 - Régénération

Après une première consommation des espèces hydrogène H^* sous mélange hélium + isoprène à 423 K, les catalyseurs sont replacés sous atmosphère d'hydrogène moléculaire à 523 K pendant 16 heures. Une nouvelle détermination de la consommation des espèces H^* par l'isoprène montre que l'activité initiale et le contenu du réservoir sont identiques à ceux trouvés pour la première consommation (fig. II.6). Ceci prouve qu'un nouveau traitement réducteur est capable de régénérer le réservoir d'hydrogène.

IV.3.2 - Diffusion des espèces H^* du réservoir vers la surface

On peut montrer assez simplement les mouvements de diffusion des espèces hydrogène H^* dans le solide. L'expérience (décrite sur le schéma II.3) consiste à stopper, lors de la consommation des espèces hydrogène à 423 K sous mélange hélium + isoprène, le flux de l'hydrocarbure, pendant un intervalle de temps θ'_m , et de le rétablir par la suite.

Le résultat obtenu est représenté par la figure II.7 qui traduit l'évolution de l'activité d'hydrogénation (ou encore la vitesse de disparition des espèces H^* de surface consommées par l'isoprène) en fonction du temps. Il apparaît qu'après coupure de l'alimentation en hydrocarbure, la concentration en espèces H^* de surface augmente. Ceci met en évidence une diffusion de ces espèces hydrogène de l'intérieur du réseau vers la surface. Toutefois, l'activité initiale A_0 n'est pas retrouvée ($A'_{i+1} < A'_0$).



Protocole expérimental de l'étude du phénomène de diffusion des espèces H^*

IV.3.3 - Influences du temps d'attente sous hélium et des températures de purge et de réduction sur la quantité de H^* extractible

Lors des premières expériences de consommation des espèces H^* sur un catalyseur Cu-Cr-O, on avait constaté que l'activité initiale d'hydrogénation n'était pas reproductible et était fortement liée au temps d'attente sous hélium (34). Un certain nombre de catalyseurs Cu-Zn-Al-O ont donc été testés après des temps d'attente sous hélium variables (15, 20 et 30 minutes) (Fig. II.8). Les quantités totales d'espèces hydrogène extractibles (Q_{H^*}) pour différents temps d'attente sous hélium et pour différents catalyseurs sont reportées dans le tableau II.10.

On retrouve exactement pour les systèmes Cu-Zn-Al étudiés dans ce travail, le phénomène de variation de l'activité initiale en fonction du temps d'attente sous

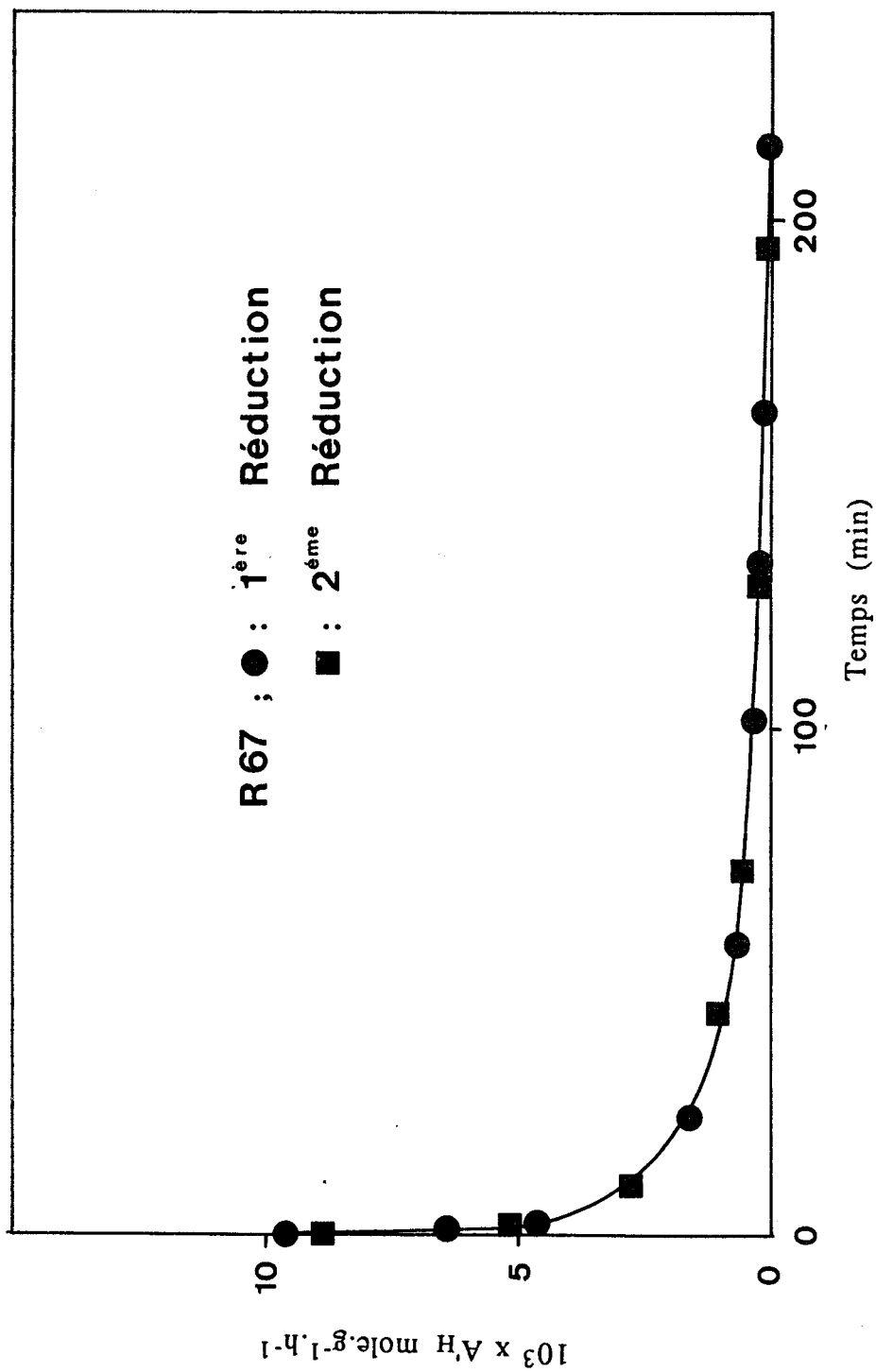


Figure II.6

Courbe de consommation de l'espèce hydrogène en fonction du nombre de réductions

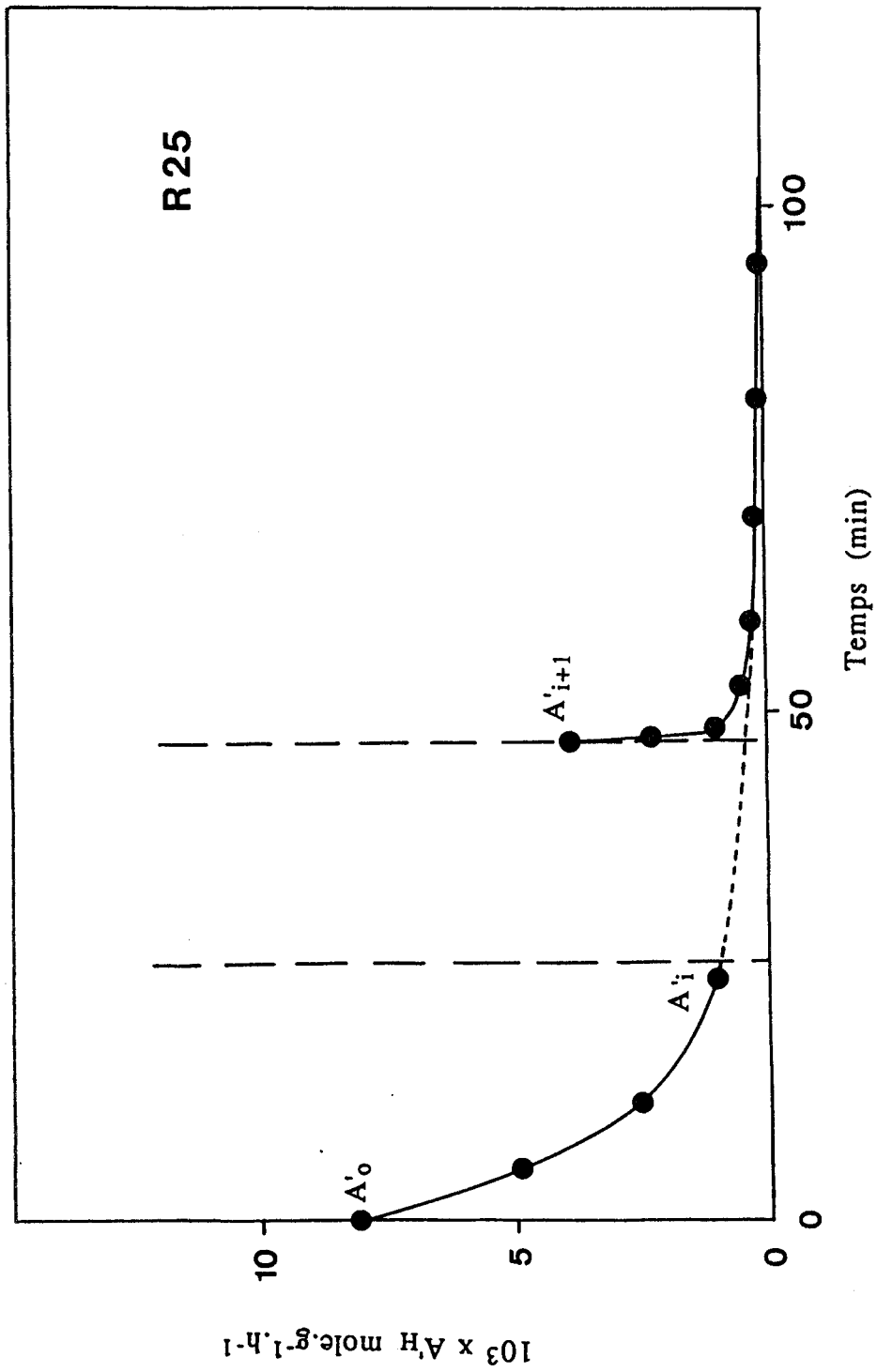


Figure II.7

Diffusion de l'hydrogène du réseau vers la surface

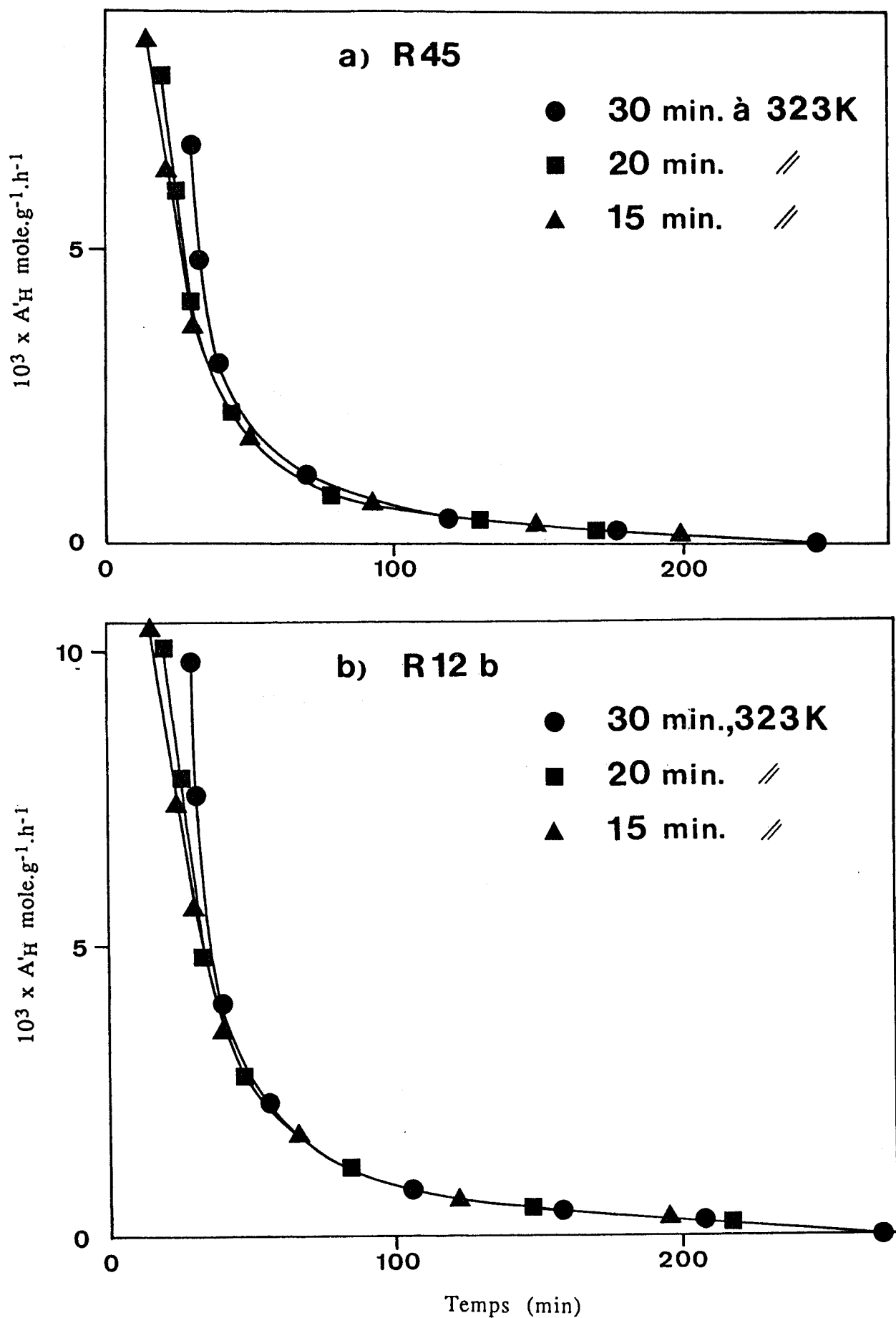


Figure IL.8

Courbes de consommation des espèces H*
pour différents temps de purge

hélium, déjà observé sur les catalyseurs Cu-Cr-O. En effet, les courbes obtenues mettent bien en évidence une diminution de l'activité initiale et de Q_{H^*} quand le temps de purge augmente. Il apparaît en outre que ces courbes se rejoignent dans leurs parties quasi-linéaires.

Par ailleurs les températures de purge (choisies entre 323 et 423 K) et de réduction (choisies entre 523 et 573 K) n'influent pas sur la quantité Q_{H^*} après 30 minutes de purge sous hélium (Fig. II.9 ; II.10).

temps de purge échantillon	15 min.	20 min.	30 min.
R12a	11,95	10,39	9,04
R12b	11,41	9,76	7,41
R45	8,37	6,93	5,54 5,67(a)
R25	8,00	5,99	4,72

(a) température de purge 423 K

Tableau II.10

Quantités totales d'espèces H^* extractibles
pour différents temps de purge à 323 K
(Q_{H^*} en m.mole.g⁻¹).

IV.4 - COMPARAISON DES CATALYSEURS

L'ensemble des résultats obtenus (Fig. II.11) sur la série des systèmes étudiés permet de distinguer les catalyseurs R12a et R12b des monophasés qui les constituent (R25 ; R45...). En effet, si on compare les valeurs V_0 (θ_m) (vitesse initiale pour un temps d'attente sous hélium θ_m) pour un même catalyseur, il apparaît que l'écart entre les vitesses initiales pour deux temps de purge consécutifs est beaucoup plus faible pour les catalyseurs de type industriel (R12a ; R12b) que pour les monophasés (R25 ; R45...). Ceci suppose donc une plus grande stabilité de leurs surfaces vis à vis de la nature de la phase gaz.

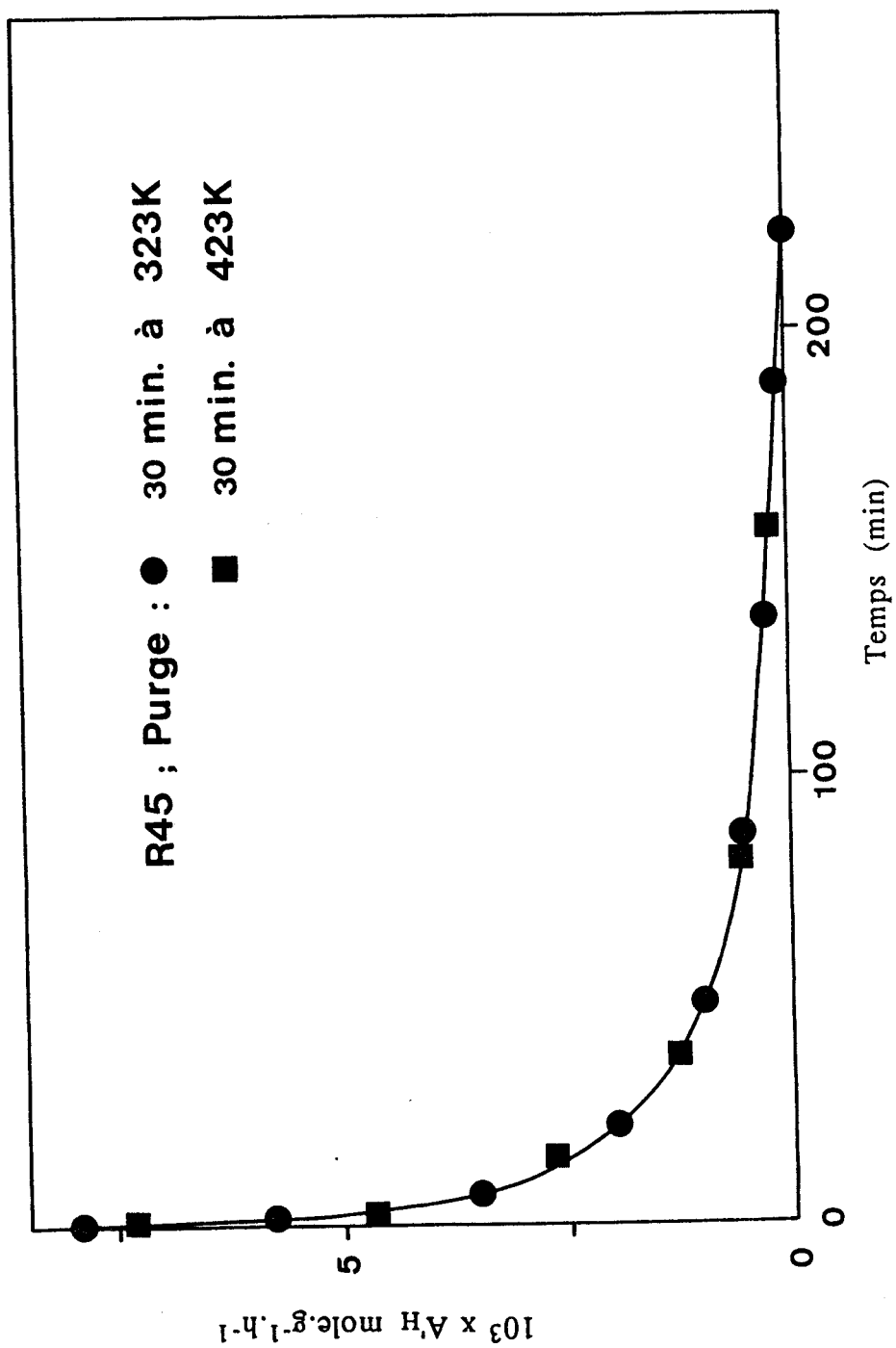


Figure II.2

Courbes de consommation des espèces H* pour différentes températures de purge.

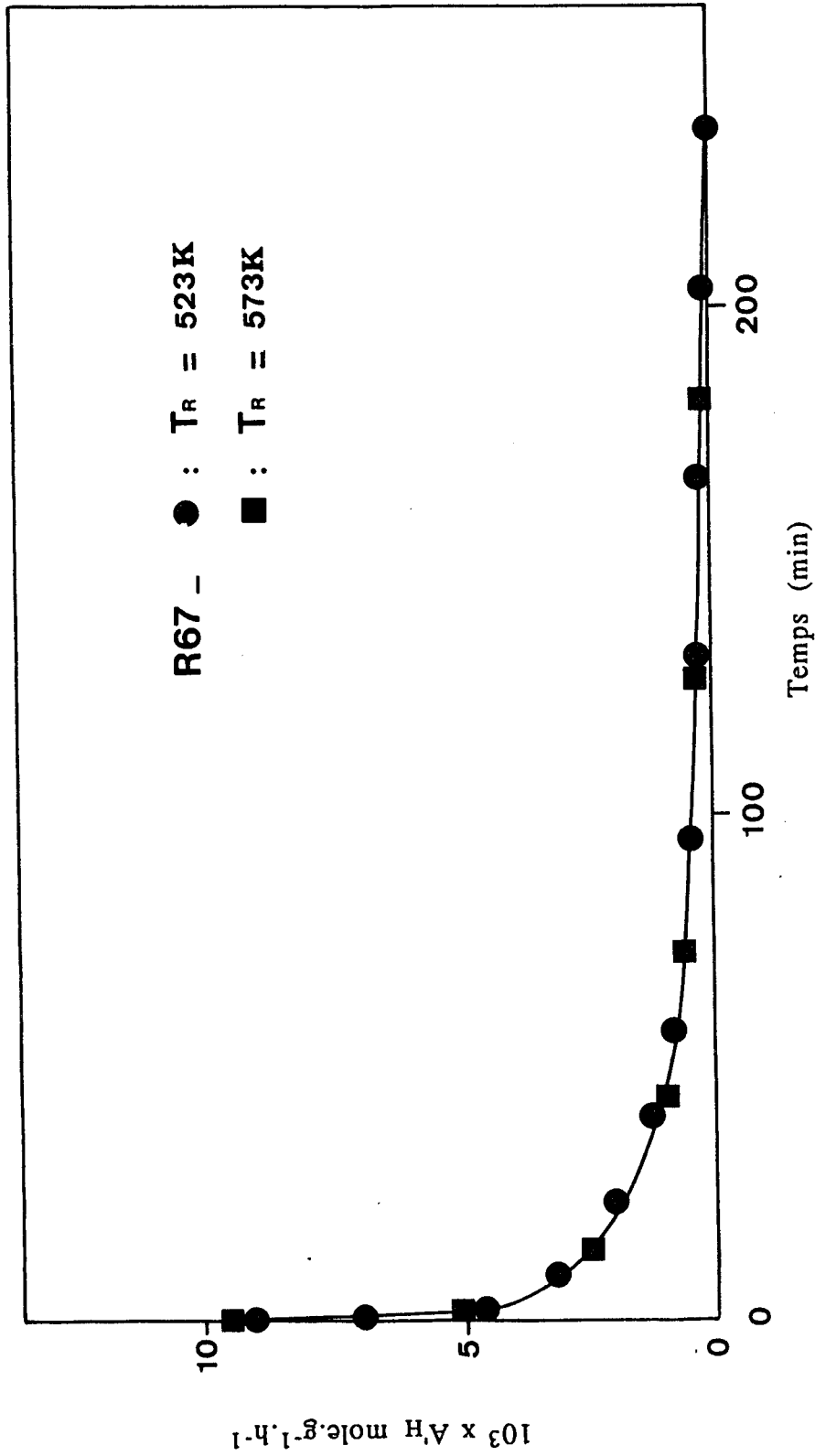


Figure II.10

Courbes de consommation des espèces H^* pour différentes températures de réduction (T_R).

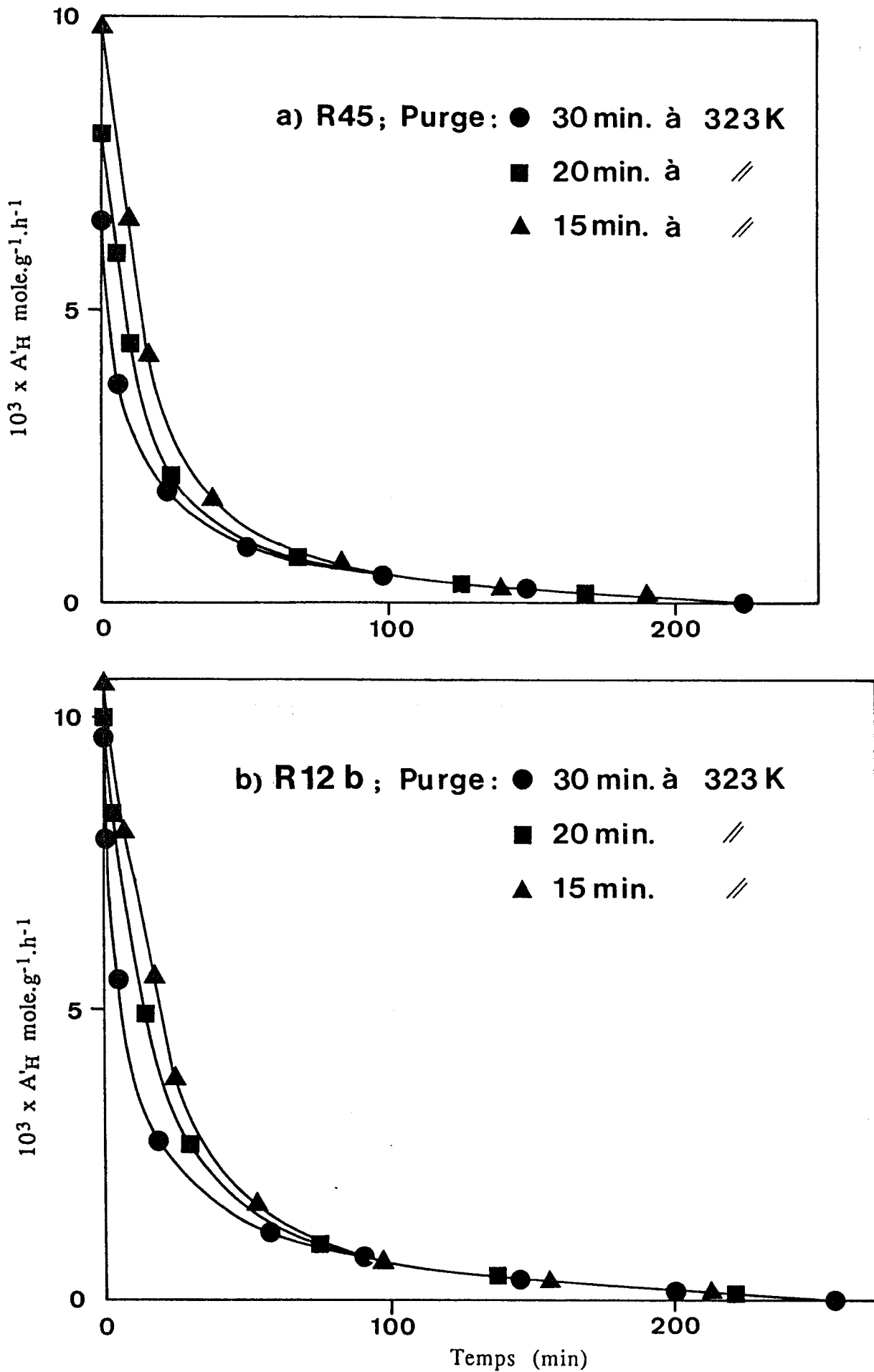


Figure II.11

Comparaison des catalyseurs

Cette plus grande stabilité est probablement liée à une interaction entre les trois phases (rosacite, hydrotalcite, rodérite) qui constituent ces catalyseurs plutôt qu'à l'une ou l'autre des monophasés.

Les valeurs de Q_{H^*} déterminées pour l'ensemble des solides et pour un temps de purge de 30 minutes à 323 K sont reportées dans le tableau II.11. L'intérêt de ce choix sera expliqué ultérieurement.

Echantillon	R12a	R12b	R67	R45	R40	R25	CuO
Q_{H^*} $10^3 \text{moleH}^*:\text{g.oxyde}$	9,04	7,41	5,43	5,54	5,94	4,72	0,05
Teneur en Cu $10^3 \text{atom.Cu/g.oxyde}$	7,66	7,66	1,49	4,96	3,27	3,18	12,57
Q'_{H^*} $10^3 \text{moleH}^*/\text{g.Cu}$	18,56	15,22	57,16	17,59	28,56	23,37	0,06

Tableau II.11

Quantités totales de H^* pour une
purge de 30 minutes à 323 K.

On constate que les catalyseurs de type industriel présentent les plus gros réservoirs. Les solides CuO et ZnO quant à eux ne disposent pas ou peu d'espèces hydrogène extractibles.

IV.5 - DISCUSSION : LOCALISATION DES ESPECES H^*

L'étude des solides à la fois par thermogravimétrie et par spectroscopies SPX et AUGER, nous a permis d'établir un classement des oxydes par taux de réduction croissant :

$$C67 < C40 < C25 < C45 < C12a \approx C12b < CuO$$

Ce classement laisse apparaître que du cuivre en quantité dépendant de la

nature du précurseur hydrocarbonate se trouve encore à l'état oxyde dans le réseau cristallin.

Ce cuivre peut être, soit à l'état Cu^{2+} , soit à l'état Cu^+ . Les quantités étant relativement faibles, ne sont pas nécessairement détectables par analyse SPX (seule la présence de Cu^+ a été relevée dans les échantillons R40 et R67).

Parallèlement, la technique de consommation de l'hydrogène contenu dans les solides par l'isoprène laisse apparaître que tous les catalyseurs ternaires envisagés sont des réservoirs d'hydrogène.

Comme ils contiennent tous du cuivre métal et que le cuivre pur ne contient pas d'hydrogène, on peut conclure que l'hydrogène se trouve dans les oxydes résiduels.

D'un point de vue quantitatif, on pourra avoir une idée plus précise de la localisation de l'hydrogène en ramenant Q_{H^*} au gramme de cuivre (notée Q'_{H^*}) (Tab. II.11), ce qui nous conduit au classement :

$$\text{R67} > \text{R40} > \text{R25} > \text{R45} \approx \text{R12a} > \text{R12b} > \text{CuO}$$

Or ce classement correspond exactement à l'ordre inverse de la variation du taux de réduction des oxydes. Il constitue une preuve supplémentaire de la localisation de l'hydrogène dans les oxydes résiduels.

On pourrait dès lors penser que la quantité d'hydrogène capable d'être insérée dans le réseau cristallin dépend de la quantité de cuivre non réduit.

Pourtant, les quantités d'espèces hydrogène extractibles sont de loin supérieures à celles du cuivre total contenu dans ces systèmes, donc à fortiori aux quantités de cuivre inséré dans les réseaux oxydes résiduels.

En conséquence, on peut conclure que si le cuivre non réduit est indispensable à la constitution d'un réservoir d'hydrogène dans les phases ternaires Cu-Zn-Al, l'hydrogène de ce réservoir n'est pas uniquement lié à la quantité de cuivre inséré dans le réseau.

De plus, cette étude de l'espèce hydrogène permet d'expliquer le désaccord existant entre la classification établie dans ce travail à partir des taux de réduction (paragraphe II.2) et celle tirée des études de F. LE PELTIER (2). Nos résultats montrent clairement que la méthode de calcul du taux de réduction ($T^*_{\text{IFP}} = \frac{(\text{H}_2)_{\text{consommé}}}{(\text{H}_2)_{\text{théor.}}}$) adoptée par cet auteur intègre également l'hydrogène utilisé pour la constitution du réservoir et conduit de ce fait, à une surestimation de la quantité d'hydrogène effectivement consommée dans la réduction.

V - CONCLUSION

L'étude des différentes techniques d'analyse (thermogravimétrie, SPX-AUGER) nous a amené à établir une classification des différents oxydes étudiés dans ce travail et qui rend compte de :

- l'état d'oxydation du cuivre dans les catalyseurs réduits (Cu^0 en surface avec une fraction de cuivre ($> 6\%$) à l'état partiellement oxydé et inséré dans un réseau Zn-Al-O)
- la présence de carbonates dont la stabilité face à la réduction est liée à la présence de la structure spinelle
- la distribution homogène du zinc
- l'influence de l'effet dispersant de Al et de la méthode de préparation sur l'évolution des aires spécifiques (BET). Cet effet dispersant de Al a été par la suite relié aux proportions croissantes de la phase spinelle. Par ailleurs, l'exaltation de l'aire spécifique dans le cas du solide C40 (composé triphasique) a été attribuée au mélange hydrotalcite + préspinelle qui conduit à la création d'une "interface" très importante. On a également montré que la réduction a la même incidence sur l'aire spécifique d'un oxyde à l'autre.

Un certain nombre de propriétés caractéristiques d'un réservoir d'hydrogène ont été mises en évidence pour tous les systèmes Cu-Zn-Al-O :

- la diminution de l'activité initiale A'_0 et de la quantité d'hydrogène extraite lorsque le temps de purge θ_m augmente et qui d'après les résultats de la thermogravimétrie n'est pas liée à une élimination des espèces hydrogène dans la phase gaz. Ceci a été attribué à un phénomène de blocage des sites hydrogénants.
- la régénération intégrale du réservoir par un nouveau traitement réducteur.
- la restitution partielle des espèces hydrogène de surface sous pression d'hélium après coupure de l'alimentation en isoprène.

Ce type de comportement dynamique n'est pas particulier aux solides Cu-Zn-Al. On retrouve toutes ces propriétés des réservoirs d'hydrogène sur les oxydes mixtes Cu-Cr-O, Cu-Al-O, Cu-Zn-O (26,34,35) ainsi que dans certains composés intermétalliques TrNi_x (Tr = terre rare) oxydés puis réduits (oxhydrures) (36,40).

Les aspects importants étudiés en détail au laboratoire sur les solides à base de cuivre ont été notamment :

- . l'existence d'ions OH^- qui stabilisent la structure
- . la présence de Cu^+ en sites octaédriques : Cu^+_B
- . l'existence d'une espèce hydrogène particulière H^* différente de celle des groupements hydroxyles, qui a été identifiée à un hydrure H^-

. la présence de lacunes anioniques qui facilitent la migration de H^- .

En outre, des mesures de potentiel de surface effectuées sur le chromite de cuivre ont montré que sous hélium ou sous mélange (hélium + isoprène), le potentiel évolue de la même façon et la surface devient plus négative ; suggérant alors la migration vers la surface d'espèces chargées négativement. Ceci a été relié au phénomène de blocage des sites.

Compte tenu des analogies de comportement entre les systèmes ternaires Cu-Zn-Al étudiés dans ce travail et les systèmes binaires pré-cités, nous retiendrons trois points essentiels communs à l'ensemble :

- la présence d'ions OH^- relativement mobiles auxquels nous associerons le phénomène de blocage des sites hydrogénants
- la présence d'ions Cu^+_B
- la possibilité de migration d'espèces H^-

Ces points présentent un intérêt particulier et seront développés dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) O. RUGGERS, F. TRIFIRO, A. VACCARI
J. Solid. State Chem., 42, 120 (1982).
- (2) F. LE PELTIER, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1989).
- (3) K. KLIER
Ad. Catal., 31, 243 (1982).
- (4) S. GUSI, F. TRIFIRO, A. VACCARI
React. of Solids, 2, 59 (1986).
- (5) E. GIAMELLO, B. FUBINI, P. LAURO,
Appl. Catal., 21, 133 (1986).
- (6) C. VLAIC, J.C.J. BART, W. CAVIGLIOLO, B. PIANZOLA, S. MOBILIO
J. Catal., 96, 314 (1985).
- (7) T.H. FLEISCH, R.L. MIEVILLE
J. Catal., 90, 165 (1984).
- (8) Y. OKAMOTO
J. Phys. Chem., 87, 3747 (1983).
- (9) D. DUPREZ, J. BARBIER, Z. FERHAT, M. BETTAHAR
Appl. Catal., 12, 219 (1984).
- (10) Y. ARYNDIN, R.F. HICKS, A.T. BELL
J. Catal., 70, 287 (1981).
- (11) Y. OKAMOTO, Y. KONISHI, K. FUKINO, T. IMANAKA, S. TERANISHI
Proc. 8th Int. Congr. Catalysis BERLIN, 5, 159 (1984).
- (12) K. TOHJI, Y. UDAGAWA, T. MIZUSHIMA, A. UENO
J. Phys. Chem., 89, 5671 (1985).
- (13) T. FORTIN, Thèse de l'Université de Poitiers (1986).
- (14) G. PETRINS, F. MONTINO, A. BOSSI, F. GARBASSI
"Préparation of Catalysts III" Ed. G. PONCELET, P. GRANGE, P.A. JACOBS
Elsevier Amsterdam, 723 (1983).

- (15) S. GUSI, F. PIZZOLI, F. TRIFIRO, A. VACCARI, G. DEL PIERO
"Préparation of Catalysts IV" Ed. B. DELMON, P. GRANGE, P.A. JACOBS, G.
PONCELET
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987).
- (16) P.B. HIMMELFARB, G.W. SIMMONS, K. KLIERS
Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem., 29, 233 (1984).
- (17) A. D'HUYSSER, B. LEREBOURS-HANNOYER, M. LENGLET, J.P. BONNELLE
J. Sol. Stat. Chem., 39, 246 (1981).
- (18) K. WANDELT
Surf. Sci. Rept., 2, 1 (1982).
- (19) K. SHIMOMURA, K. OGAWA, M. OBA, Y. KOTERA
J. Catal., 152, 191 (1978).
- (20) M. SCHNEIDER, K. KOCHLOEFT, J. LADEBECK
Europ. Pat. Appl., 125, 689 (Mai 1984).
- (21) S.P.S. ANDREW
Paper 12, 7th Int. Congr. Catal., Osaka (juillet 1980).
- (22) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FLINN, J.B. BULKS, T.P.
KOBYLINSKI
J. Catal., 56, 407 (1979).
- (23) J.P. BULKO, R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS
J. Phys. Chem., 83, 3118 (1979).
- (24) G.C. CHINCHEN, K.G. WAUGH
J. Catal., 97, 280 (1986).
- (25) S. MEHTA, G.W. SIMMONS, K. KLIER, R.G. HERMAN
J. Catal., 57, 339 (1979).
- (26) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
J. Catal., 107, 375 (1987).
- (27) G. WROBEL, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- (28) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 3, 187 (1982).
- (29) D. DUPREZ, J. BARBIER, Z. FEHRAT, A. BETTAHAR, A.H. TCHEN
Appl. Catal., 16, 1 (1985).
- (30) D.L. ROBERTS, G.L. GRIFFIN
Appl. Surf. Sci., 19, 298 (1984).

- (31) V.E. OSTROVSKI, A.A. DYATLOV
Kinet. Catal., 26, 938 (1985).
- (32) C.F. AISSI, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- (33) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16, 1 (1985).
- (34) L. JALOWIECKI, Thèse, de 3è cycle, Lille (1984).
- (35) G. WROBEL, L. JALOWIECKI, J.P. BONNELLE, F. BATS, A. BETTAHAR
New J. of Chem., vol. 11, n° 10 (1987).
- (36) M. PINABIAU, Thèse de l'Université de Lille (1987).
- (37) P.W. SELWOOD
J.A.C.S., 92, 39 (1970).
- (38) S. SIEGEL
J. Catal., 30, 139 (1973).
- (39) R. BECHARA, Thèse de doctorat d'état, Lille (1987).
- (40) M.P. SOHIER, Thèse de l'Université de Lille (1989).
- (41) J. HABER, J. STOCH, L. UNGIER
J. of Elect. Spectros. and Related Phenomena, 9, 459 (1976).
- (42) J.C. LAVALLEY, J. SAUSSEY, T. RAIS
J. of Molec. Catal., 17, 289 (1982).
- (43) J. LAMOTTE, J.C. LAVALLEY, V. LORENZELLI, E. FREUND
J. Chem. Soc., Farraday Trans. 1, 81, 215 (1985).
- (44) C.D. WAGNER
in Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed by D. BRIGGS and M.P. SEAH, p. 497.
John WILEY & SONS, Chichester (1983).
- (45) C.D. WAGNER, W.M. RIGGS, L.E. DAVIS, J.F. MOULDER, G.E. MUILENGERG (Ed.),
"Handbook" of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1979).
- (46) K. HIROKAWA, F. HONDA, M. OKU
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 6, 333 (1975).
- (47) Brian E. GOODBY, Jeanne T. PEMBERTON
Appl. Spectrosc. vol 42, n° 5, 754 (1988).

- (48) J. FUGGLE, N. MARTENSSON
J. Electron Spectrosc., 21, 275 (1980).
- (49) J.C. RIVIERE
Mat. Sci. Eng., 42, 49 (1980).

CHAPITRE III

MODELES DE SITES ACTIFS

I- INTRODUCTION

Un point important du chapitre II concernait le phénomène de blocage des sites hydrogénants au fur et à mesure que le temps d'attente sous hélium augmentait. Nous avons également vu que ce phénomène se poursuivait sous mélange hélium-isoprène.

Nous nous proposons dans ce chapitre de comprendre le phénomène en étudiant les évolutions de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène et de la distribution des produits au cours du temps lorsqu'on passe d'un mélange isoprène-hydrogène à un mélange isoprène-hélium.

Les résultats seront interprétés à la lumière de la connaissance que nous avons des oxydes binaires Cu-Cr-O, Cu-Al-O et Cu-Zn-O ainsi que des solides de type MoS₂. Des modèles de sites seront proposés pour expliquer l'évolution de la distribution des produits.

II - EVOLUTION DE L'ACTIVITE D'HYDROGENATION ET DE LA DISTRIBUTION DES PRODUITS SOUS MELANGE ISOPRENE-HELIUM

Dans l'étude du comportement du réservoir d'hydrogène pour un temps de purge égal à zéro, la séquence expérimentale adoptée est représentée dans le schéma III.1.

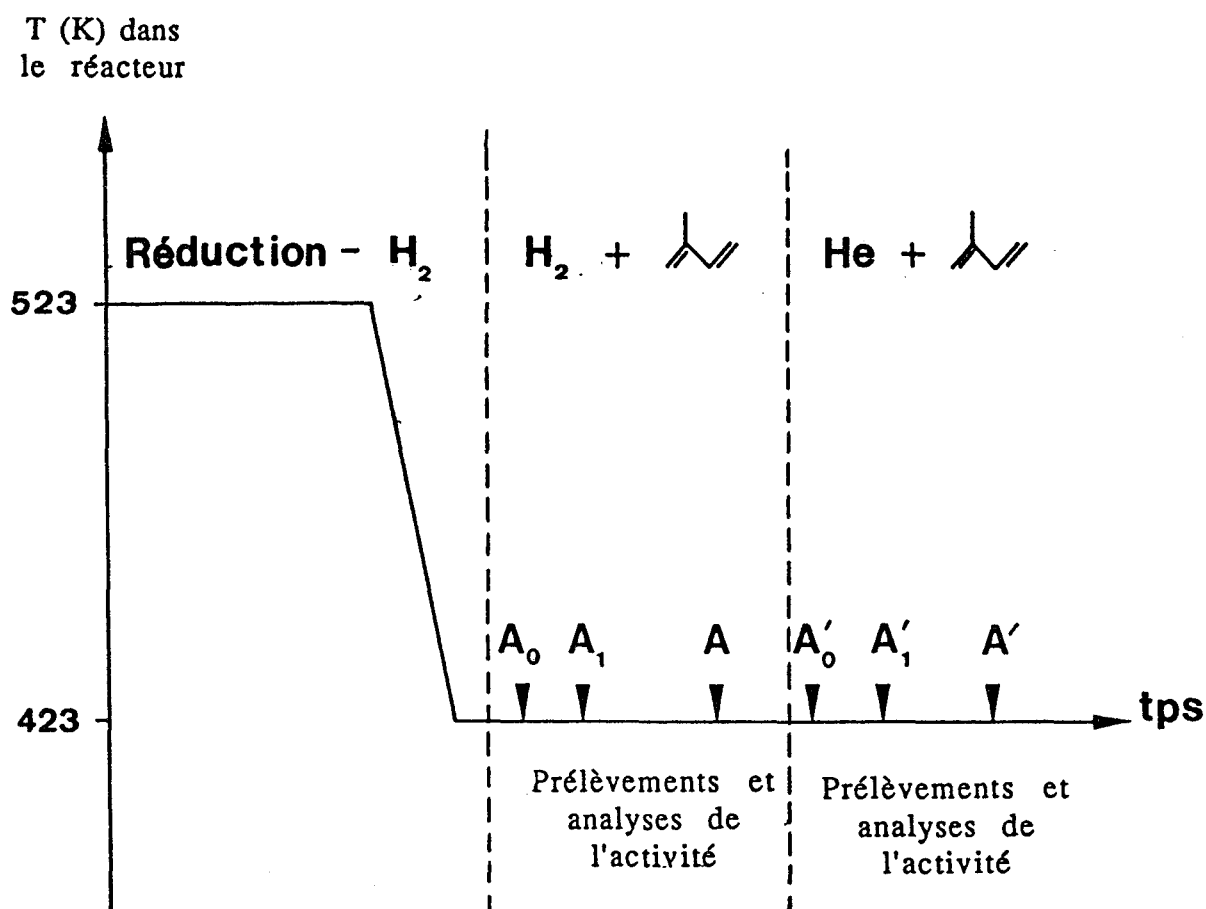


Schéma III.1

Protocole expérimental de dosage du réservoir d'hydrogène pour un temps de purge nul.

On procède dans un premier temps à un test catalytique sous mélange hydrogène-isoprène à 423 K. Une fois l'activité stationnaire atteinte, on passe sous mélange hélium-isoprène.

Un catharomètre placé à la sortie du réacteur permet de détecter lors du changement d'atmosphère, l'élimination complète de l'hydrogène moléculaire dans la phase gaz. Elle est observée au bout de 4 minutes.

Les courbes (Fig. III.1) traduisent l'évolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction du temps quand on passe des conditions de test catalytique (H₂ + isoprène) à celles de dosage du réservoir (He + isoprène) sans attente sous hélium. Pour cette même expérience les courbes de distribution des produits en fonction du temps, comparées à celles obtenues après 30 minutes de purge, sont reportées sur la figure III.2.

L'analyse directe de ces courbes fait apparaître 4 zones :

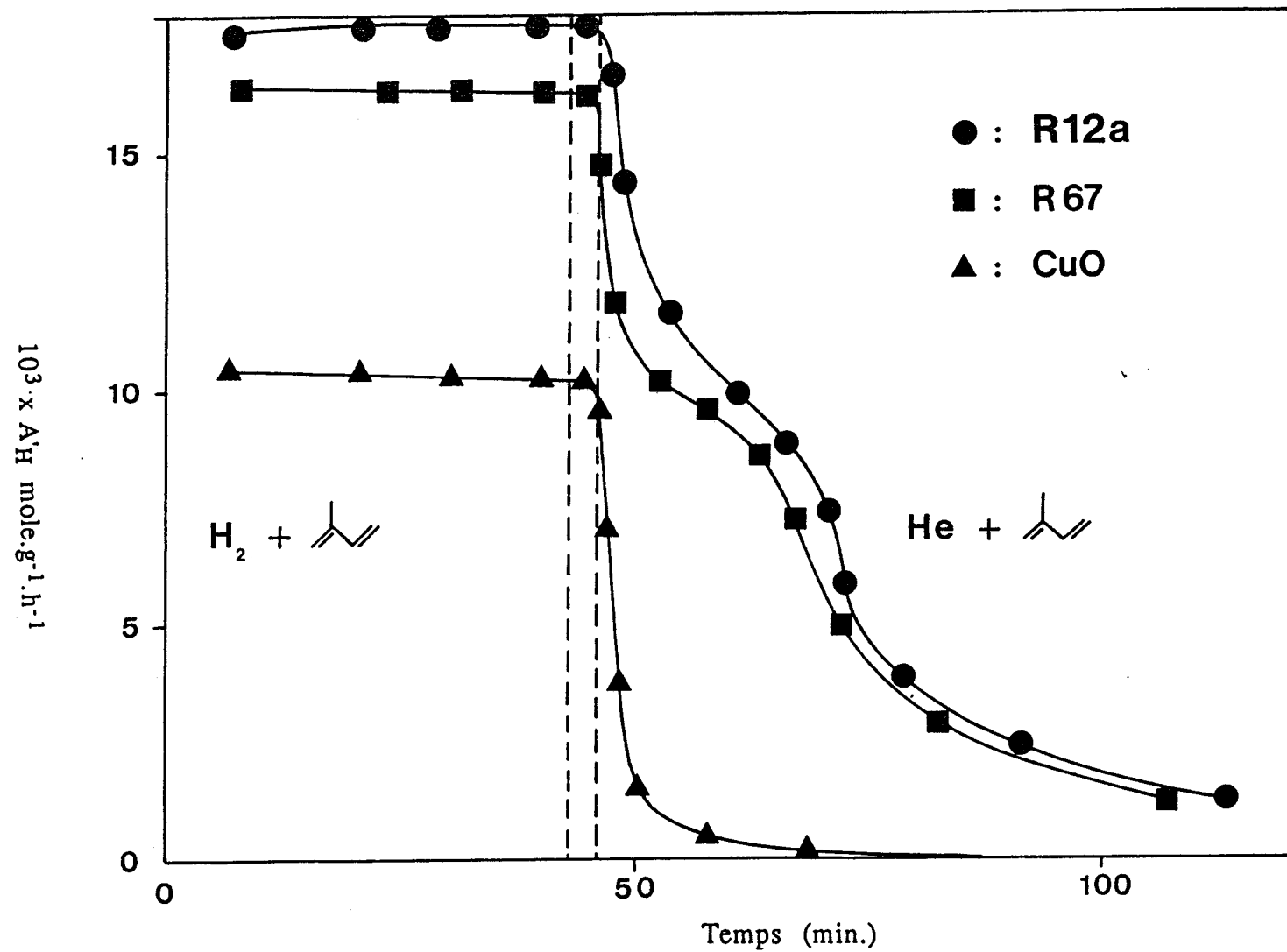


Figure III.1

Courbes de consommation des espèces H^*
pour un temps de purge nul

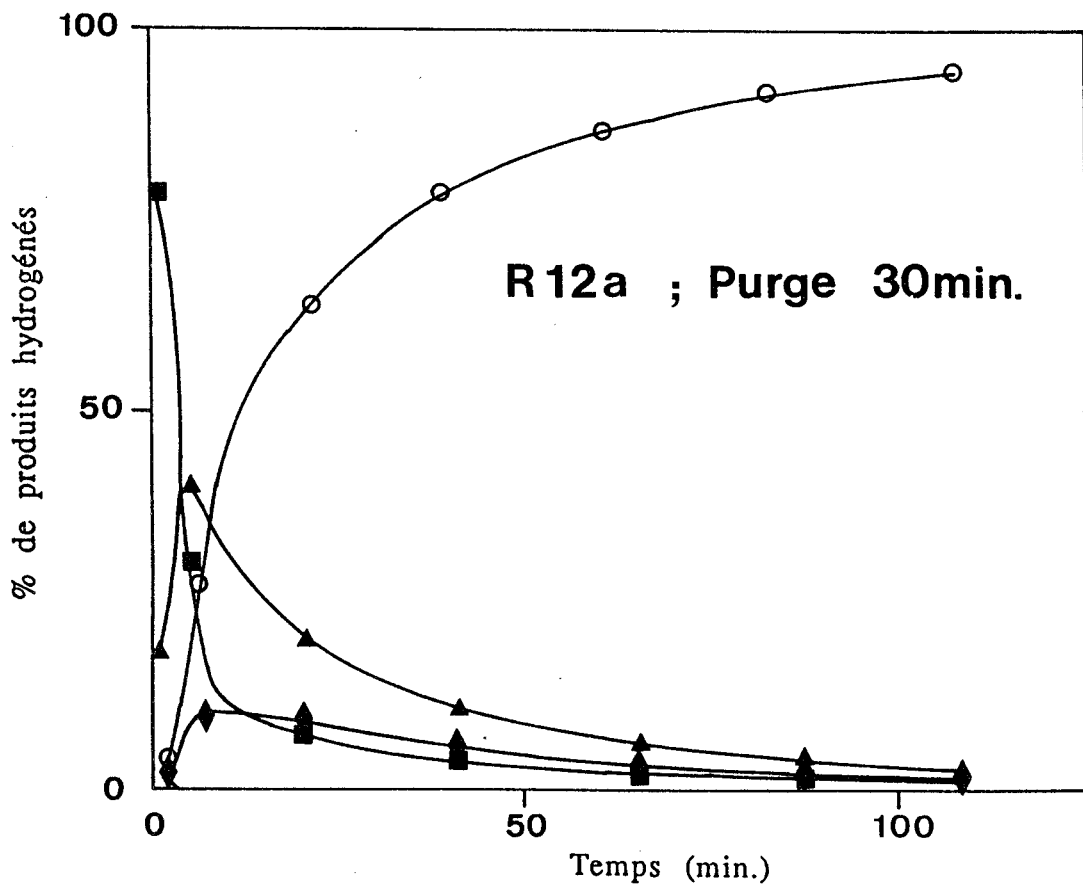
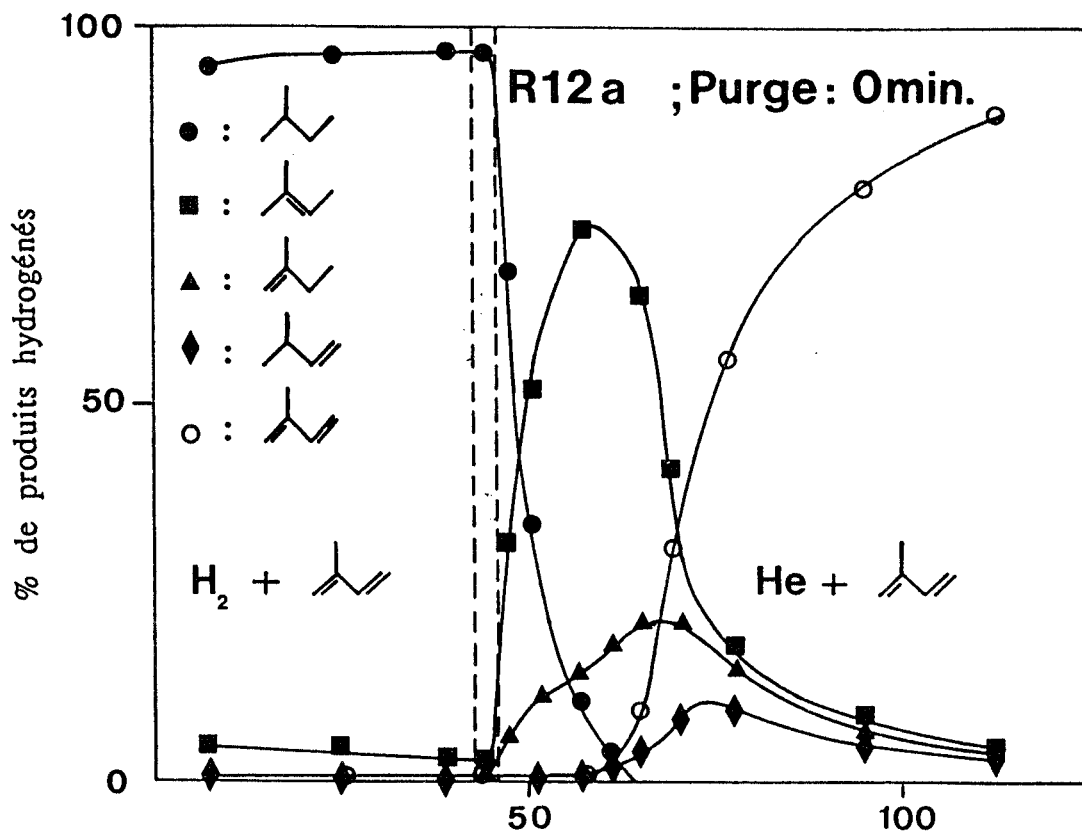


Figure III.2a

Courbes de distribution des produits pour différents temps de purge : système R12a

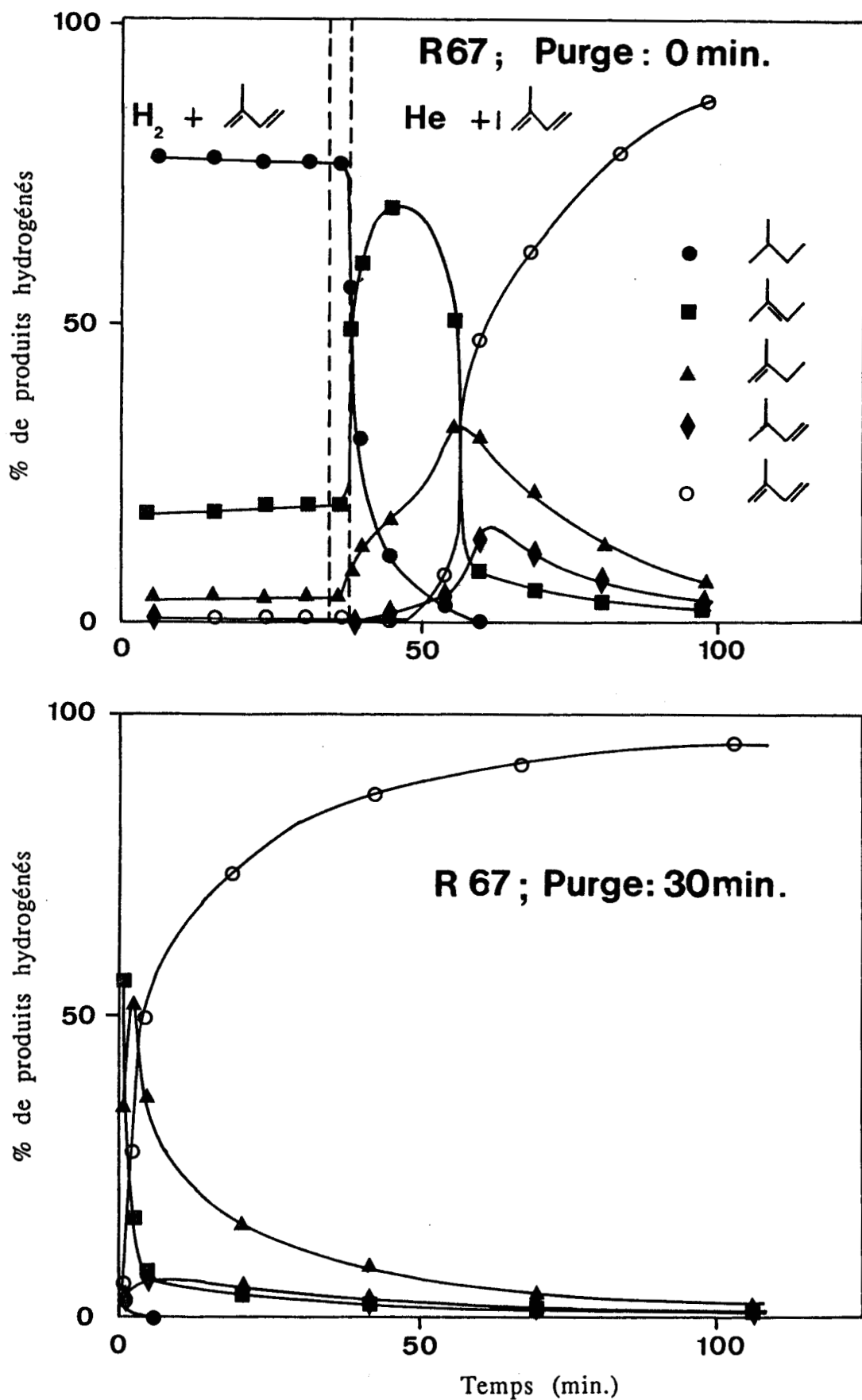


Figure III.2b

Courbes de distribution des produits pour différents temps de purge : système R67.

- Zone I : un état stationnaire est observé sous mélange hydrogène-isoprène à 423 K. Cet état est maintenu tant qu'il y a de l'hydrogène moléculaire dans la phase gaz (He + ε H₂ : indication catharomètre). Dans ces conditions, l'état de surface est tel que le produit majoritairement formé est l'isopentane (Tab. III.1).

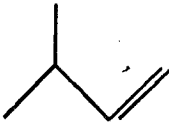
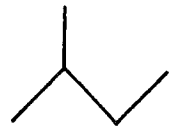
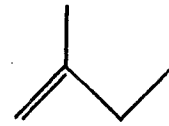

Produits				
%	0	76	4	20

Tableau III.1

Distribution des produits dans l'état stationnaire
(Test à 423 K sous H₂ (ou He + H₂) + isoprène).

- Zone II : aussitôt que le catharomètre n'indique plus la présence d'hydrogène dans le circuit, on assiste à une chute brutale de l'activité accompagnée d'une baisse rapide de la production d'isopentane au profit du méthyl-2 butène-2. On observe parallèlement une légère augmentation des proportions relatives du méthyl-2 butène-1 et du méthyl-3 butène-1.

- Zone III : elle correspond à un pseudo-palier de l'activité. Ceci est à corréler à un état de surface tel que le produit majoritaire est le méthyl-2 butène-2. Un maximum de ce produit est observé à ce niveau. Parallèlement les proportions de méthyl-2 butène-1 et de méthyl-3 butène-1 continuent à augmenter progressivement.

- Zone IV : on rejoint, au bout de 22 minutes environ, la courbe classique de consommation des espèces hydrogène par l'isoprène après un temps d'attente sous hélium de 30 minutes. L'évolution de l'activité est accompagnée d'une diminution rapide de la production de méthyl-2 butène-2 au profit du méthyl-2 butène-1 et du méthyl-3 butène-1 qui passent respectivement par un maximum au bout de 22 et 27 minutes. Dans ces domaines, la production d'isopentane est quasi-nulle.

Par ailleurs, le cuivre métallique provenant de la réduction de CuO a été testé dans les mêmes conditions. Ce cuivre présente un comportement tout à fait différent et une activité catalytique appréciable n'est obtenue qu'à partir de 373 K. Toutefois, le passage sous mélange hélium-isoprène à 423 K fait chuter brutalement l'activité qui s'annule rapidement (Fig. III.3). De plus, une distribution des produits différente est observée (Tab. III.2).

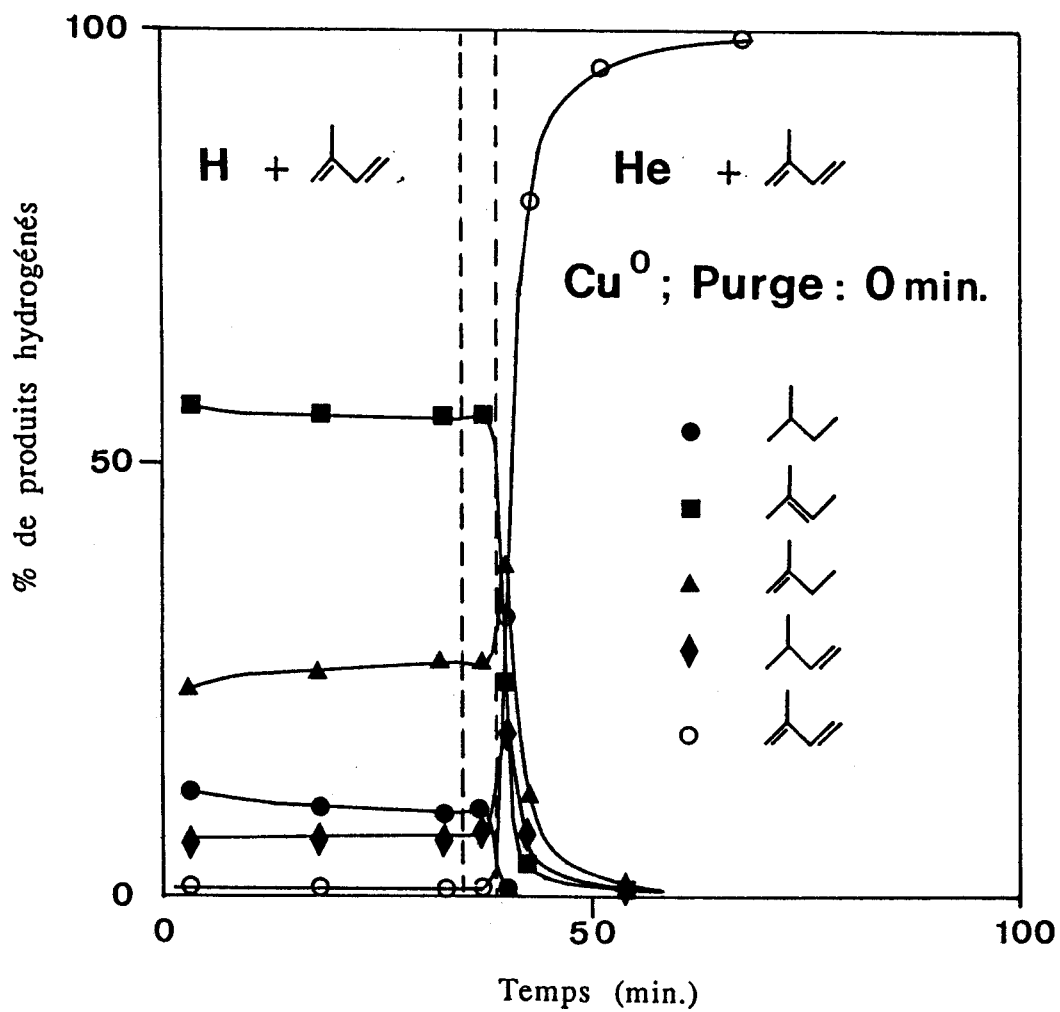


Figure III.3

Courbes de distribution des produits :
Cu métal.

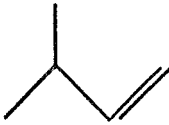
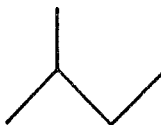
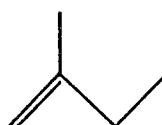
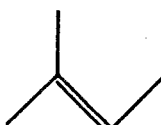
Produits				
%	7,1	10,1	27,3	55,5

Tableau III.2

Cu métal : Distribution des produits dans l'état stationnaire (423 K ; H₂ + isoprène)

Il apparaît donc qu'un autre mécanisme, plutôt lié à l'effet de la température est à l'origine de l'activité observée pour ce solide, ce qui montre l'importance du rôle que joue l'espèce H* et sa participation à la réaction catalytique déjà observée dans le cas des systèmes Cu-Cr-O par la technique de marquage au deutérium (12,13).

L'ensemble de ces résultats met en évidence, sur ces systèmes catalytiques réduits, un arrangement de la surface du solide, sous hélium mais également sous mélange hélium-isoprène. Cette évolution est à relier au phénomène de blocage des sites hydrogénants évoqué dans le chapitre précédent.

III - MODELE DE SITE ACTIF

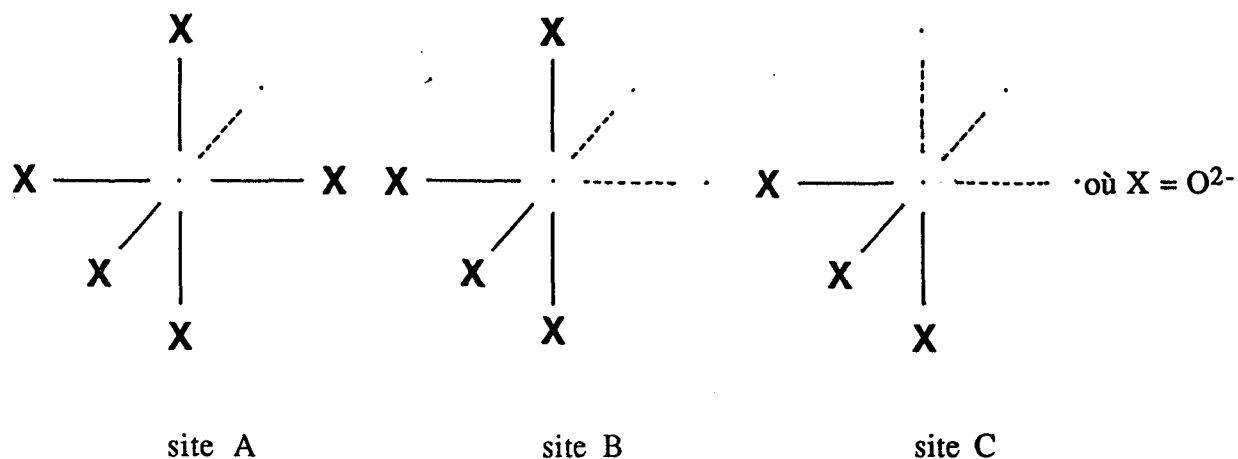
III.1 - STRUCTURE D'UN SITE ACTIF HYDROGENANT DANS LES CATALYSEURS OXYDES

Le peu d'activité observé sur le chromite cuivreux, mais également sur le cuivre métal à des températures inférieures à 373 K, montre clairement que ni Cu⁰, ni l'environnement quasi-linéaire de Cu⁺ n'expliquent la grande activité obtenue sur les systèmes catalytiques à base de cuivre.

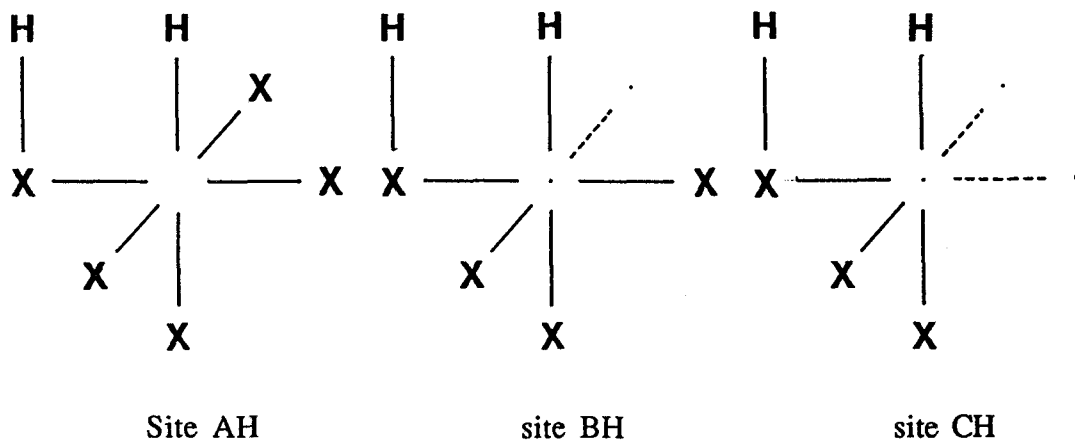
D'importantes études sur les systèmes Cu-Cr-O et Cu-Al-O dont les principales caractéristiques ont été résumées dans le chapitre II (II.V) ont été effectuées au laboratoire. Elles ont montré que l'activité d'hydrogénation est à relier à l'association d'ions Cu⁺ en site octaédrique du réseau spinelle et d'ions hydrures : Cu⁺_B - H⁻.

Des modèles de sites actifs, dérivant du modèle de SIEGEL (2) ont été proposés pour interpréter les résultats d'activité d'hydrogénation et d'isomérisation des diènes en monoènes.

En effet, à la suite de SELWOOD (1) qui, pour décrire les sites catalytiques, a utilisé le principe selon lequel l'insaturation de coordination est nécessaire pour l'activité catalytique, SIEGEL (2) par analogie avec des complexes de métaux de transition en catalyse homogène a défini trois types de sites présents sur l'oxyde de chrome :



Un processus de rupture hétérolytique par activation de l'hydrogène moléculaire conduit alors à trois nouveaux types de sites :



AH(BH,CH) = site A(B,C) dont l'une des insaturations de coordination est occupée par une espèce hydrogène.

Le modèle de site actif alors proposé pour la réaction d'hydrogénation des diènes est représenté dans le schéma III.2 :

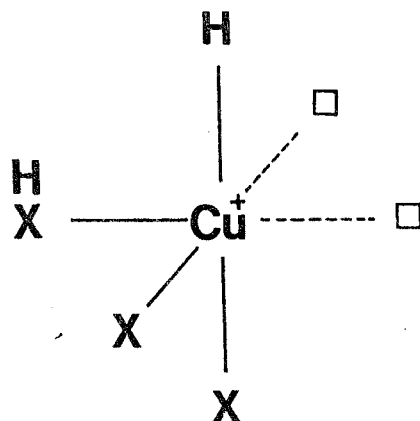


Schéma III.2

Néanmoins, un modèle faisant intervenir uniquement des sites isolés conduit à une description relativement incomplète du site actif.

En effet, R. HUBAUT a montré, en utilisant une molécule appropriée (butène-2 ol-1) et les mêmes catalyseurs, que plusieurs réactions pouvaient se produire (16-17) :

- une réaction d'hydrogénation associée à $\text{Cu}^+_B - \text{H}^-$
- une réaction de deshydrogénation associée aux ions Cr^{3+}
- des réactions d'isomérisation et d'hydrodeshydroxylation sur une entité $\text{Cr}^{3+} - \text{H}^-$.

Ces réactions supposent l'existence de lacunes anioniques communes occupées soit par des H^- soit par des OH^- .

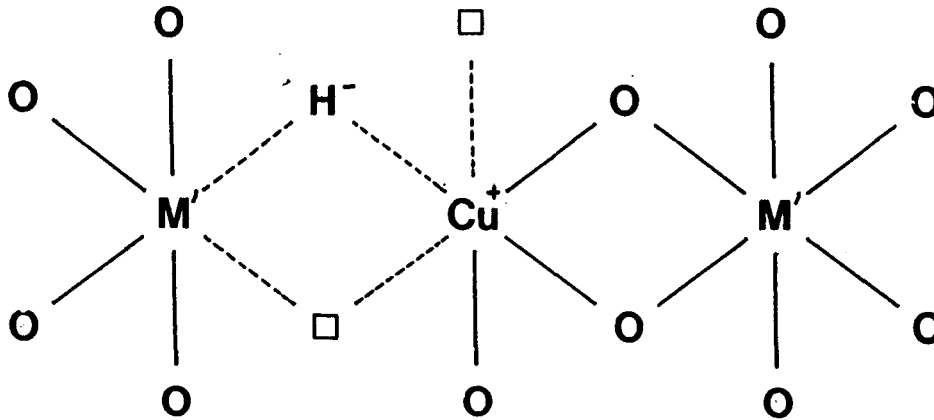
Ainsi, une bien meilleure caractérisation du site actif peut être obtenue en tenant compte des proches voisins.

III.2 - NOTION D'ENSEMBLE ACTIF

Une étude plus poussée concernant l'arrangement des cations en coordination octaédrique dans le réseau spinelle a alors été entreprise. On sait que les plans de plus grande densité présents à la surface de spinelles de grande aire spécifique ($40-70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) sont du type (111), (110) et (100) (14,15). Or, l'arrangement des ions dans ces plans est tel que l'existence de sites de type C ou CH responsables de la réaction d'hydrogénation, est tout à fait possible.

En outre, pour les systèmes Cu-Cr-O et Cu-Al-O , compte tenu des concentrations de Cu^+ ou Cu^{2+} en site octaédrique et du nombre de lacunes

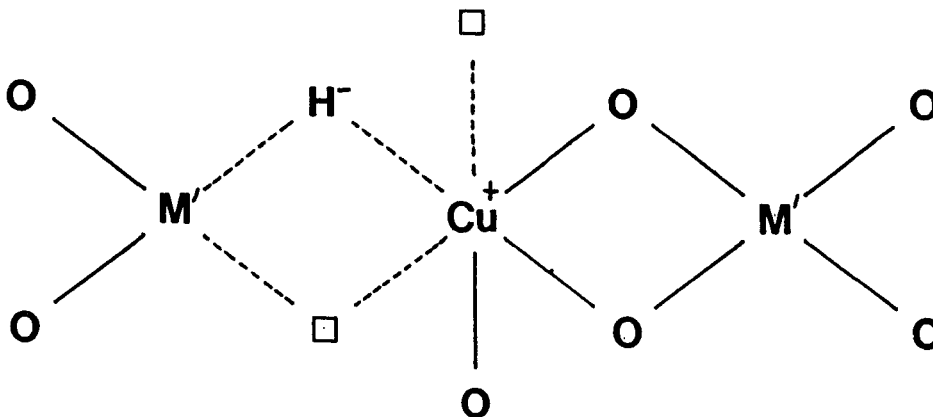
anioniques, on pouvait s'attendre à ce que la plupart des vacances anioniques associées à Cu^+ central soient partagées entre cet ion et Cr^{3+} ou Al^{3+} (schéma III.3) (5). Ce partage bimétallique des vacances a été justifié par des études de distribution statistique du cuivre et des cations secondaires ($\text{M}'(\text{III})$) autour de l'ion central Cu^+ .



$\text{M}' = \text{Cr}(\text{III})$ ou $\text{Al}(\text{III})$

Schéma III.3

De par l'analogie de comportement des systèmes Cu-Cr-O , Cu-Al-O , Cu-Zn-O et Cu-Zn-Al-O vis à vis de l'hydrogène, de l'hélium et de l'isoprène, nous avons étendu ce modèle d'ensemble actif aux solides à base de Cu et Zn (schéma III.4)



$\text{M}' = \text{Zn}(\text{II})$

Schéma III.4

Malgré la structure hexagonale de la phase ZnO , la transposition du modèle aux systèmes Cu-Zn-O est tout à fait envisageable. Il faut en effet savoir que pour

ces systèmes à l'état calciné, la phase ZnO stabilise le cuivre en coordination octaédrique déformée, et qu'une faible proportion est en coordination tétraédrique dans des sites de substitution de ZnO (6,7,10).

Des résultats similaires reportés par KLIER (8,9) montrent que :

- les systèmes Cu-Zn-O contiennent 2 à 4% de CuO dissout dans le réseau de ZnO à l'état calciné.

- la phase ZnO ne change pas de morphologie dans la réduction, et est donc constituée par un empilement compact d'ions O^{2-} où les ions Zn^{2+} occupent des sites tétraédriques.

- à l'état réduit, une quantité importante de cuivre : 15% (STEM, DRX) est dissoute dans le réseau de ZnO pour le système Cu/Zn (30/70)

- le cuivre est à l'état de Cu^+ (proche IR-visible).

D'après ces résultats, il est donc possible que le cuivre occupe les sites octaédriques dans la structure hexagonale de ZnO dans l'état réduit du système. La situation du cuivre devient alors comparable à celle d'un spinelle et la transposition du modèle au système Cu-Zn-O est tout à fait justifiée.

Pour les systèmes Cu-Zn-Al-O, la transposition peut être également faite soit en considérant une phase d'oxyde mixte ternaire de type spinelle où Al^{3+} peut occuper des sites tétraédriques ou des sites octaédriques, soit un mélange de phases.

Cette notion d'ensemble actif avec des insaturations de coordination a été généralisée à d'autres systèmes. En effet, L. JALOWIECKI a montré sur des catalyseurs sulfurés (MoS_2 massique et MoS_2/Al_2O_3) que l'espèce active (Mo avec 2,3 ou 4 insaturations de coordination) n'existe pas isolée (11). L'auteur a proposé différents ensembles de combinaisons correspondant chacun à un type de site actif et à un produit d'hydrogénation bien défini : notés $^iM + ^jM$.

Dans cette notation :
· M = ion Mo
· i,j : degré d'insaturation de l'ion
· 3M est lié à la réaction d'hydrogénation
· 2M et 4M sont liés à la réaction d'isomérisation.

Nous pouvons adapter à notre tour ces ensembles de combinaisons aux systèmes (binaires et ternaires) à base de cuivre (Tableau III.4).

Dans ces ensembles :
- M représente le cation Cu^+ et 3M est lié à la réaction d'hydrogénation
- M' représente le cation secondaire
· Zn^{2+} dans le cas des systèmes Cu/Zn et Cu/Zn/Al
· Cr^{3+} ou Al^{3+} pour les systèmes Cu/Cr et Cu/Al

Un tel modèle de sites actifs est adéquat pour expliquer l'évolution de la distribution des produits observée dans le paragraphe II, et sera développé dans le paragraphe suivant.

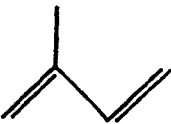
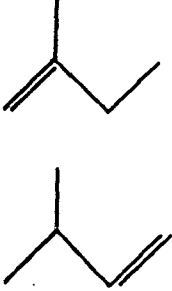
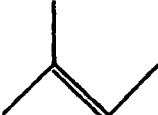
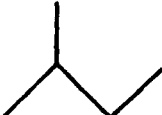
Sites	$2M + {}^{\circ}M'$ $2M + {}^1M'$ $2M + 2M'$	$3M + {}^{\circ}M'$ $3M + {}^1M'$	$3M + 2M'$	$3M + 3M'$
Produits				

Tableau III.4

III-3 - CORRELATION ENVIRONNEMENT DU SITE ACTIF-SELECTIVITE

On a vu dans le paragraphe II que les catalyseurs à base de cuivre étudiés dans ce travail présentent une activité relativement importante à l'état stationnaire dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène en présence d'hydrogène gaz à 423 K. Cependant le passage sous mélange hélium-isoprène entraîne une diminution de l'activité qui finit par s'annuler au bout d'un temps dépendant de la capacité du réservoir (Fig. III.1). Cette variation de l'activité est accompagnée d'une évolution très particulière de la distribution des produits (Fig. III.2) qui met en évidence le caractère plus fin du phénomène de blocage des sites que ce qui a été présenté jusqu'à maintenant.

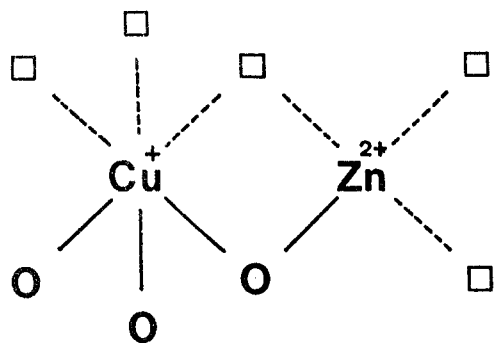
Une analyse détaillée nous a permis d'établir de façon qualitative une corrélation entre le produit engendré dans une réaction élémentaire et un ensemble actif (Tab. III.4).

Il apparaît logique de s'attendre à ce que le couple ($3M + 3M'$), où chaque ion possède trois insaturations de coordination conduise à une double hydrogénation : on obtient alors l'isopentane. Ces ensembles sont stables sous mélange hydrogène-isoprène à 423 K, l'espèce H^* consommée dans la réaction étant rapidement régénérée par transfert après coupure hétérolytique de l'hydrogène moléculaire de la phase gaz.

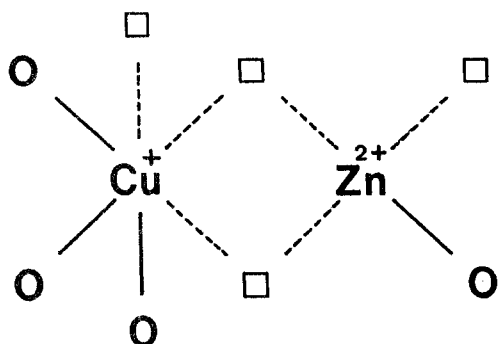
Il est cependant prévisible que de tels systèmes (à grand nombre

d'insaturations de coordination) sont instables en l'absence d'hydrogène : c'est ainsi que le passage sous mélange hélium-isoprène fait chuter la production d'isopentane qui s'annule rapidement. Si on admet alors, d'une part la migration de l'intérieur du solide vers la surface d'espèces OH^- , et d'autre part l'avidité bien connue des systèmes ZnO et Al_2O_3 pour les OH^- , il s'ensuit que ces espèces hydroxyles vont préférentiellement occuper l'une des insaturations de coordination de l'entité $^3\text{M}'$ qui devient $^2\text{M}'$. On assiste à un blocage de sites responsables de la formation de l'isopentane simultanément à la création de sites de formation du méthyl-2 butène-2. Ceci se traduit bien sur la figure III qui montre qu'une diminution de la production d'isopentane se fait dans tous les cas parallèlement à une augmentation de la production de méthyl-2 butène-2. Ceci nous amène donc à la situation $^3\text{M} + ^2\text{M}'$: couplage entre un site hydrogénant ^3M et un site isomérisant $^2\text{M}'$. La concentration de ces sites passe donc par un maximum correspondant au maximum de production de méthyl-2 butène-2 pour ensuite suivre une évolution similaire à celle des sites $^3\text{M} + ^3\text{M}'$ décrite plus haut. Le blocage de ces sites $^3\text{M} + ^2\text{M}'$ va donc conduire de la même manière à la situation $^3\text{M} + ^1\text{M}'$ qui également par blocage va donner $^3\text{M} + ^0\text{M}'$.

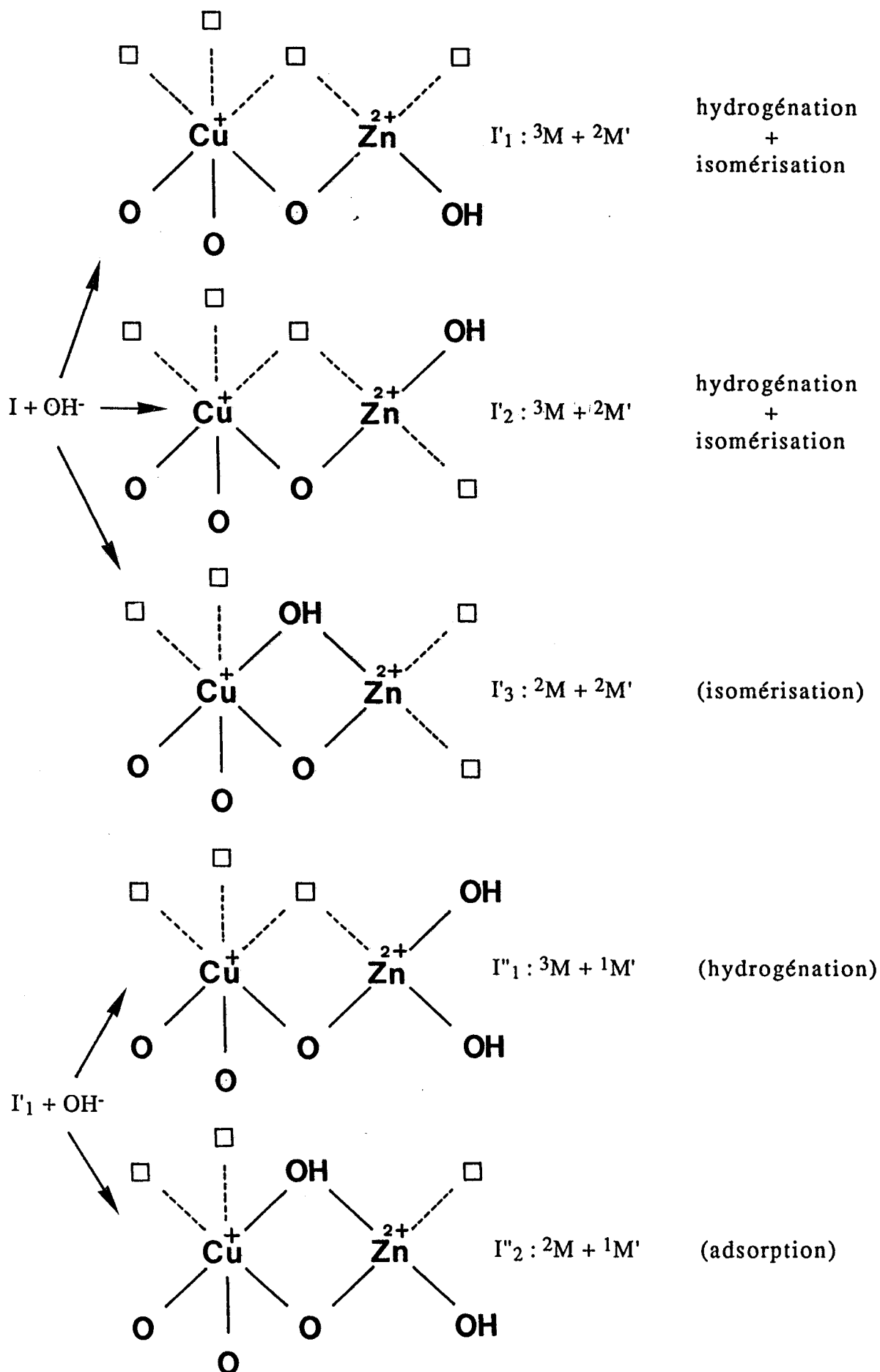
L'ensemble de ces résultats nous a amené à proposer pour les systèmes Cu-Zn-O et Cu-Zn-Al-O des structures d'ensembles actifs et à établir un exemple d'évolution de ces structures sous hélium ou encore sous mélange hélium-isoprène (schéma III.5).

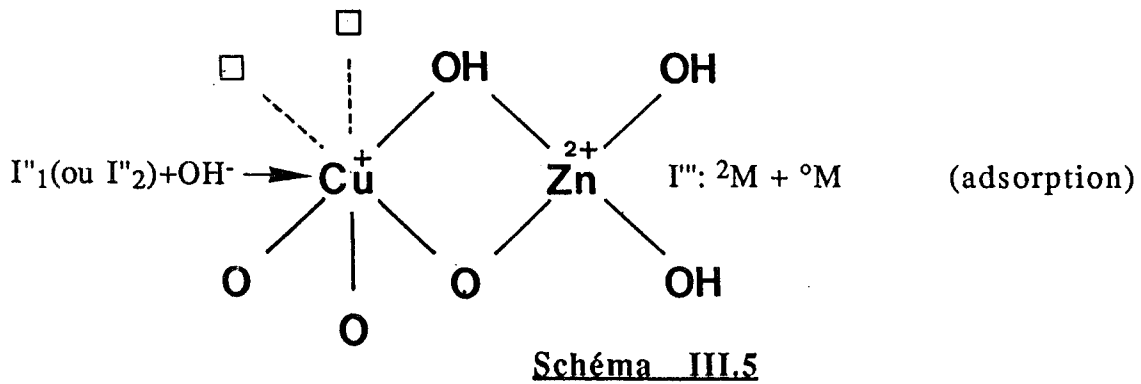


I : $^3\text{M} + ^3\text{M}'$ (double hydrogénation)



II : $^3\text{M} + ^3\text{M}'$ (double hydrogénation)





IV - CONCLUSION

Une étude de l'évolution de la distribution des produits après un temps d'attente sous hélium nul a permis de dégager un comportement particulier des solides.

En effet, les catalyseurs à l'état réduit présentent au départ un grand nombre d'insaturations de coordination sur les cations métalliques et c'est cet état de surface qui correspond à la performance optimale des solides. Comme ces insaturations de coordination confèrent aux solides une instabilité relativement grande, ceux-ci, par un phénomène de réarrangement sous gaz inerte ou sous flux hélium-isoprène, tendent vers un état de surface de plus grande stabilité. Ce réarrangement a été attribué à la migration d'espèces hydroxyles (OH⁻), déjà observée, vers la surface. Ces espèces viendraient donc occuper en priorité les insaturations de coordination localisées sur le cation secondaire (site isomérisant). Un ensemble actif avec au départ un grand nombre d'insaturations de coordination va donc passer progressivement par une succession d'états de plus en plus stables chacun conduisant à un produit d'hydrogénation différent.

Une bonne corrélation entre la structure des sites et la sélectivité a été obtenue. Et des ensembles de sites actifs relatifs à chaque produit d'hydrogénation en bon accord avec les conclusions de L. JALOWIECKI (11) ont été proposés.

On a pu par ailleurs montrer qu'après 30 minutes de consommation, à partir du moment où on substitue l'hydrogène par l'hélium, les courbes d'activité et de distribution des produits en fonction du temps sont similaires à celles obtenues après 30 minutes de purge sous hélium.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P.W. SELWOOD
J.A.C.S., 92, 39 (1970).
- (2) S. SIEGEL
J. of Catal., 30, 139 (1973).
- (3) M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16, 335 (1985).
- (4) M. DAAGE, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1984).
- (5) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
J. Catal., 107, 325 (1987).
- (6) F.S. HADZIEVA, V.F. ANUFRIENKO, T.M. YURIEVA, V.N. VOROBIEV, T.P. MINYUKOVA
Réact. Kinet. Catal., Vol. 30, n° 1, 85 (1986).
- (7) V.F. ANUFRIENKO, T.M. YURIEVA, F.S. HADZIEVA, T.P. MINYUKOVA, S. Yu BURYLN
Ract. Kinet. Catal., vol. 27, n° 1, 201 (1985).
- (8) R.G. HERMAN, K. KLIER, G.W. SIMMONS, B.P. FINN, J.B. BULKO
J. Catal., 56, 407 (1979).
- (9) K. KLIER
Adv. Catal., 243, vol. 31.
- (10) T.M. YURIEVA, T.P. MINYUKOVA
React. Kinet. Lett., vol. 29, n° 1, 55 (1985).
- (11) L. JALOWIECKI, Thèse de l'Université de Lille (1989).
- (12) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16, 1 (1985).
- (13) L. JALOWIECKI, Thèse de troisième cycle, Lille (1984).
- (14) J.P. BEAUHÉLS, Y. BARBAUX
J. Appl. Crystallogr., 15, 301 (1982).
- (15) J.P. BEAUHÉLS, Y. BARBAUX
J. chim. Phys., 78, 347 (1981).

(16) R. HUBAUT, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1984).

(17) R. HUBAUT, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 22, 243 (1986).

Chapitre IV

MODELE CINETIQUE

I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous essayerons de définir un modèle cinétique qui puisse traduire l'ensemble des phénomènes observés lors de l'extraction des espèces hydrogène réactives H^* des réservoirs oxydes mixtes à base de cuivre.

Pour la modélisation de la cinétique d'extraction, le dosage après un temps d'attente sous hélium égal à 30 minutes a été retenu du fait de la complexité de l'évolution de la distribution des produits pour des temps de purge inférieurs et en vue d'une comparaison avec les modèles existants.

Le rapport A'_n/A'_0 (où A'_n et A'_0 représentent respectivement les activités aux temps t et $t = 0$) traduit la vitesse relative d'hydrogénation. La courbe de la figure IV.1 donne sa variation en fonction du temps. L'intégrale de la courbe entre les temps t et t_c (temps pour lequel l'activité s'annule) est proportionnelle à la quantité d'espèces hydrogène réactives restant à extraire au temps t . On peut donc facilement accéder à la concentration relative d'espèces H^* donnée par le rapport

$$(H^*)_{rel} = \frac{(H^*)_t}{(H^*)_{total}} \quad \text{avec } (H^*)_{total} = Q_{H^*}$$

Dans cette expression $(H^*)_t$ et $(H^*)_{total}$ sont respectivement les concentrations aux temps t et total en espèces hydrogène H^* réactives extractibles.

Ainsi, on pourra représenter la courbe de variation de $(H^*)_{rel}$ en fonction du temps (Fig. IV.2). On peut dès lors tracer la vitesse relative d'hydrogénation en fonction de cette concentration relative d'espèces H^* (Fig. IV.3). Cette dernière courbe laisse apparaître trois zones :

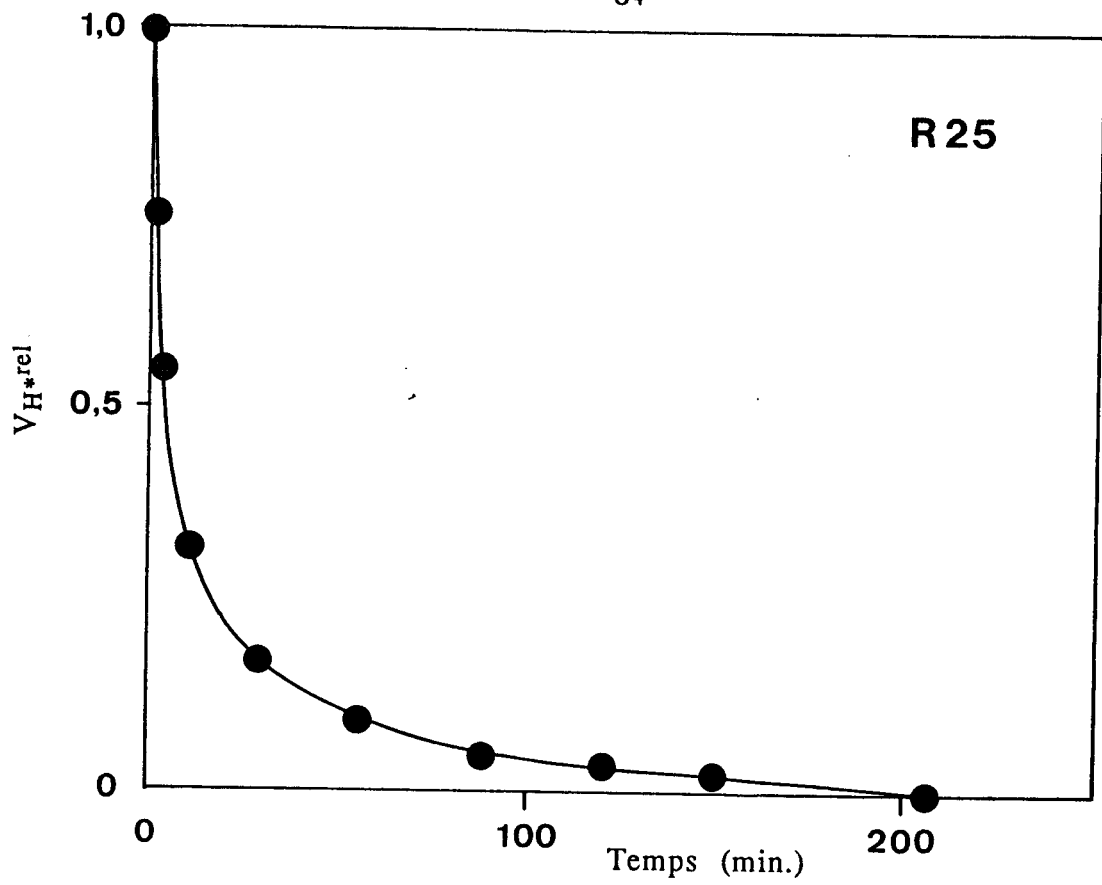


Figure IV.1

Vitesse relative en fonction du temps

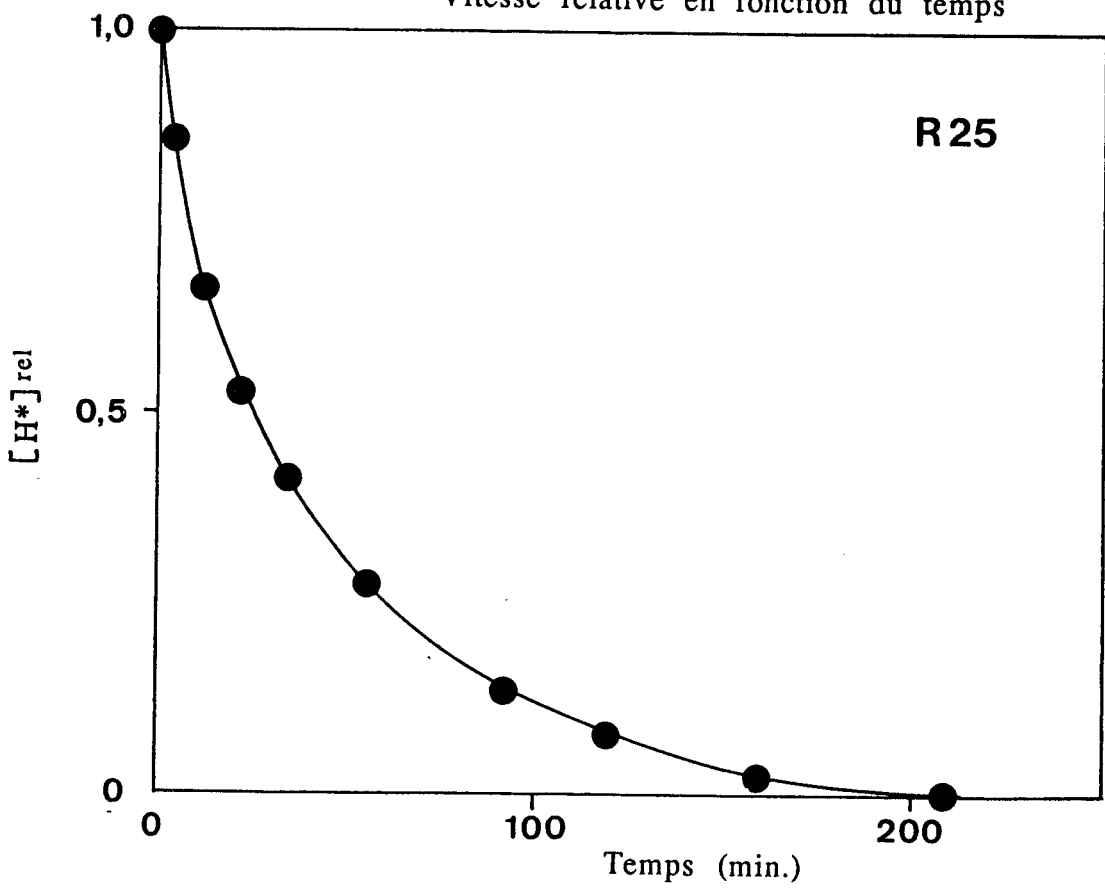


Figure IV.2

Concentration relative en fonction du temps

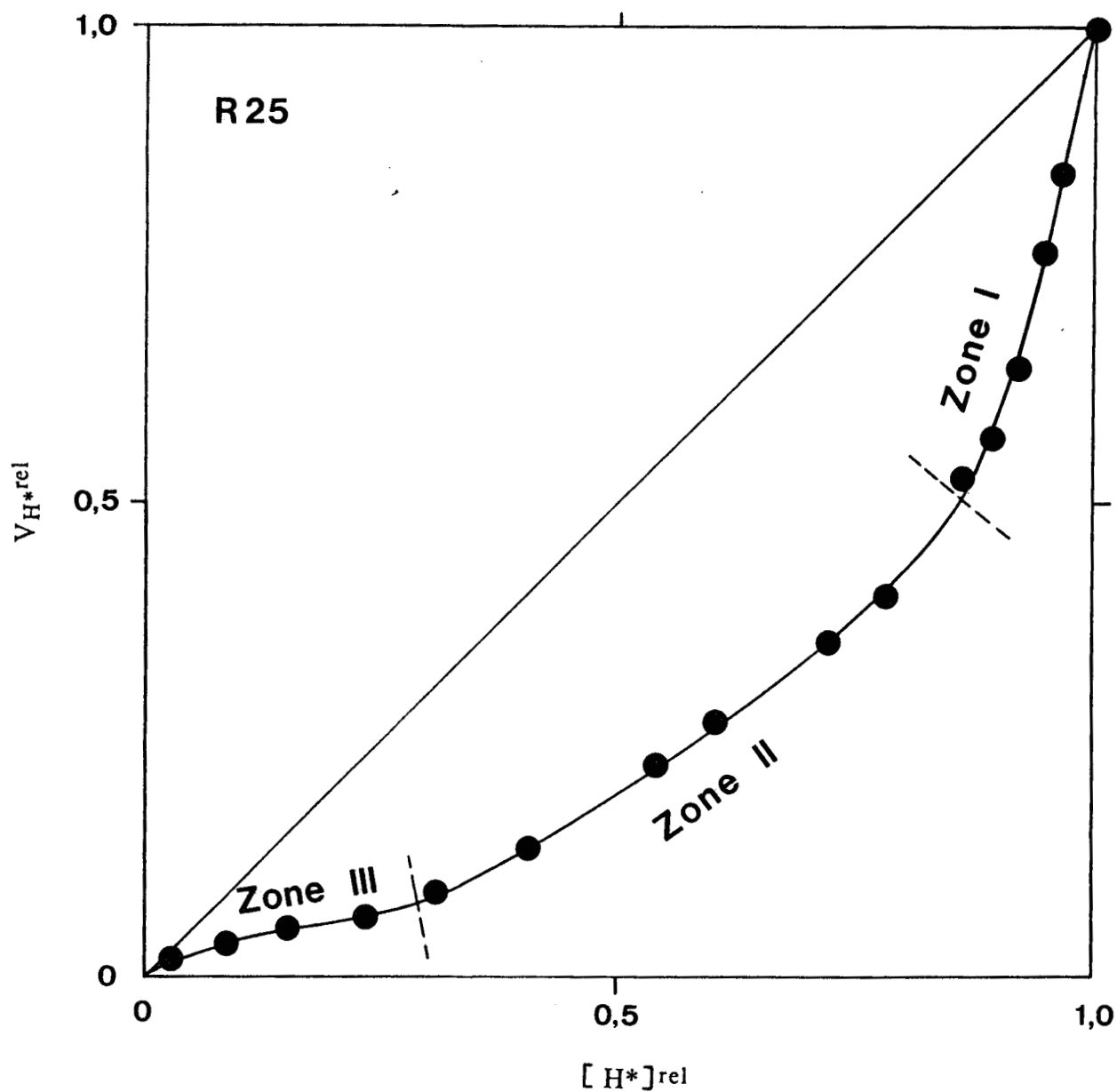


Figure IV.3

Variation de la vitesse relative d'hydrogénation
en fonction de la concentration relative
en espèces hydrogène H^*

- **ZONE I** : correspond à une diminution rapide de l'activité d'hydrogénation dans les premières minutes des expériences.

- **ZONE II** : dans ce domaine, la diminution de l'activité d'hydrogénation est moins accentuée que précédemment.

- **ZONE III** : on assiste à ce niveau à un changement de régime dans la réaction d'hydrogénation qui se traduit par un point d'inflexion sur la courbe.

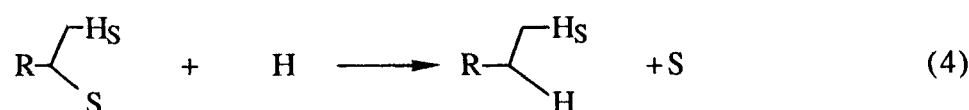
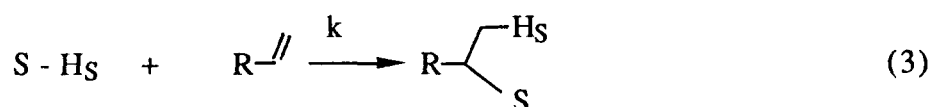
II - MODELES EXISTANTS

Plusieurs modèles cinétiques ont été étudiés au laboratoire dans le cas des systèmes Cu-Cr-O (1,2) et intermétalliques (3) pour interpréter les courbes de variation de la vitesse relative d'hydrogénation en fonction de la concentration relative en espèces hydrogène H*.

L'établissement de ces modèles est basé sur le fait que la forme des courbes de consommation indique qu'il existe un phénomène de diffusion des espèces hydrogène H* du réseau vers la surface des solides.

II.1 - MODELES A, B et C

Ces modèles sont décrits par la même série d'équations réactionnelles :



H_B et H_S étant respectivement les espèces hydrogène extractibles du réseau et de la surface, S le site catalytique, S-H_S le site d'hydrogénation, H le second hydrogène introduit pour former le produit hydrogéné et D le coefficient de diffusion. K et k sont des constantes de vitesse.

a) Modèle A

Il suppose que la réaction de diffusion (1) n'est pas équilibrée et constitue l'étape limitante.

$$v = v_1 = -\frac{d(H_B)}{dt} = D(H_B) \quad (5)$$

v : vitesse d'hydrogénation

conditions initiales $(H_B) = (H^{\circ}_B)$ et $v = v_0$

$$\frac{v}{v_0} = \frac{(H_B)}{(H^{\circ}_B)} \quad (6)$$

La résolution des équations cinétiques conduit à une relation linéaire entre la vitesse relative d'hydrogénation et la concentration relative en espèces hydrogène H^* . Ce modèle basé sur un processus de diffusion lente, n'explique pas les résultats expérimentaux (Fig. IV.3).

Ces constatations ont conduit à suggérer que la diffusion est rapide et à attribuer l'étape limitante à la régénération des sites hydrogénants qui par conséquent diffèrent des sites par lesquels l'hydrogène diffuse (qui peuvent être des sites isomérisants). Deux séries d'équations cinétiques peuvent décrire ces séquences.

b) Modèle B

Il suppose que la diffusion est rapide et peut aboutir à un équilibre entre les espèces H_B et H_S , et que l'étape limitante est la réaction (2).

Les équations cinétiques sont :

$$(H_S) = \alpha(H_B) \text{ avec } \alpha : \text{ constante d'équilibre} \quad (7a)$$

$$-\frac{d(S)}{dt} = K(H_S) ((S-H^{\circ}_S) - (S-H_S)) \quad (8)$$

$$-\frac{d(S-H_S)}{dt} = k(S-H_S) - K(H_S)((S-H^{\circ}_S) - (S-H_S)) \quad (9)$$

$$-\frac{d(R_{//})}{dt} = k(S-H_S) p_{Hc} = v \quad (10)$$

p_{Hc} : pression d'hydrocarbure

Ce système a été résolu par ordinateur suivant la méthode de RUNGA-KUTTA (6), mais il n'a pas été possible d'obtenir un bon ajustement avec la courbe expérimentale.

c) Modèle C

La seule différence avec le modèle B est qu'il propose une saturation de la surface en espèces hydrogène (H_S) qui sont régénérées tant qu'il y a des espèces H_B extractibles dans le réseau.

$$(H_S) = (H^{\circ}_S) = \text{cte si } (H_B) = 0 \quad (7b)$$

La résolution de l'équation (9) conduit alors à la relation suivante :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{K(H^{\circ}_S)/k + \exp(-kt(1 + K(H_S)/k))}{1 + K(H^{\circ}_S)/k} \quad (11)$$

Quand toutes les espèces H_B extractibles sont consommées, l'approximation de l'état stationnaire conduit à l'expression :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{K(H^*_S)/k}{1 + K(H^*_S)/k} \quad (12)$$

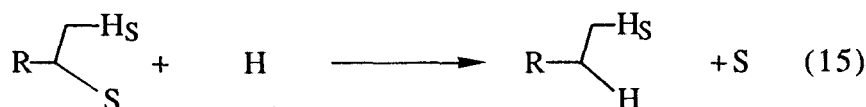
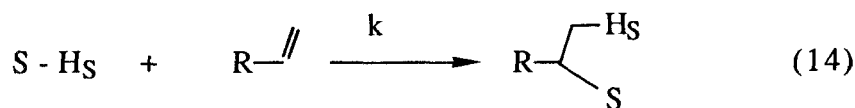
H^*_S est l'hydrogène de surface.

On obtient avec ce modèle un assez bon ajustement avec les résultats expérimentaux.

Néanmoins, l'ensemble des modèles A, B et C ne rend pas compte du phénomène de blocage des sites exposé plus haut.

II.2 - MODELE D

Ce modèle (3) proposé dans le cadre des composés intermétalliques prend en compte le phénomène de blocage des sites et est développé autour des trois réactions suivantes :



Ce modèle définit trois étapes dans la cinétique de consommation des espèces hydrogène H^* :

- une cinétique initiale qui correspond à la seule consommation des espèces hydrogène de surface H_S fixées sur les sites hydrogénants (équation (14)), présentes au départ. Elle correspond à la zone I des courbes $V^{rel}_H = f((H^*)^{rel})$.

- une cinétique de diffusion associée au phénomène de blocage des sites (zone II). Les espèces hydrogène de surface de départ étant consommées, le système est décrit par l'ensemble des réactions (13), (14) et (15).

- une troisième zone décrite par la même cinétique que précédemment apparaît sur les courbes de consommation. A ce niveau, une divergence relativement importante entre la théorie et l'expérience est observée (Fig. IV.4). Cette divergence a été attribuée à une imprécision des mesures dans cette zone où les valeurs de V^{rel}_H et $(H^*)^{rel}$ sont faibles et également à une diminution de la constante de diffusion K due à une contraction du réseau par variation des paramètres de maille au fur et à mesure que l'on pompe l'hydrogène.

III - MODELE PROPOSE

Tous les modèles cinétiques proposés jusqu'à présent ne rendent pas compte, de façon intégrale, du comportement des solides observé sous hélium ou encore sous mélange hélium-isoprène.

Le modèle D, s'il tient compte du phénomène de blocage des sites observé, n'intègre pas cependant l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent à la surface et en particulier la réactivité des espèces hydroxyles. De plus, l'écart entre la théorie et l'expérience observé dans la zone III des courbes $V^{rel}_H = f((H^*)^{rel})$ (3) est reproductible, et peut de ce fait ne pas être uniquement dû à l'imprécision des mesures dans ce domaine.

Compte tenu des conclusions du chapitre II, le modèle proposé prend essentiellement en compte :

- la migration des espèces hydrogène extractibles H^*
- le blocage des sites par les groupements hydroxyles.

De plus, une distinction est faite entre les sites hydrogénants constitués par les espèces cuivre et les sites isomérisants avides d'ions OH^- et constitués par les ions Zn^{2+} et/ou Al^{3+} .

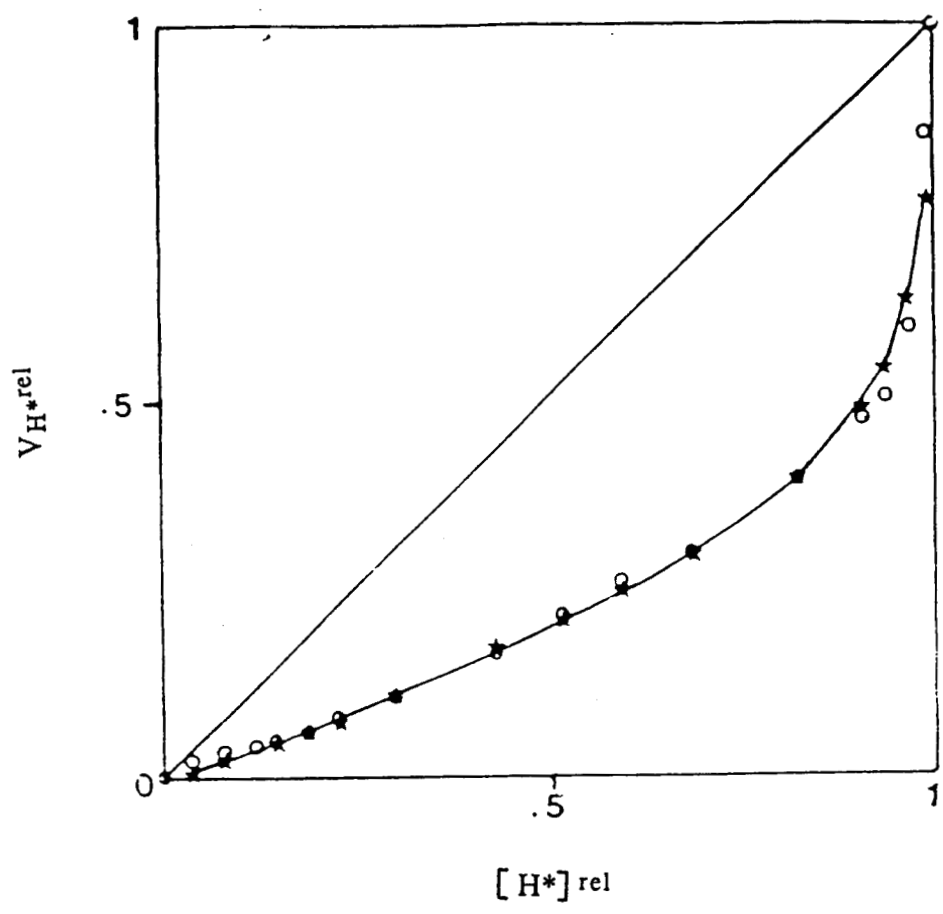


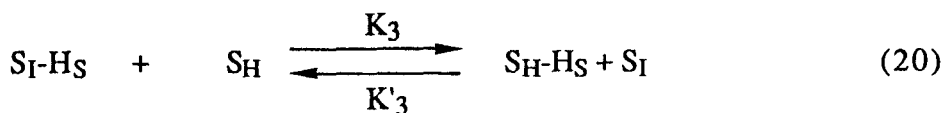
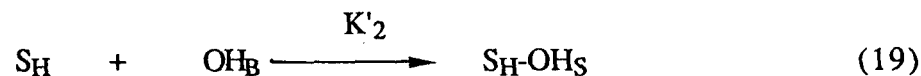
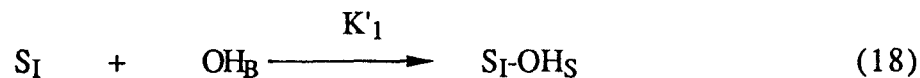
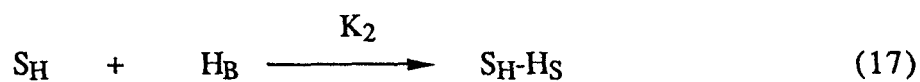
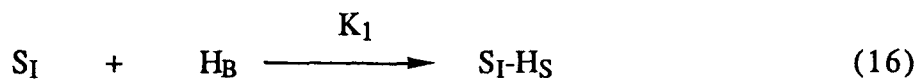
Figure IV.4

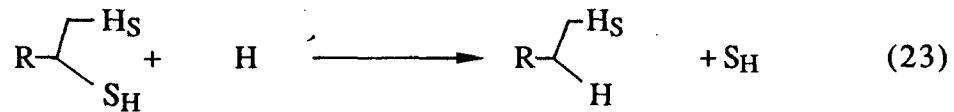
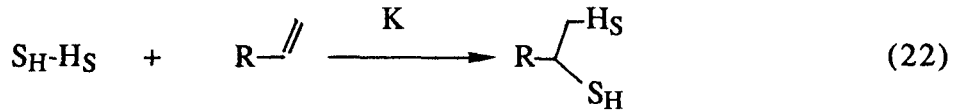
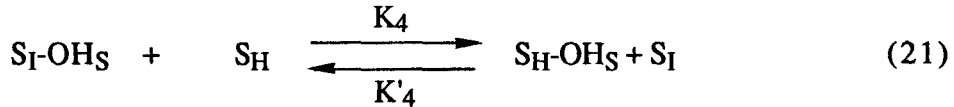
III.1 - PRESENTATION DU MODELE

NOMENCLATURE ET SIGNIFICATION DES SYMBOLES

H_B	: hydrogène du réseau
(H_B)	: concentration en H_B au temps t
OH_B	: groupement hydroxyle du réseau
(H^*)	: concentration totale en hydrogène du réseau
H	: second hydrogène réagissant avec l'isoprène
K_1, K_2	: constantes de vitesse de diffusion de H_B
K'_1, K'_2	: constantes de vitesse de diffusion de OH_B
K_3, K_4, K'_3, K'_4	: constantes de vitesse de transfert de H_S et OH_S
S_H	: site capable d'hydrogéner
S_I	: site d'attente capable de recevoir H_B ou OH_B (2ème cation)
(S_I-H_S)	: concentration en sites d'attente occupés par H_S au temps t
(S_H-H_S)	: concentration en sites hydrogénants occupés par H_S au temps t
(S_I-OH_S)	: concentration en sites d'attente bloqués au temps t
(S_H-OH_S)	: concentration en sites hydrogénants bloqués au temps t
(S^T_H)	: concentration totale en sites hydrogénants
(S^T_I)	: concentration totale en sites d'attente
(S^o_H)	: concentration totale en sites hydrogénants au temps $t = 0$
(S^o_I)	: concentration totale en sites d'attente au temps $t = 0$
t	: temps
PH_c	: pression partielle d'hydrocarbure (isoprène)

L'ensemble des réactions présentées ci-dessous récapitule toutes les possibilités de migration de l'hydrogène et des groupements hydroxyles ainsi que des réarrangements de surface de ces espèces sur les deux types de sites S_H et S_I .



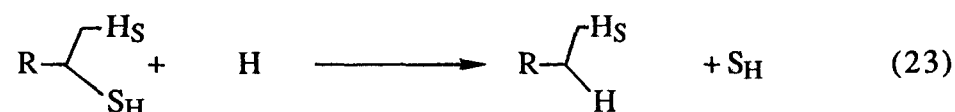
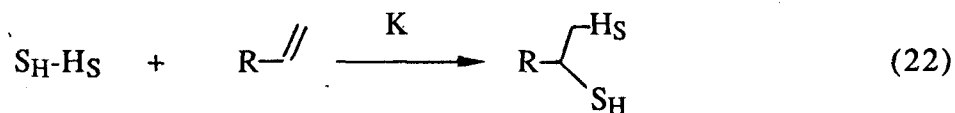
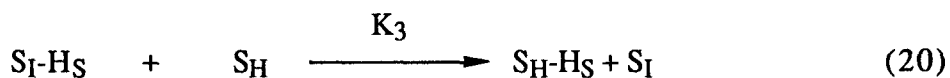
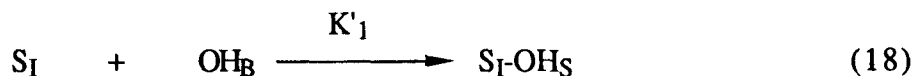
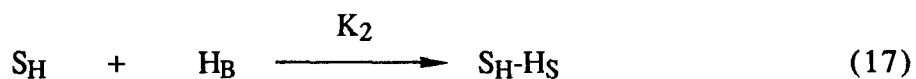


III.2 - SIMPLIFICATION DU MODELE

Il est connu que dans la phase ZnO et/ou Al₂O₃ le cation Zn²⁺ et/ou Al³⁺ présente une plus grande avidité pour les groupements OH⁻ que le cation hydrogénéant (Cu⁺). On peut donc s'attendre à ce que les groupements hydroxyles occupent préférentiellement les insaturations de coordination des sites d'attente (S_I) et que la concentration en S_H-OH_S devienne relativement faible. Par conséquent, les réactions (19) et (21) entrent peu en ligne de compte.

Par ailleurs, la réaction (22) étant rapide, les espèces S_H-H_S sont consommées au fur et à mesure de leur formation, et leur concentration est à tout instant quasi-nulle. La réaction (20) est alors fortement déplacée vers la droite.

Le système d'équations réactionnelles se résume à :



Ces ensembles réactionnels rendent bien compte :

- de la diffusion dans la zone II puisque la concentration en espèces S_H-H_S est quasi-nulle à tout instant de la consommation par l'isoprène. Si on coupe le flux d'hydrocarbure (Fig. II), la réaction (22) ne se fait plus et (S_H-H_S) augmente (réactions (17), (20)).

- du blocage : qui se fait au niveau des sites d'attente (S_I) par la réaction (18) en compétition avec la réaction (16). Ainsi la concentration en S_I capables de recevoir H_B diminue et provoque la diminution de (S_I-H_S) . La réaction de transfert (20) est alors limitée et la concentration (S_H-H_S) diminue.

IV - MODELISATION DE LA CINETIQUE

IV.1 - CINETIQUE INITIALE

En début de réaction, on suppose que la surface est saturée en espèces hydrogène. Ainsi l'étape limitante est la consommation de ces espèces hydrogène de surface (réaction (22)) et la vitesse d'hydrogénation est donnée par :

$$v = - \frac{d(S_H - H_S)}{dt} = k PHc^n (S_H - H_S) \quad (24)$$

Du fait qu'on a toujours travaillé avec une pression partielle d'hydrocarbure identique, PHc^n peut être intégré dans la constante de vitesse de la réaction et l'expression (24) devient :

$$v = - \frac{d(S_H - H_S)}{dt} = k' (S_H - H_S) \text{ avec } k' = k PHc^n$$

Par intégration de cette expression, on obtient :

$$\ln v/v_0 = - k't \quad (25)$$

Si on porte la variation de $\ln v$ en fonction du temps t (Fig. IV.5) pour les premiers instants de la manipulation et pour différents temps d'attente sous hélium, on trouve des droites de même pente. Ces droites correspondent à la première zone des courbes $v^{rel}_H = f((H^*)^{rel})$. Ces résultats confirment l'hypothèse de la seule consommation des espèces hydrogène de surface H_S pendant les premières minutes de la réaction. Par ailleurs, ils montrent que seules les espèces hydrogène de surface participent à la réaction d'hydrogénation.

Lorsque le temps de purge est prolongé, la quantité d'espèces hydrogène extractibles diminue et le phénomène de diffusion (point E) (Fig. IV.5) apparaît pour des temps inférieurs. Ceci est lié à la diminution de la quantité d'espèces

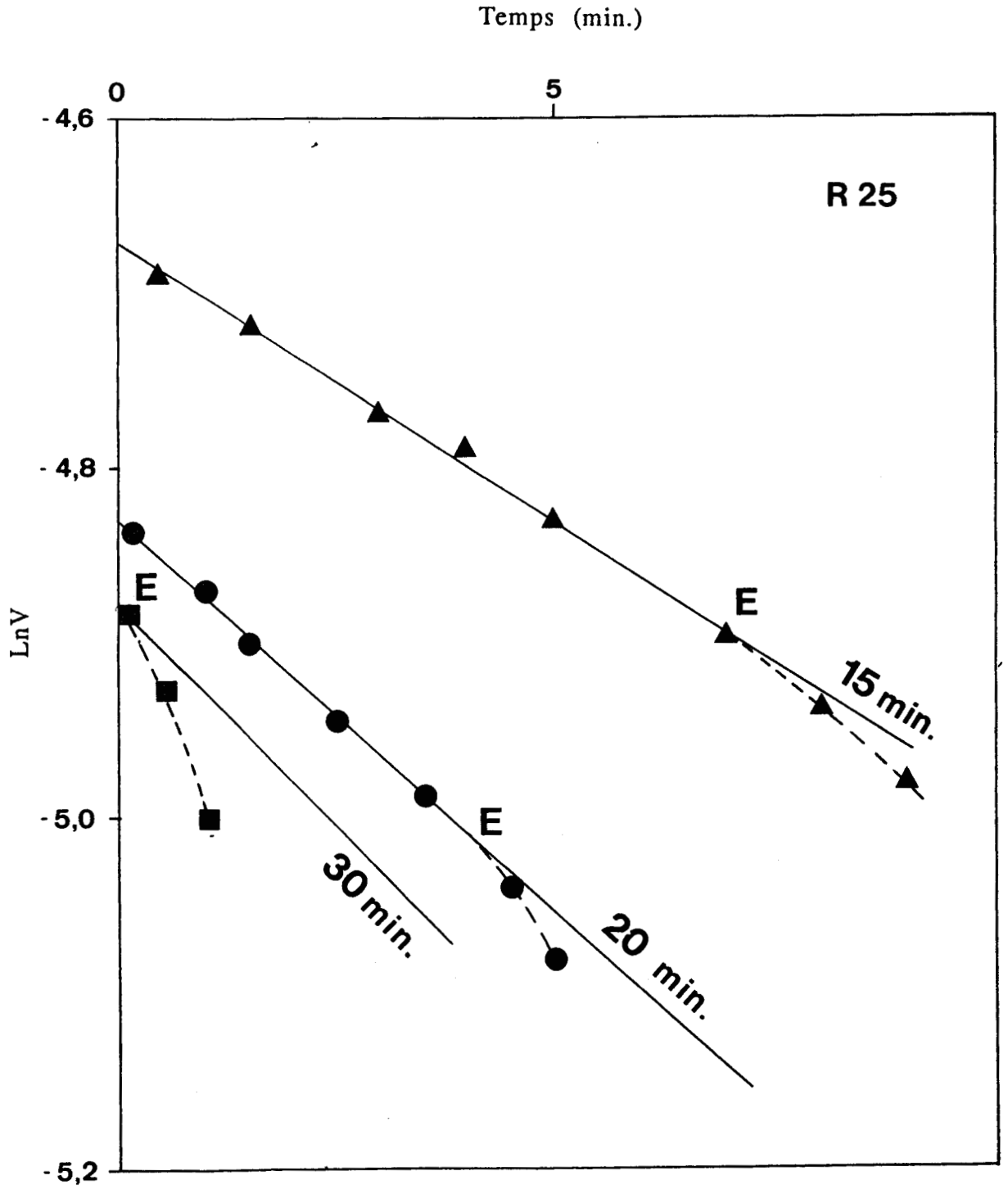


Figure IV.5

Variation de $\text{Ln}V$ en fonction du temps
pour différents temps de purge

hydrogène de surface sous hélium. Or on a montré que dans ces conditions, ces espèces ne se perdent pas dans la phase gaz. Ainsi seule leur migration vers l'intérieur du réseau, simultanée au blocage des sites de surface (réaction (18) et (19)), expliquerait ces résultats.

Nous avons par ailleurs tracé la courbe relativement au déplacement du point E (moment d'apparition du phénomène de diffusion) en fonction du temps d'attente sous hélium. On obtient alors des droites (Fig. IV.6) dont on peut déduire par extrapolation le temps d'attente sous hélium nécessaire pour faire apparaître ce phénomène dès l'injection de l'hydrocarbure.

Ce temps varie légèrement d'un catalyseur à l'autre et est compris entre 30 et 34 minutes. Ces résultats justifient le choix des 30 minutes de purge pour les mesures de quantités totales d'hydrogène Q_{H^*} (Chap. II).

Ce point E est important puisqu'il va nous permettre de définir le mode opératoire (voir temps de purge sous hélium) adopté dans la détermination des aires métalliques.

IV.2 - CINÉTIQUE DE DIFFUSION ET DE BLOCAGE DES SITES

Après consommation des espèces hydrogène de surface dans les premières minutes, on atteint l'état stationnaire. On peut alors considérer que la vitesse de formation des entités S_H-H_S est égale à leur vitesse de disparition. En d'autres termes, on peut écrire :

$$v_{17} + v_{20} = v_{22} = v$$

$$\text{soit } v = v_{22} = K_2(S_H)(H_B) + K_3(S_H)(S_I-H_S)$$

$$\text{d'où l'on tire } (S_H) = v \frac{1}{K_2(H_B) + K_3(S_I-H_S)}$$

$$\text{Or, puisque } PH_c = \text{cte} \quad v = v_{22} = k PH_c^n (S_H-H_S) = k'(S_H-H_S)$$

$$\text{soit } (S_H-H_S) = \frac{v}{k'}$$

Le nombre total de sites (capables d'hydrogéner ou de recevoir l'espèce hydrogène) à l'instant t est donné par :

$$(S^T) = (S^T_H) + (S^T_I) = (S_H) + (S_H-H_S) + (S_I) + (S_I-H_S)$$

$$(S^T) = v \left[\frac{1}{K_2(H_B) + K_3(S_I-H_S)} + \frac{1}{k'} \right] + (S_I) + (S_I-H_S) \quad (25)$$

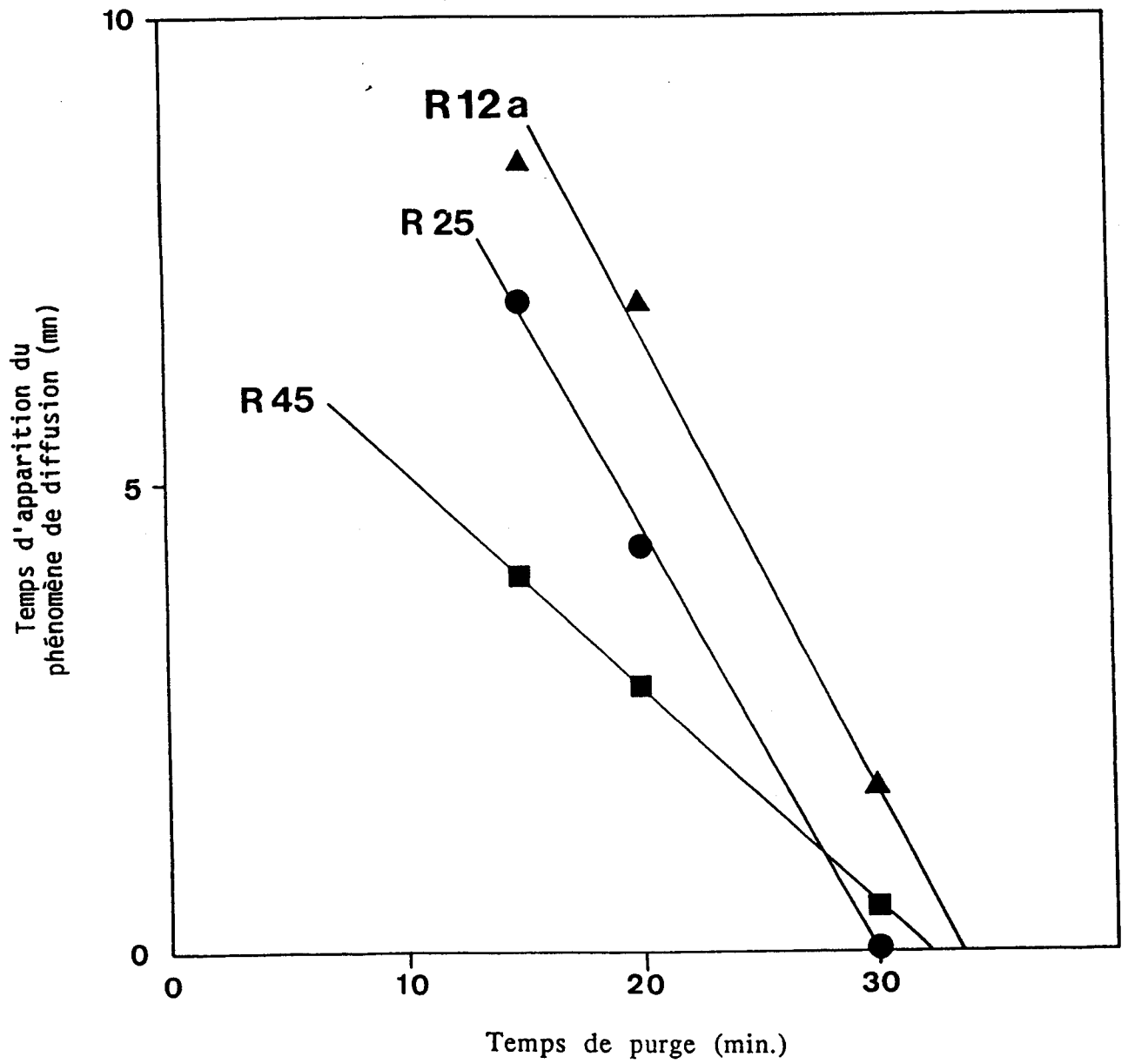


Figure IV.6

On peut à ce stade du développement utiliser les résultats obtenus par des mesures de potentiel de surface qui ont servi à établir le modèle D à savoir que la loi de variation de ce potentiel avec le temps est logarithmique, et est donnée par l'expression (3,4)

$$V = ALnt + cte \quad \text{avec } V : \text{potentiel de surface}$$

$$A : \text{constante}$$

Sachant que les variations du potentiel de surface sont proportionnelles à la concentration en dipôles superficiels suivant la relation :

$$\Delta V = \frac{N\mu}{\epsilon} \quad \text{où}$$

$$N : \text{nombre de dipôles/m}^2$$

$$\mu : \text{moment dipolaire}$$

$$\epsilon : \text{constante diélectrique dans la couche dipolaire}$$

Si la variation du potentiel est due à la variation du nombre de sites superficiels, le nombre de sites va évoluer en fonction du temps :

$$(S^T_H) = (S^{\circ}_H) - \alpha_H Lnt \quad \text{et} \quad (S^T_I) = (S^{\circ}_I) - \alpha_I Lnt$$

On peut alors écrire que

$$(S^T) = (S^T_H) + (S^T_I) = (S^{\circ}_H) - \alpha_H Lnt + (S^{\circ}_I) - \alpha_I Lnt$$

puisque la surface devient plus négative.

L'équation (25) devient :

$$(S^{\circ}_H) + (S^{\circ}_I) - (\alpha_H + \alpha_I)Lnt = v \left[\frac{1}{K_2(H_B) + K_3(S_I-H_S)} + \frac{1}{k'} \right] + (S_I) + (S_I-H_S)$$

Or $(S_I) + (S_I-H_S) = (S^T_I) = (S^{\circ}_I) - \alpha_I Lnt$

donc $(S^{\circ}_H) - \alpha_H Lnt = v \left[\frac{1}{K_2(H_B) + K_3(S_I-H_S)} + \frac{1}{k'} \right]$

A l'instant $t = 0$ $v = v_0 = k'(S^{\circ}_H)$ donc $(S^{\circ}_H) = \frac{v_0}{k'}$

Ceci conduit à l'expression :

$$\frac{v}{v_0} = \frac{1 - \frac{\alpha_H}{(S^{\circ}_H)} Lnt}{1 + \frac{k'}{K_2(H_B) + K_3(S_I-H_S)}} = v^{rel}_H \quad (26)$$

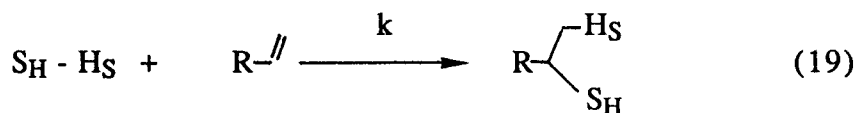
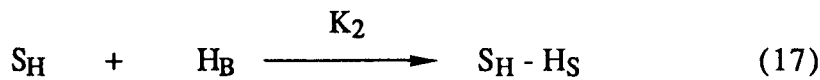
Cette expression est différente mais proche de celle développée autour du modèle D évoqué précédemment (paragraphe II.3). En effet, le modèle D considère le phénomène de blocage dans sa globalité et l'expression de la vitesse relative est donnée par :

$$\frac{v}{v_0} = v^{rel} = \frac{1 + \frac{\alpha}{(S^{\circ}_H)} Lnt}{1 + \frac{k' PHc}{K(H_B)}} \quad (27)$$

Notre expression est toutefois plus complète que cette dernière (27) puisqu'elle intègre également la concentration relative aux espèces hydrogène de surface localisées sur les sites isomérisants. Il faut en effet savoir que la présence de ces espèces hydrogène de surface est nécessaire pour effectuer des réactions d'isomérisation d'hydrocarbures saturés. Ce fait expérimental a été mis en évidence sur les systèmes Cu-Cr-O par L. JALOWIECKI (1,2).

IV.3 - CINETIQUE DE DIFFUSION SECONDAIRE

Dans la zone III de la figure IV.3, l'allure des courbes $v^{rel} = f(H^*)^{rel}$ qui tendent vers l'horizontale nous laisse supposer que si le phénomène de blocage existe encore, il est insignifiant et ne concerne que les sites hydrogénants. Il apparaît donc que l'ensemble des sites d'attente est bloqué. La série d'équations réactionnelles se résume à :



Seule la diffusion des espèces hydrogène directement vers les sites hydrogénants est observée. La quasi constance de v^{rel} , alors que la quantité d'espèces hydrogène du réseau H_B diminue, justifie l'hypothèse d'une saturation des sites S_H de surface par les espèces H_S avec régénération tant que H_B existe : $(H_S) = (H^{\circ}_S) = cte$. On retrouve alors le modèle C discuté plus haut et dont les équations de vitesse sont données par :

$$\frac{v}{v_0} = v^{rel} = \frac{K_2(H^{\circ}_S)/k' + \exp(-k't(1 + K_2(H^{\circ}_S)/k'))}{1 + K_2(H^{\circ}_S)/k'} \quad \text{quand } (H_B) = 0 \quad (11)$$



$$\frac{v}{v_0} = v^{rel} = \frac{K_2(H^*)/k'}{1 + K_2(H^*)/k'} \quad \text{quand } (H_B) = 0 \quad (12)$$

IV.4 - HYDROGENE DE SURFACE

Le modèle C explique bien l'évolution de la vitesse relative v^{rel} en fonction de la quantité relative d'espèces hydrogène $(H^*)^{rel}$, dans la zone III des courbes expérimentales.

Il apparaît suivant ce modèle que l'épuisement des espèces hydrogène du réseau H_B conduit à un changement de régime dans la cinétique d'extraction et l'expression de la vitesse d'hydrogénation se trouve modifiée. Ce changement de régime cinétique se traduit sur les courbes expérimentales par un point d'inflexion.

A ce stade de la consommation, on peut considérer que la quantité d'espèces hydrogène extractibles du réseau (H_B) est nulle. Les sites hydrogénants étant toutefois saturés, on peut poser que :

$$(H^*) = (H_S)$$

Ainsi en considérant ce point d'inflexion, il est possible d'accéder à la quantité d'hydrogène de surface. Les valeurs alors déterminées pour les différents systèmes étudiés sont reportées dans le tableau IV.1.

Echantillon	R12a	R12b	R67	R45	R40	R25	CuO	ZnO
Q_{H^*} 10 ³ mole H*/g.oxyd.	9,04	7,41	5,43	5,54	5,94	4,72	0,05	0,00
H_S 10 ³ mole H*/g.oxyd.	0,77	0,59	0,50	0,50	0,53	0,33	0,00	0,00
H_B 10 ³ mole H*/g.oxyd.	8,27	6,82	4,93	5,04	5,41	4,39	0,05	0,00

Tableau IV.1

Quantités d'espèces hydrogène de surface H_S

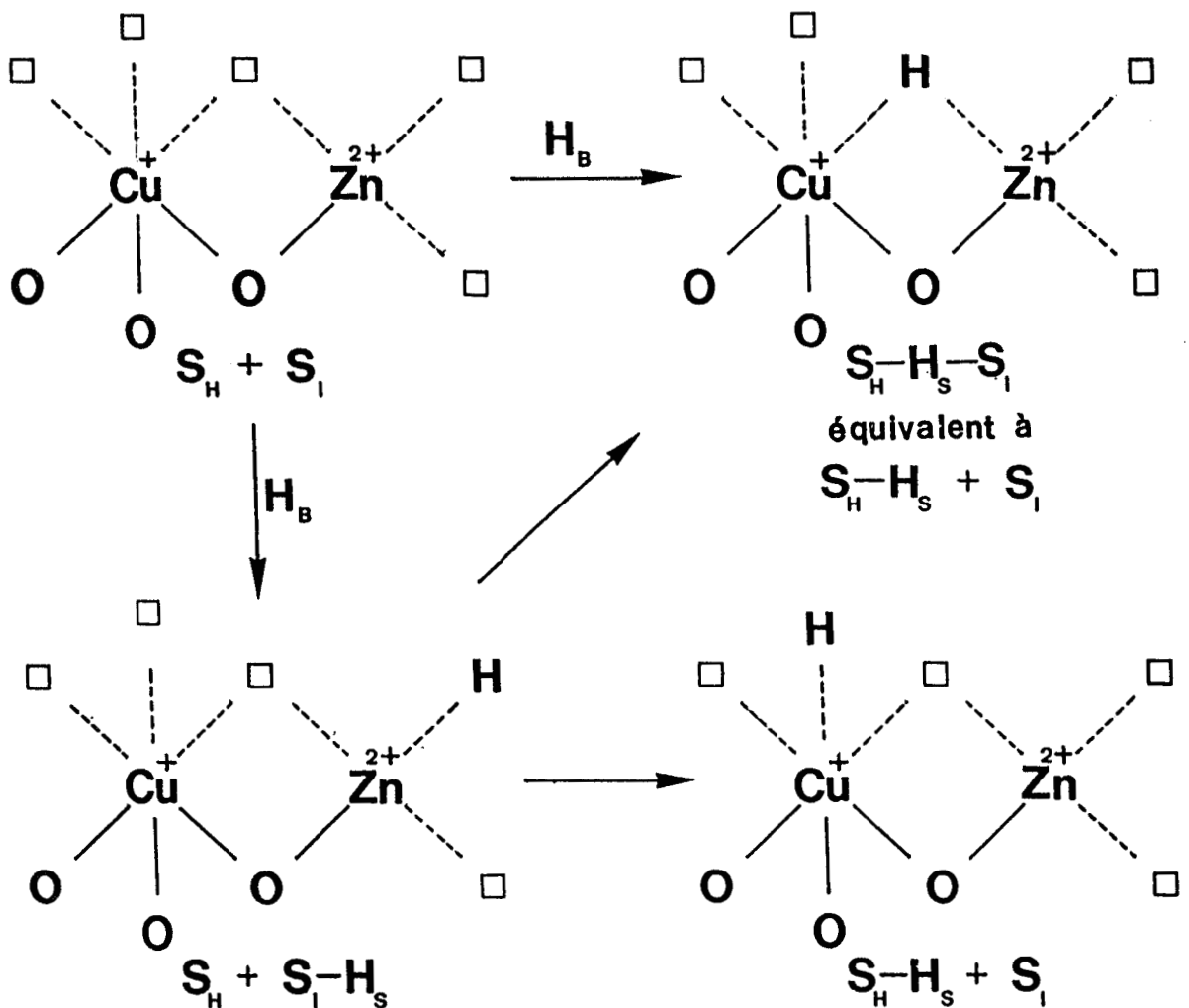
Il apparaît sur ce tableau que si on retire de la quantité totale d'espèces hydrogène extractibles Q_{H^*} , la quantité d'espèces hydrogène de surface H_S , il reste une quantité d'espèces localisées dans la masse du solide (H_B). Cette quantité d'espèces dites du réseau est trop élevée pour être uniquement reliée aux espèces cuivre localisées à l'intérieur du solide et montre une fois encore l'importance du support oxyde dans le stockage de l'hydrogène.

L'ensemble de ces résultats n'est pas particulier aux systèmes Cu-Zn-Al-O, ils ont en effet été signalés dans le cas des systèmes Cu-Cr-O, Cu-Al-O et Zn-Al-O (1,2,5).

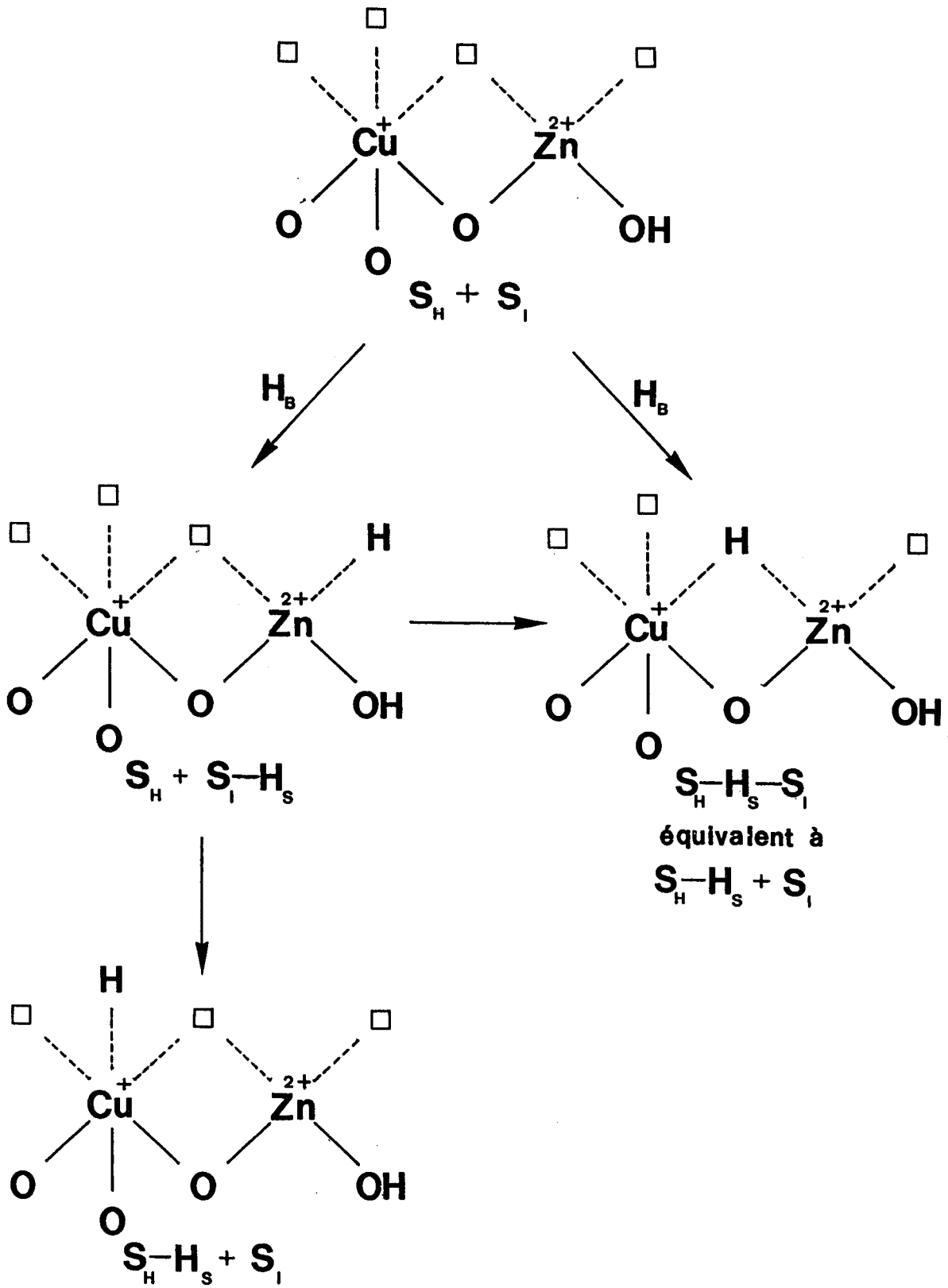
V - RELATION ENTRE MODELES DE SITES ET DESIGNATION

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'établir des exemples de correspondances possibles entre le symbolisme utilisé dans ce chapitre et les modèles de sites actifs définis dans le chapitre précédent.

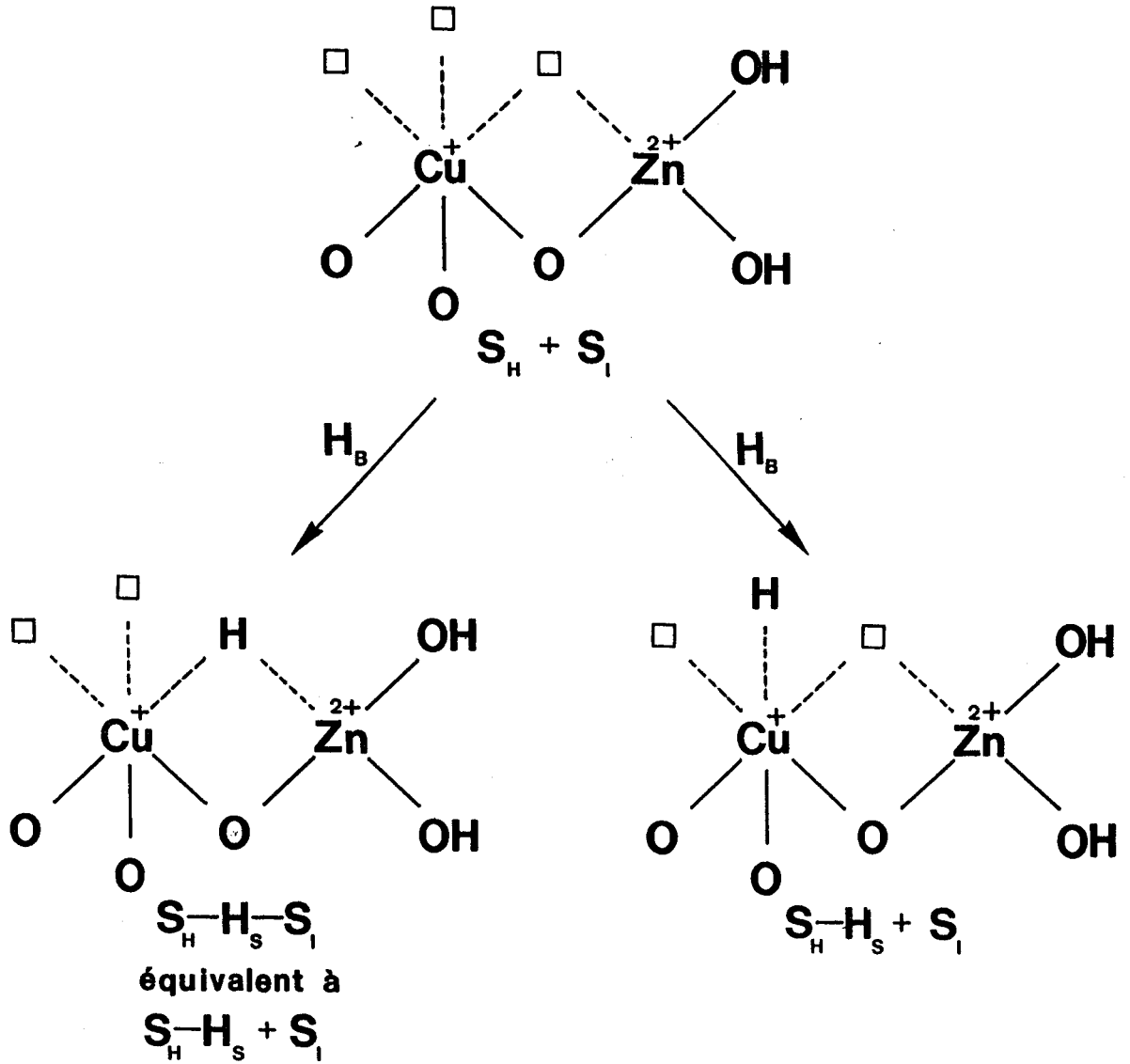
a) Site actif $^3M + ^3M'$



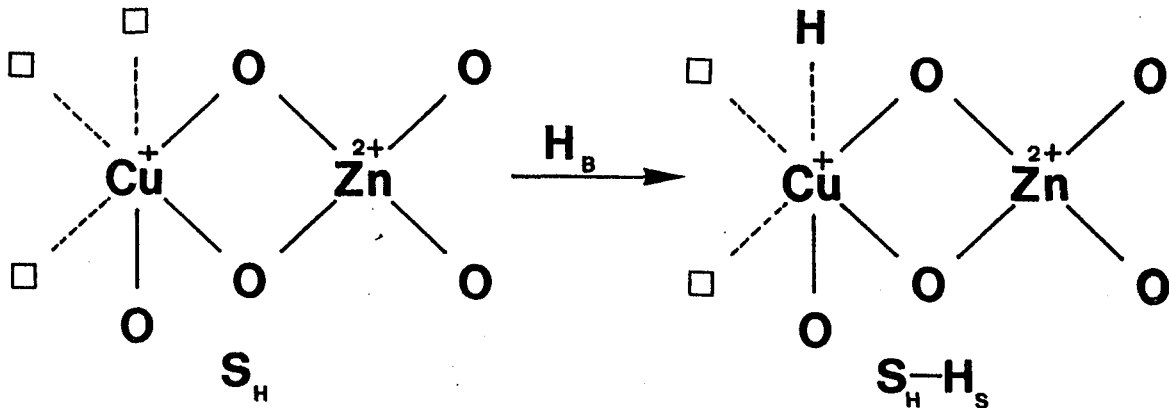
b) Site actif $3M + 2M'$



c) Site actif $^3M + ^1M'$



d) Site actif $3M + 0M'$



VI - CONCLUSION

L'ensemble des propriétés du réservoir d'hydrogène associé au phénomène de blocage des sites par migration d'espèces hydroxyles vers la surface du solide nous a permis de définir un modèle cinétique d'extraction des espèces hydrogène. Ce modèle définit trois parties dont chacune correspond à une cinétique particulière d'extraction. On note alors :

- une cinétique dite initiale qui traduit l'unique consommation des espèces hydrogène de surface dans les premières minutes du dosage.

- une cinétique de diffusion et de blocage des sites qui suppose deux types de sites :

- * des sites dits d'attente (localisés sur le cation secondaire) vers lesquels diffuse l'hydrogène du réseau. Le phénomène de blocage observé n'affectera que ces sites (vraisemblablement les sites isomérisants)

- * des sites dits d'hydrogénation (Cu^+) vers lesquels se fera un transfert d'espèces hydrogène provenant des sites d'attente.

- une cinétique de diffusion secondaire qui suppose, une fois tous les sites d'attente bloqués, une diffusion directe des espèces hydrogène du réseau vers les sites hydrogénants.

Cette dernière cinétique nous permet de déterminer la quantité d'espèces hydrogène de surface dont l'intérêt sera discuté plus loin (Chap. V et VI).

De plus l'étude de la cinétique initiale pour différents temps d'attente sous hélium nous a conduit à définir qu'un temps de 30 à 34 minutes après la réduction est nécessaire pour faire apparaître le phénomène de diffusion. L'importance de ce temps est qu'il nous permet de justifier toutes les mesures de Q_H^* après 30 minutes d'attente sous hélium. Ce temps nous permettra également de définir les conditions de purge dans la mesure des aires métalliques (Chap. V).

Enfin, nous avons pu établir une relation entre les modèles de sites définis dans le chapitre précédent et la désignation des sites utilisée dans ce chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16, 1 (1985).
- (2) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
J. Catal., 107, 375 (1987).
- (3) M. PINABIAU, Thèse de l'Université de Lille I (1987).
- (4) Y. BARBAUX, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1978).
- (5) G. WROBEL, L. JALOWIECKI, F. BALI, A. BETTAHAR, J.P. BONNELLE
New J. Chem., 11, 715 (1987).
- (6) S. GILL
Proc. Cambridge Philos. Soc., 47, 96 (1951).

CHAPITRE V

AIRES METALLIQUES

I - INTRODUCTION

L'aire métallique est une donnée importante pour l'identification de la phase active. Différentes méthodes de détermination, utilisant des molécules sondes, ont été développées et appliquées à son évaluation dans les catalyseurs supportés ou non.

Parmi ces méthodes, la chimisorption de phases gaz (CO , H_2 , O_2) et la décomposition de N_2O ont été largement utilisées.

Les différents auteurs ont souligné la difficulté à proposer une méthode standard de mesure de l'aire métallique. Le cas idéal exigerait que l'adsorbat forme une monocouche de molécules chimisorbées, et qu'une relation simple de stoechiométrie existe entre le nombre de molécules chimisorbées et le nombre d'atomes de surface.

II - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

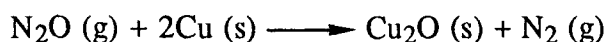
Dans le but de déterminer l'aire de la partie cristallites de cuivre de surface dans les catalyseurs de synthèse du méthanol (Cu-Zn-O et Cu-Zn-Al-O), deux méthodes ont été principalement envisagées dans ce travail. Il s'agira :

- de l'adsorption de l'oxygène résultant de la décomposition de N_2O
- de la chimisorption dissociative de O_2 pur à basse température.

Une mise au point bibliographique s'avère nécessaire, et les résultats tirés de la littérature peuvent se résumer comme suit.

II.1 - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE PAR DECOMPOSITION DE N₂O

Cette méthode de détermination de l'aire métallique des catalyseurs a été décrite par bon nombre d'auteurs (7,8,9,10,11), et le principe est basé sur la réaction de surface.



où : s : espèces de surface
g : moles de gaz

Cette stoechiométrie de la réaction a été prouvée par spectroscopie U.P.S. par NARITA et coll. (16) sur les systèmes Cu/SiO₂ pour les températures allant jusqu'à 373 K.

L'un des inconvénients de la méthode réside dans le fait que la décomposition de N₂O sur le cuivre est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur (7). De ce fait, il apparaît à SCHOLTEN et KONVALINKA (8) qu'une éventuelle oxydation globale peut induire des erreurs significatives à température élevée.

De plus, ces mêmes auteurs ont montré que la cinétique de décomposition de N₂O est différente suivant qu'on a affaire à de petits ou de larges cristallites de cuivre, de sorte que la validité de la méthode dépend fortement de la procédure expérimentale.

Les différentes techniques mises en oeuvre sont effectuées dans un domaine de température allant de 273 à 413 K. On retiendra principalement :

- la méthode microcatharométrique et spectrométrique de masse (8) : SCHOLTEN et KONVALINKA définissent alors le recouvrement θ tel que $\theta = 1$ corresponde à la stoechiométrie de surface $\text{Cu}_s/\text{O}_{\text{ads}} = 2$. Des études en fonction de la température montrent que la monocouche est obtenue pour une température de 363 K. Cette valeur $\theta = 1$ a été par ailleurs confirmée par NARITA et coll. (16) pour des températures allant de 343 à 373 K.

- la méthode volumétrique : dans laquelle la détermination de l'aire métallique est basée sur la mesure de la pression d'azote après piégeage de N₂O en excès (11,7b,19).

DELL et coll. (7b) à partir de cette méthode, ont montré qu'après décomposition de N₂O à 293 K, le taux de recouvrement θ , est de 20 à 25% de la monocouche. Dans une expérience récente, OSINGA (11) a mentionné par contre

que θ est égal à 0,35 pour des températures allant jusqu'à 333 K, et qu'à 293 K cette méthode n'est pas adéquate.

- Les méthodes chromatographiques : frontale (20) ou pulsé (9,11,17) : la différence entre ces deux méthodes réside dans la technique d'introduction de N_2O . En effet, la méthode chromatographique frontale n'utilise pas de pulses de N_2O dans un flux d'hélium qui passe à travers le catalyseur. Les échantillons sont exposés à un mélange de N_2O dilué dans l'hélium à 333 K. Cette dernière méthode est bien adaptée pour faire des mesures "in situ" d'aires métalliques. De plus dans cette méthode chromatographique frontale, une nouvelle réduction à 513 K sous CO donne également, à partir de la quantité de CO_2 formé, la quantité d'oxygène préalablement chimisorbé lors de la décomposition de N_2O .

Ces différentes méthodes donnent accès à la quantité de N_2O consommé et de N_2 formé.

DVORAK et PASEK (9) ont toutefois montré, au cours de la mesure, l'existence d'une variation de la pression et de la concentration de N_2 dans la phase gaz qu'ils ont attribué à une occlusion ou à une adsorption de l'azote.

Ces auteurs ont également souligné dans le cas de CuO , que la température, si elle est comprise entre 293 et 333 K, n'a aucun effet sur le taux de recouvrement θ qui est égal à 0,35. Par contre à partir de 353 K les surfaces des pics individuels (pulses) augmentent considérablement et le volume de N_2O décomposé est approximativement 100% supérieur à celui nécessaire pour un recouvrement $\theta = 0,35$.

Ces résultats sont en contradiction avec les valeurs expérimentales de OSINGA et coll. (11) qui reportent que ce recouvrement ($\theta = 0,35$) peut être obtenu sur le cuivre pur jusqu'à la température de 393 K et sur les catalyseurs supportés jusqu'à la température de 373 K.

Dans l'ensemble, il existe entre les différentes publications des désaccords importants dans la quantité de N_2O décomposé par mètre carré de cuivre et l'aire couverte par un seul site cuivre. Ceci prouve la complexité des phénomènes qui est à relier pour une bonne part à la nature des phases ou supports accompagnant le cuivre métallique comme l'a souligné récemment SCHOLTEN(21).

Par ailleurs, EVANS et coll. (10), reprenant les techniques chromatographiques pulsées et à partir du taux de recouvrement défini par SCHOLTEN (8) ont attribué les surestimations des aires métalliques obtenues sur les catalyseurs contenant des oxydes de Cr, Zn et Al, à l'oxydation du réseau par N_2O .

II.2 - ADSORPTION D'OXYGENE PUR A BASSE TEMPERATURE

L'adsorption de l'oxygène pur sur le cuivre a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études dont celle de KINGTON et HOLMES (3) qui ont mis en évidence par

des cycles d'hystérésis adsorption-désorption à faible pression et à 78 K, l'existence de deux types d'adsorption de l'oxygène.

VASILEVICH et coll. (2), suite à une étude en fonction de la température, ont défini un domaine (123-137 K) dans lequel seule la chimisorption intervient. Au delà, une oxydation partielle du cuivre se produit. La méthode a été appliquée à des catalyseurs Cu-Zn-Cr et/ou Al-O

PARRIS et KLIER (1) ont approuvé ce choix sur la température puisqu'à 78 K l'adsorption de l'oxygène en multicouches se produit et il ne restera plus qu'à déterminer la quantité d'oxygène physisorbé. PARRIS a également montré qu'à 78 K, la méthode des isothermes donnait de bons résultats en matière de stoechiométrie de surface.

Partant du rayon ionique de O^{2-} (0,28 nm) et de l'épaisseur limite de la couche d'oxyde formé à 77 K (0,4 nm) (4,5) ces auteurs ont déduit la stoechiométrie de surface obtenue par chimisorption irréversible de l'oxygène à basse température. Cette stoechiométrie de surface $Cu/O = 2$ a été également rapportée dans la littérature par d'autres auteurs (3,6).

Ils ont par ailleurs montré dans des études comparatives d'isothermes d'adsorption, sur les solides Cu et ZnO purs, que la chimisorption de l'oxygène en monocouche sur le cuivre est complète.

II.3 - METHODE GRAVIMETRIQUE MISE AU POINT AU LABORATOIRE

A la différence des méthodes exposées plus haut, celle-ci consiste à mesurer les variations de masse d'oxygène adsorbé sous flux de O_2 dilué dans l'hélium à des températures comprises entre 137 et 153 K.

L'originalité de la méthode réside dans la prise en compte de l'hydrogène très réactif contenu dans les solides et en particulier de l'hydrogène de surface.

Elle a été utilisée avec succès dans le cas des catalyseurs type "chromite de cuivre" (22) et pour les deux échantillons Cu-Zn (30-70 et 70-30) (13) (Tab. V.1).

On retrouve en effet à partir de ce calcul et pour l'ensemble des solides, des dimensions de particules voisines de celles déterminées par ailleurs par microscopie électronique.

Ce sera donc cette dernière méthode qui sera adoptée pour l'évaluation des aires métalliques de nos systèmes. Néanmoins, la méthode de décomposition de N_2O sera testée et discutée dans la suite de ce travail.

Catalyseurs	sans contribution de l'hydrogène de surface		avec contribution de l'hydrogène de surface		Résultats de KLIER et col (14)			
	S_{Cu} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	\bar{d}_1 (nm)	S_{Cu} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	\bar{d}_2 (nm)	composition	S_{Cu} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	\bar{d}_{exp} (a) (nm)	\bar{d} (b) (nm)
Cu/Zn 30/70	21,8	4,1	6,1	14,5	30/70	16,0	6,0	5,5
Cu/Zn 70/30	6,6	32,0	1,5	137,0	67/33	3,9	100-150	89,0

$\bar{d}_1, \bar{d}_2, \bar{d}_{exp}, \bar{d}$: tailles moyennes des particules

S_{Cu} : aire métallique

(a) par microscopie électronique (14)

(b) par mesure d'adsorption de l'oxygène (1)

Tableau V.1

Aires métalliques et tailles moyennes des particules

III - DETERMINATION DES AIRES METALLIQUES

De manière à comparer les résultats d'aires métalliques obtenus par différentes méthodes, et notamment par décomposition de N_2O par chromatographie pulsée effectuée à l'IFP, les conditions de traitement des échantillons ont été choisies les plus similaires possibles ; à savoir :

- . réduction à 553 K sous hydrogène
- . purge sous hélium.

III.1 - DECOMPOSITION DE N_2O

a) Mode opératoire

Le protocole expérimental adopté dans ce cas est schématisé comme suit :

T (K) dans
le réacteur

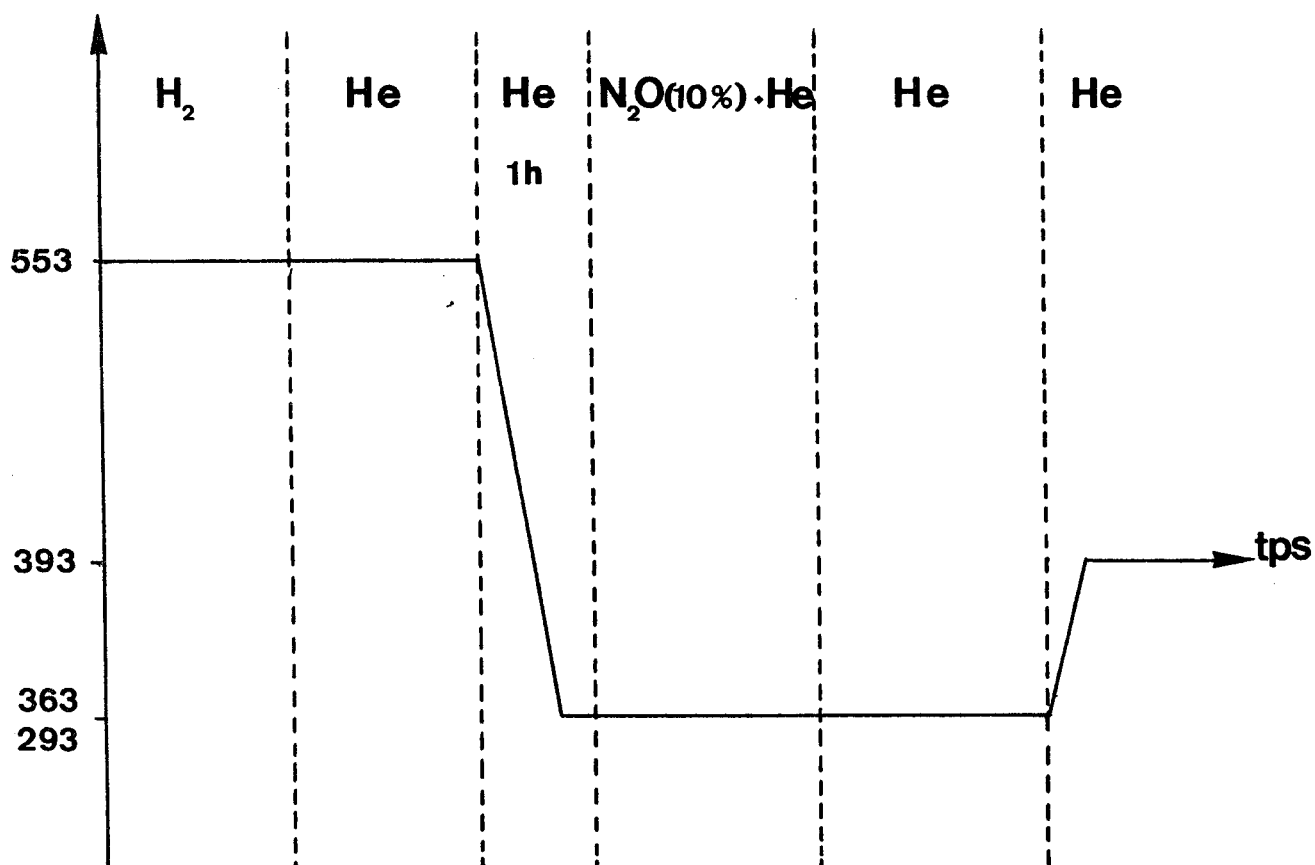


Schéma V.1

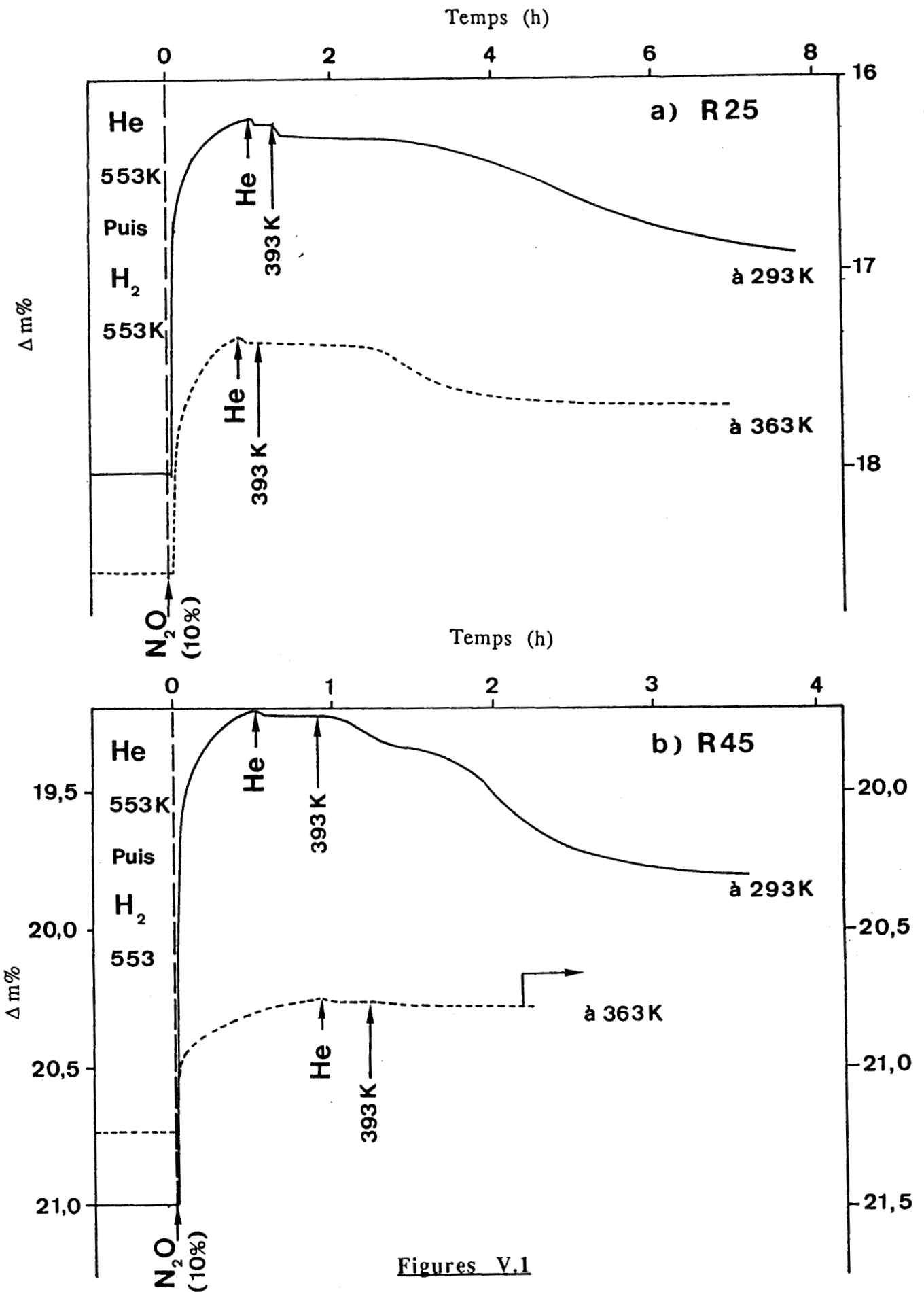
La chimisorption de l'oxygène à partir de la décomposition de N_2O est suivie d'une déshydratation à 393 K, afin d'éliminer les groupements hydroxyles formés par oxydation des espèces hydrogène localisées sur les sites hydrogénants.

b) Résultats

Les résultats obtenus pour deux échantillons différents sont reportés sur les figures V.1.

Les courbes de variation de la masse en fonction du temps sont complexes. La prise de poids sous N_2O varie avec la température. Si on essaie de déshydrater les solides sous hélium à 393 K pour tenir compte de la formation d'eau éventuelle lors de la chimisorption de l'oxygène, les solides se comportent différemment suivant la température de décomposition de N_2O .

On ne peut de ce fait définir un état fiable permettant d'accéder à une mesure d'aire métallique correcte. Ceci s'explique par la complexité des réactions mises en jeu.



Figures V.1

Décomposition de N₂O

III.2 - CHIMISORPTION DE L'OXYGENE A BASSE TEMPERATURE

a) Mode opératoire

Il est décrit par le schéma suivant :

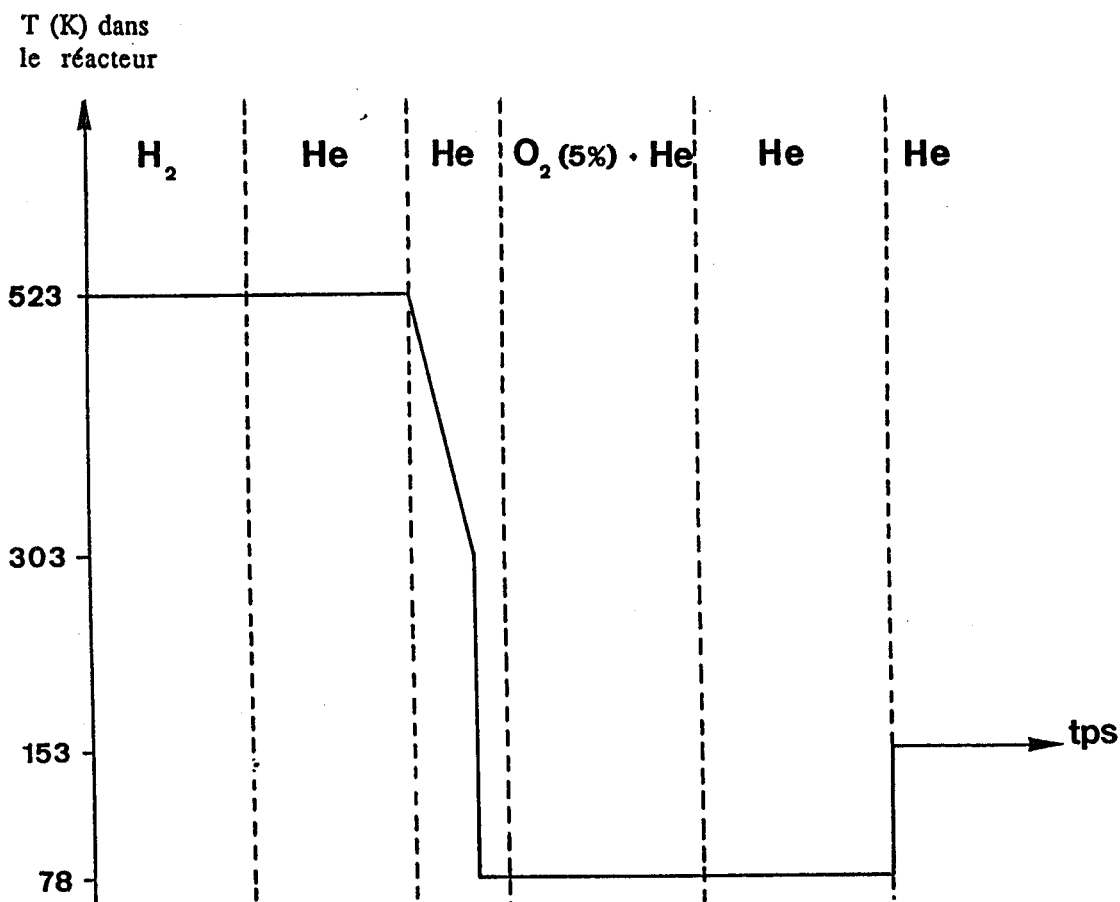


Schéma V.2

Protocole expérimental de mesure des aires métalliques

Après réduction à 553 K sous hydrogène, puis purge à la même température sous hélium pour des temps compris entre 14 et 16 h, les échantillons sont portés à la température de l'azote liquide (78 K) (niveau 0 correspondant à une masse de catalyseur m_0). Un flux d'oxygène à 5% dans l'hélium est alors admis dans le réacteur, jusqu'à l'obtention d'un palier dans la prise de masse (niveau 1 de masse m_1).

Durant cette opération se produisent à la surface de l'échantillon deux phénomènes : une chimisorption et une physisorption de l'oxygène.

Après ce premier palier, on passe sous atmosphère d'hélium et une désorption de l'oxygène physisorbé est amorcée. Elle est achevée en ramenant les catalyseurs à la température de 153 K. Le nouveau palier obtenu (niveau 2

correspondant à une masse de catalyseur m_2) est à ce stade parfaitement défini et correspond uniquement à la chimisorption (Fig. V.2).

Les températures de travail ici requises sont telles que les phénomènes d'oxydation de la masse sont minimisés voire inexistantes (2).

b) Justification de l'intervention des espèces hydrogène de surface dans le calcul des aires métalliques

Afin de vérifier la nécessité de tenir compte de la quantité d'espèces hydrogène de surface localisées sur les sites hydrogénants dans la détermination des aires métalliques, nous avons effectué une chimisorption de l'oxygène à basse température dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment, mais après une consommation préalable des espèces hydrogène extractibles par l'isoprène.

Les résultats obtenus sur le système R25 sont reportés dans le tableau V.2.

	Avant consommation des espèces hydrogène de surface			Après consommation des espèces hydrogène de surface
Echantillon	$N'_o \times 10^4$ mole/g.cata.	$H^* \times 10^4$ mole/g.cata.	$N_o \times 10^4$ mole/g.cata.	$N''_o \times 10^4$ mole/g.cata.
R25	3,71	3,30	2,06	2,08

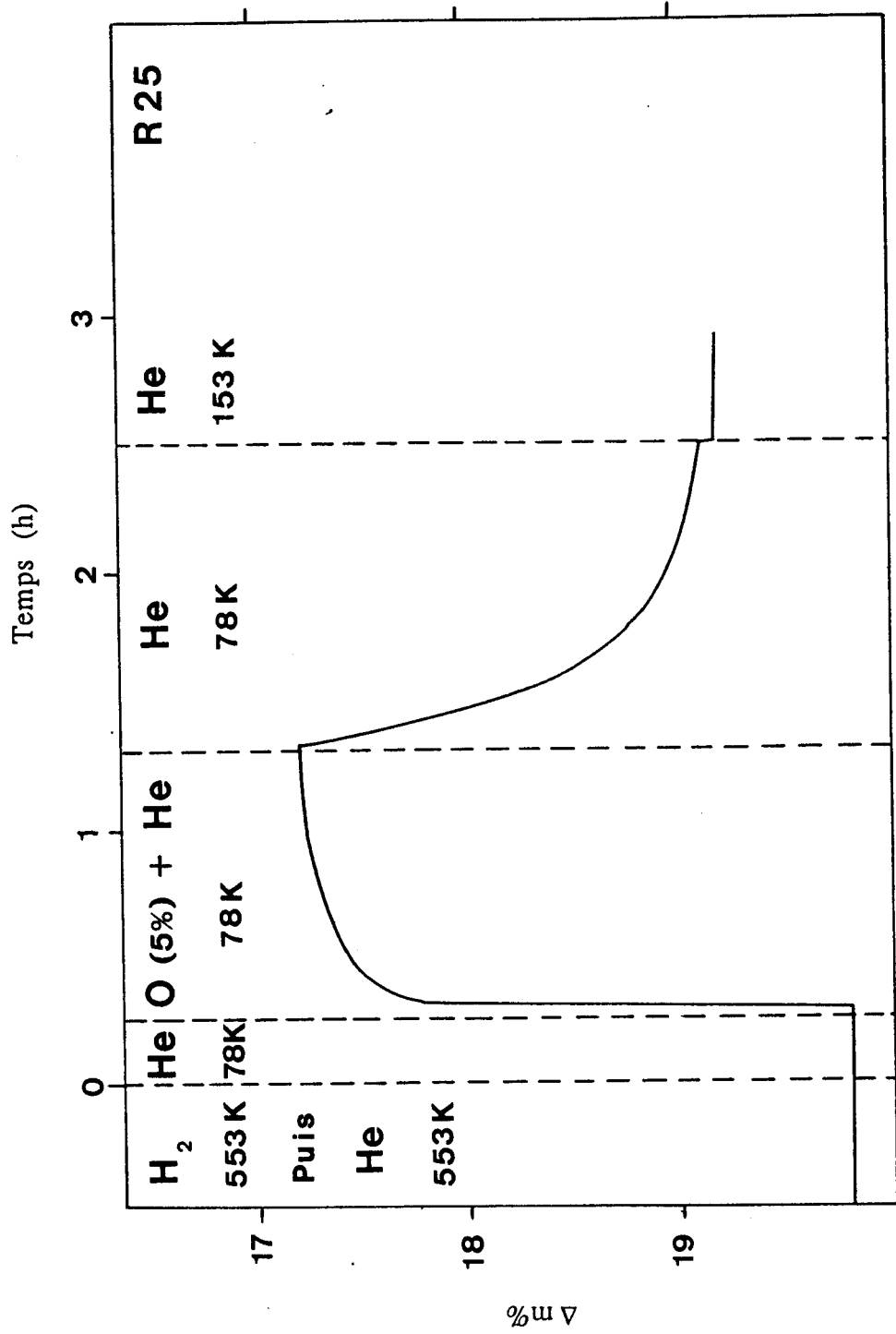
Tableau V.2

Adsorption d'oxygène avant et après consommation des espèces hydrogène extractibles

où : N'_o et N''_o : le nombre total de moles d'atomes d'oxygène consommé. Il est donné par la différence entre les niveaux 0 et 2, avant (N'_o) et après (N''_o) consommation.

N_o : le nombre de moles d'atomes d'oxygène effectivement adsorbé sur le cuivre métallique. Il tient compte de l'oxydation des espèces hydrogène de surface dans un rapport H^*/O égal à 2.

Le tableau laisse apparaître une correspondance évidente entre les résultats obtenus avant et après consommation des espèces hydrogène extractibles.



Figures V.2

Chimisorption de l'oxygène à basse température

Ceci justifie donc l'importance capitale de tenir compte de ces espèces dans l'évaluation des aires métalliques.

c) Résultats

La variation de la masse en fonction du temps est reportée dans la figure V.4.

Les expériences ont été reprises plusieurs fois sur chaque échantillon et les résultats sont reproductibles pour des temps de purge allant de 1 h à 16 h. Ceci indique donc que le blocage de la surface de la phase oxyde sous hélium est identique et total sur les sites isomérisants et que l'on se trouve vraisemblablement dans la zone III du mécanisme décrit au chapitre IV, dans lequel l'oxygène se substituerait à l'isoprène. En effet, sous l'influence de l'oxygène, réactif vis à vis de H* même à cette température, la réaction (20) de migration vers les sites hydrogénants peut se produire, entraînant la formation de groupements hydroxyles qui restent fixés à la surface à cette température.

Le calcul des aires métalliques est basé sur les données de SCHOLTEN (8) confirmées par NARITA et coll. (16) selon l'expression :

$$S_{Cu} = N_0 \times 6,02.10^{23} \times 1,35.10^{-19} \text{ (m}^2\text{)}$$

dans laquelle : . $1,35.10^{-19}$: aire occupée par deux atomes de cuivre, en supposant que les plans de plus grande densité sont (100), (110) et (111) et sont en proportions équivalentes (17,18).

. $6,02.10^{23}$: nombre d'Avogadro

Les valeurs des aires métalliques ainsi déterminées, de même que celles des tailles des particules et des dispersions qui en découlent, pour l'ensemble des échantillons, sont répertoriées dans le tableau V.3. Elles seront comparées à celles de F. LE PELTIER (20) et à celles de T. FORTIN (19) obtenues par décomposition de N₂O à température ambiante par la méthode chromatographique pulsée.

Les méthodes de calcul de la dispersion (D%) et de la taille moyenne (\bar{d}) des particules sont détaillées en annexe I.

Une mesure réalisée sur un échantillon de cuivre métallique provenant de CuO, comparée à l'aire spécifique déterminée par la méthode BET (1,6 m²/g) confirme la validité de la méthode.

		Chimisorption de l'oxygène à basse température					Décomposition de N ₂ O (a)					Décomposition de N ₂ O (b)	
Echantillon	% Cu (masse)	H*x10 ⁴ mole/g.cata	N _o x10 ⁴ mole/g.cata	SCu m ² /g.cata	D%	\bar{d} (A)	SCu m ² /g.cata	D%	\bar{d} (A)			SCu m ² /g.cata	D%
									N ₂ O	DRX	M.E.		
R67	9,5	4,9	2,31	18,8	15,3	34	8,0	12,9	52	30	30	-	-
R45	31,5	5,0	2,17	17,6	4,6	114	13,1	6,8	97	65	25-200	-	-
R40	20,8	5,3	3,67	29,3	12,0	45	15,8	12,6	53	70	-	-	-
R25	20,2	3,3	2,06	16,7	7,0	75	17,1	14,3	47	60	30-50	-	-
R12a	48,7	7,7	3,65	29,7	4,7	111	43,0	13,6	49	-	-	30,0	9,5
R12b	48,7	5,9	2,99	24,3	3,9	135	28,9	9,3	72	-	-	22,8	7,2
CuO	-	0,0	0,125	1,0	-	-	-	-	-	-	-	0,75	-

-118-

M.E. : Microscopie électronique

(a) : Résultats de F. LE PELTIER (20)

(b) : Résultats de T. FORTIN (19)

Tableau V.3

Aires métalliques (S_{Cu}) - Dispersions (D%) - Tailles des particules (\bar{d})

IV - DISCUSSION

A partir de l'ensemble des mesures d'aires métalliques, deux aspects peuvent être discutés :

- la comparaison des aires métalliques dans la série d'échantillons pris en compte
- la comparaison des méthodes de détermination de l'aire du cuivre.

IV.1 - AIRE METALLIQUE DES CATALYSEURS

A partir de nos résultats, nous pouvons établir un classement des échantillons par ordre d'aire métallique S_{Cu} ($m^2.g^{-1}$) croissante :

$$R25 < R45 < R67 < R12b < R40 < R12a$$

où tout au moins, compte tenu des incertitudes de mesures, on peut distinguer deux groupes d'échantillons :

$$R25 - R45 - R67 \text{ et } R40 - R12a - R12b$$

Ainsi, si les aires métalliques des trois échantillons correspondant à des phases pures sont voisines, le mélange conduit à une aire métallique proche de celles des catalyseurs de type industriel (ceci constitue un point qui est important pour la suite).

On peut également rapprocher ce classement de celui qui découle de la quantité d'hydrogène Q_{H^*} (mole/g).

Néanmoins, "aires métalliques voisines" ne signifie pas "tailles de grains de cuivre" identiques comme le montrent à la fois le calcul à partir des aires métalliques et les observations de la microscopie électronique qui sont dans l'ensemble en bon accord.

Pour l'échantillon R67, le fait de trouver une aire métallique non négligeable semble contradictoire avec les résultats obtenus par SPX. Pourtant ceci peut s'expliquer à la fois par le temps de réduction plus long et la température de réduction plus élevée (553 K par rapport à 523 K) adoptés ici. A ce niveau, on se situe en effet dans la zone de température où l'état de réduction du solide est relativement mal défini (Fig. II.1).

IV.2 - COMPARAISON DES METHODES DE DETERMINATION DE L'AIRES DU CUIVRE METAL

A partir du seul examen des résultats de S_{Cu} obtenus par les deux méthodes envisagées, il est assez difficile de se faire une opinion.

Pourtant si on admet que H^* intervient dans l'estimation de l'aire métallique à 153 K, comme cela a été prouvé en effectuant des mesures après extraction de l'hydrogène du solide, il faut à fortiori le prendre en compte lorsqu'on opère sous N_2O à température ambiante. Or, dans ce dernier cas, sa contribution est impossible à estimer, et doit dépendre énormément des conditions opératoires, comme le montrent les deux résultats concernant l'échantillon R12a déduits de la décomposition de N_2O faisant intervenir la même technique de mesure. De plus la grande exothermicité qui accompagne cette décomposition de N_2O peut avoir une incidence non négligeable sur :

- la diffusion des espèces hydrogène vers la surface
- l'élimination éventuelle des groupements hydroxyles sous forme d'eau.

C'est probablement ce qui explique la difficulté à obtenir des états définis en thermogravimétrie.

Il faut d'ailleurs également signaler que T. FORTIN (19) a constaté sur les systèmes Cu-Zn-Al-O que la consommation de N_2O augmentait avec la température, d'abord légèrement entre 293 K et 363 K puis d'une manière beaucoup plus importante pour des températures supérieures (Fig. V.3).

Cette façon d'envisager l'adsorption de N_2O permet également d'interpréter les résultats de EVANS et coll. (10) relatifs à la surestimation des aires métalliques des solides Cu-Zn-O et Cu-Cr-O que les auteurs attribuent à une oxydation du réseau.

Ainsi, compte-tenu de la complexité des phénomènes qui interviennent au niveau du solide, il semble difficile de fixer à $\theta = 0,35$ la valeur du recouvrement par l'oxygène quelque soit le solide.

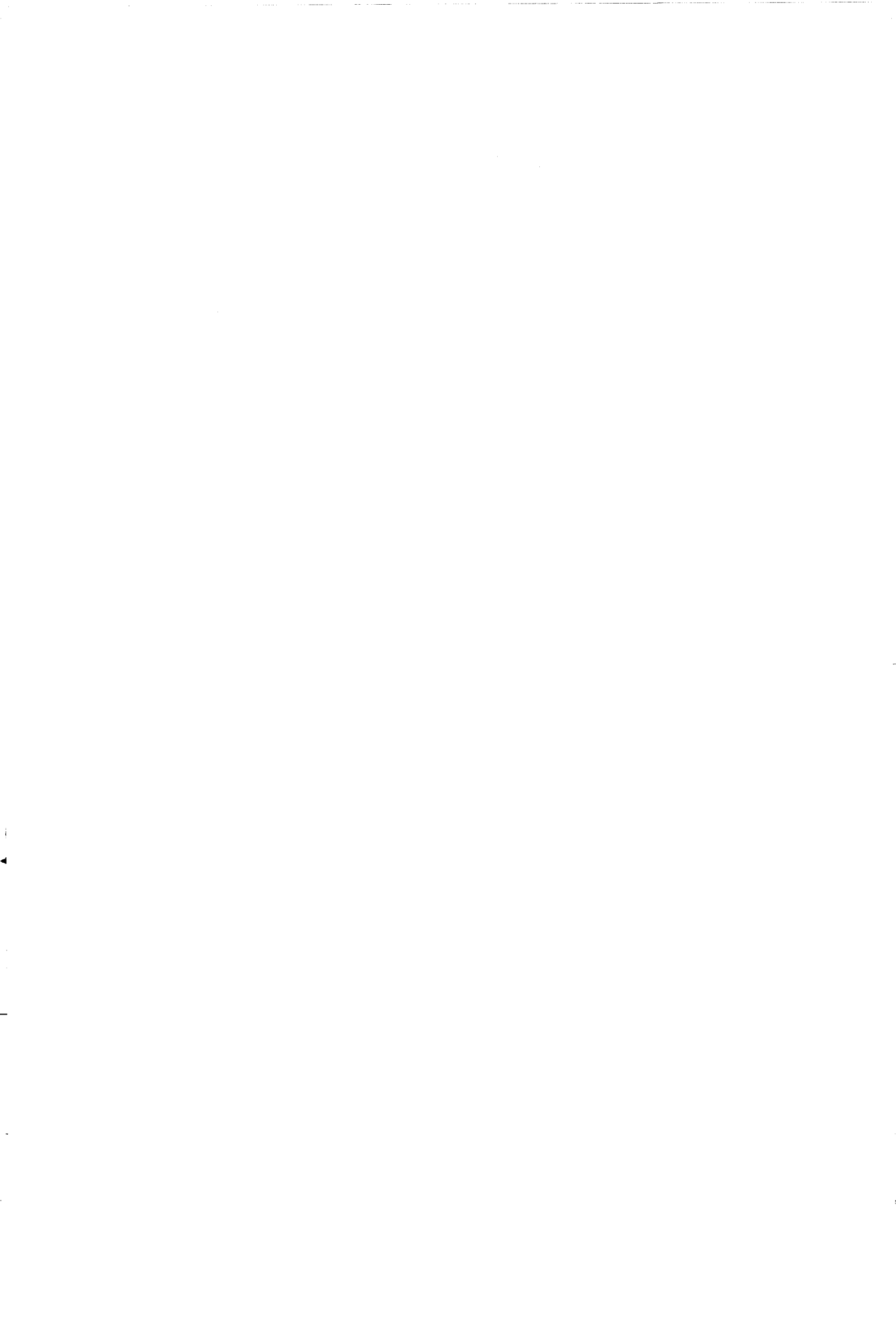
V - CONCLUSION

Nous avons pu montrer dans ce chapitre que :

- la méthode de chimisorption de l'oxygène à partir de la décomposition de N_2O n'est pas adéquate pour les mesures d'aires métalliques dans le cas de catalyseurs à base de cuivre relativement complexes.

- il est important de prendre en compte l'hydrogène du solide lorsque les solides étudiés sont des réservoirs d'hydrogène.

- la méthode gravimétrique mise au point au laboratoire conduit à des valeurs d'aires métalliques fiables, en bonne concordance avec la microscopie électronique.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.E. PARRIS, K. KLIER
J. of Catal., 97, 374 (1986).
- (2) A.A. VASILEVICH, G.P. SHPIRO, A.M. ALECSEEV, T.A. SEMENOVA, M.I. MARKINA, T.A. VASILEVA, O.G. BUDKINA
Kinet. Catal., 16, 1363 (1975).
- (3) G.L. KINGTON, J.M. HOLMES
Trans. Faraday Soc., 49, 425 (1953).
- (4) T.N. RHODIN, Jr
J. Amer. Chem. Soc., 72, 5102 (1950).
- (5) T.N. RHODIN, Jr
Adv. Catal., 5, 39 (1953).
- (6) C.M. QUINN, M.M. ROBERTS
Trans. Faraday Soc., 4, 309 (1950).
- (7) a) R.M. DELL, F.S. STONE, P.F. TILEY
Trans. Faraday Soc., 49, 159 (1953).
b) R.M. DELL, F.S. STONE, P.F. TILEY
Trans. Faraday Soc., 49, 195 (1953).
- (8) J.J.F. SCHOLTEN, J.A. KONVALINKA
Trans. Faraday Soc., 65, 2465 (1969).
- (9) B. DVORAK, J. PASEK
J. Catal., 18, 108 (1970).
- (10) J.W. EVANS, M.S. WAINWRIGHT, A.J. BRIDGEWATER, D.J. YOUNG
Appl. Catal., 7, 75 (1983).
- (11) Th.J. OSINGA, B.G. LINSEN, W.P. VAN BEEK
J. Catal., 7, 277 (1967).
- (12) J.J.F. SCHOLTEN
In Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts.
Second. Int. Symp. on the Preparation of Catalyst, sept. 4-7, 1978,
LOUVAIN LA NEUVE, Belgium, Elsevier, 1979.

- (13) G. WROBEL, L. JALOWIECKI, J.P. BONNELLE, F. BALI, BETTAHAR
New J. Chem., 11, 715 (1987).
- (14) K. KLIER
Adv. Catal., 31, 243 (1982).
- (15) A. SENE, DEA Lille (1986).
- (16) K. NARITA, N. TAKEZANA, H. KOBAYASHI, I. TOYOSHIMA
React. Kinet. Catal. Lett., 19, 91 (1982).
- (17) F. FORTIN, Thèse de l'Université de Poitiers (1986).
- (18) F. LE PELTIER, Thèse de l'Université" Pierre et Marie Curie Paris VI
(1989).
- (19) R.H. HOPPENER, E.B.M. DOESBURG, J.J.F. SCHOLTEN
Appl. Catal., 25, 109 (1986).
- (20) G.C. CHINCHEN, C.H. MAY, H.C. WANDERWELL, K.C. WANGH
J. Catal., 103, 79 (1987).
- (21) J.J.F. SCHOLTEN
Anales des Quimica, 81, 485 (1985).
- (22) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16, 15 (1985).

CHAPITRE VI

ACTIVITES CATALYTIQUES

I - INTRODUCTION

Une caractérisation relativement complète des catalyseurs Cu-Zn-Al-O utilisés dans la synthèse du méthanol a été obtenue.

Nous avons en effet vérifié et justifié tout au long de ce travail, que les systèmes à base de cuivre présentent tous à l'état réduit :

- Cu⁰ à la surface
- Cu⁺ dans les sites probablement octaédriques du réseau oxyde ZnO et/ou Zn-Al-O
- des espèces H* sous forme d'hydrure localisées à la surface et dans la masse et qui sont capables d'hydrogéner les diènes en absence d'hydrogène moléculaire dans la phase gaz.

Nous avons également pu définir des modèles d'ensembles actifs constitués par un ion Cu⁺ (avec 3 insaturations de coordination dont l'une est occupée par une espèce H*) et un ion Zn²⁺ ou Al³⁺ (avec 0, 1, 2 ou 3 insaturation(s) de coordination). Les ensembles actifs ainsi définis rendent bien compte du phénomène de blocage des sites observé dans le chapitre II.

Nous avons par ailleurs pu développer un modèle cinétique d'extraction des espèces hydrogène qui nous a permis d'accéder à la quantité de ces espèces en surface localisées sur le cuivre.

Grâce à l'utilisation d'une méthode de détermination des aires métalliques dont la fiabilité a été préalablement justifiée, nous avons pu évaluer les aires des différents solides étudiés dans ce travail.

Nous nous proposons d'étudier dans ce chapitre les activités catalytiques et les sélectivités des différents systèmes Cu-Zn-Al-O dans la réaction d'hydrogénation des diènes. En vue de justifier l'importance des espèces hydrogène dans la réaction catalytique, nous essayerons d'établir des corrélations entre l'activité et les paramètres caractéristiques des solides que nous avons mesurés. Une comparaison avec les résultats obtenus dans la synthèse du méthanol à partir de CO/CO₂/H₂ sera ensuite faite.

II - HYDROGENATION DES DIENES

II.1 - ACTIVITES CATALYTIQUES

a) Mode opératoire

Les catalyseurs sont préalablement réduits à 523 K sous mélange hydrogène (50%) + hélium (débit total de 4 l/h) pendant 16 heures.

Les activités catalytiques sont étudiées dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène. Les expériences sont réalisées dans un microréacteur sous un flux réactionnel, dans les conditions suivantes :

- . Pression totale : 1 Atm.
- . Pression d'hydrocarbure : 0,026 Atm (20 torrs)
- . Débit d'hydrogène : 2 l/h
- . Température : 323 K.

Le montage expérimental et les techniques d'analyse sont décrits en annexe II.

La variation au cours du temps de la température dans le réacteur peut être schématisée comme suit :

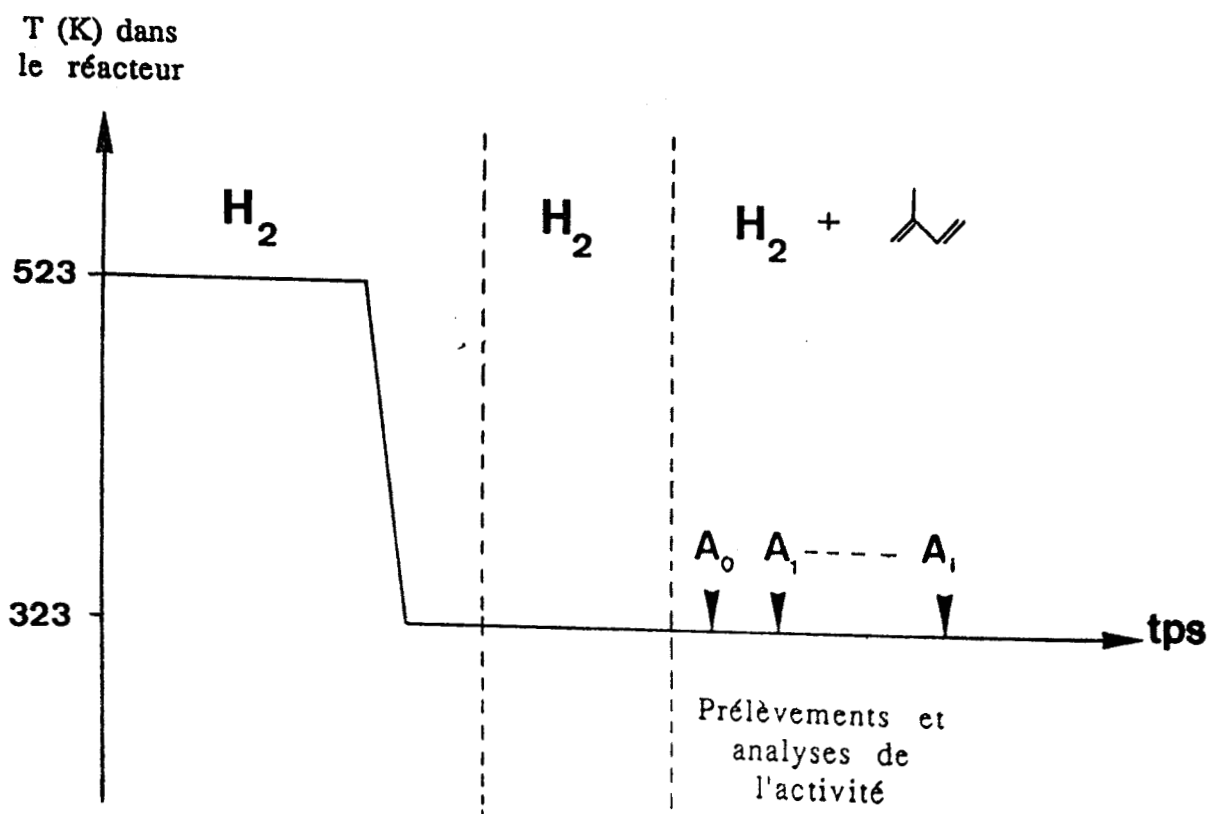


Schéma VI.1

Protocole expérimental du test catalytique

b) Résultats

Dans les conditions expérimentales adoptées, l'évolution de l'activité catalytique en fonction du temps de réaction pour différents catalyseurs est reportée dans les figures VI-1.

Les courbes obtenues permettent dans un premier temps de différencier les catalyseurs de type industriel (R12a, R12b) des promoteurs (catalyseurs provenant d'une phase quasi-pure à l'état précipité : R25, R45, R67).

- **Promoteurs** : dans ces systèmes, une activité initiale comprise entre $12 \cdot 10^{-3}$ et $13,5 \cdot 10^{-3}$ mole.g⁻¹.h⁻¹ est observée. Cette activité décroît ensuite rapidement pour atteindre une valeur quasi-stationnaire.

- **Catalyseurs de type industriel** : pour lesquels les activités initiales sont nettement plus grandes. Elles sont comprises pour une première réduction entre $38 \cdot 10^{-3}$ et $40 \cdot 10^{-3}$ mole.g⁻¹.h⁻¹. L'évolution de cette activité est cependant tout à fait différente dans les premières minutes de la réaction. A partir de l'instant qui correspond à une activité comprise entre $20,5 \cdot 10^{-3}$ et $22 \cdot 10^{-3}$

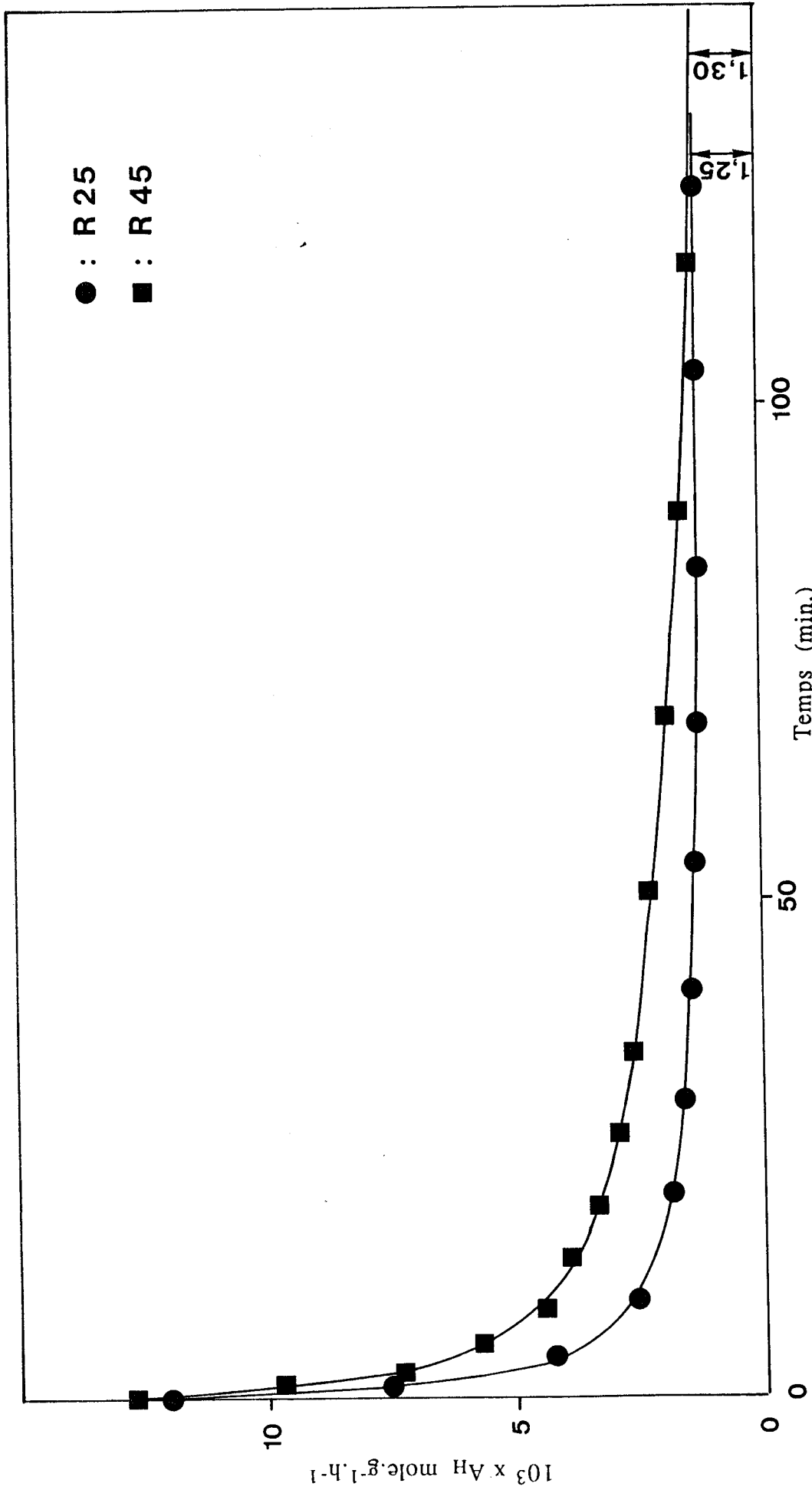


Figure VI.1a

Evolution de l'activité en fonction du temps
(hydrogénation de l'isoprène).

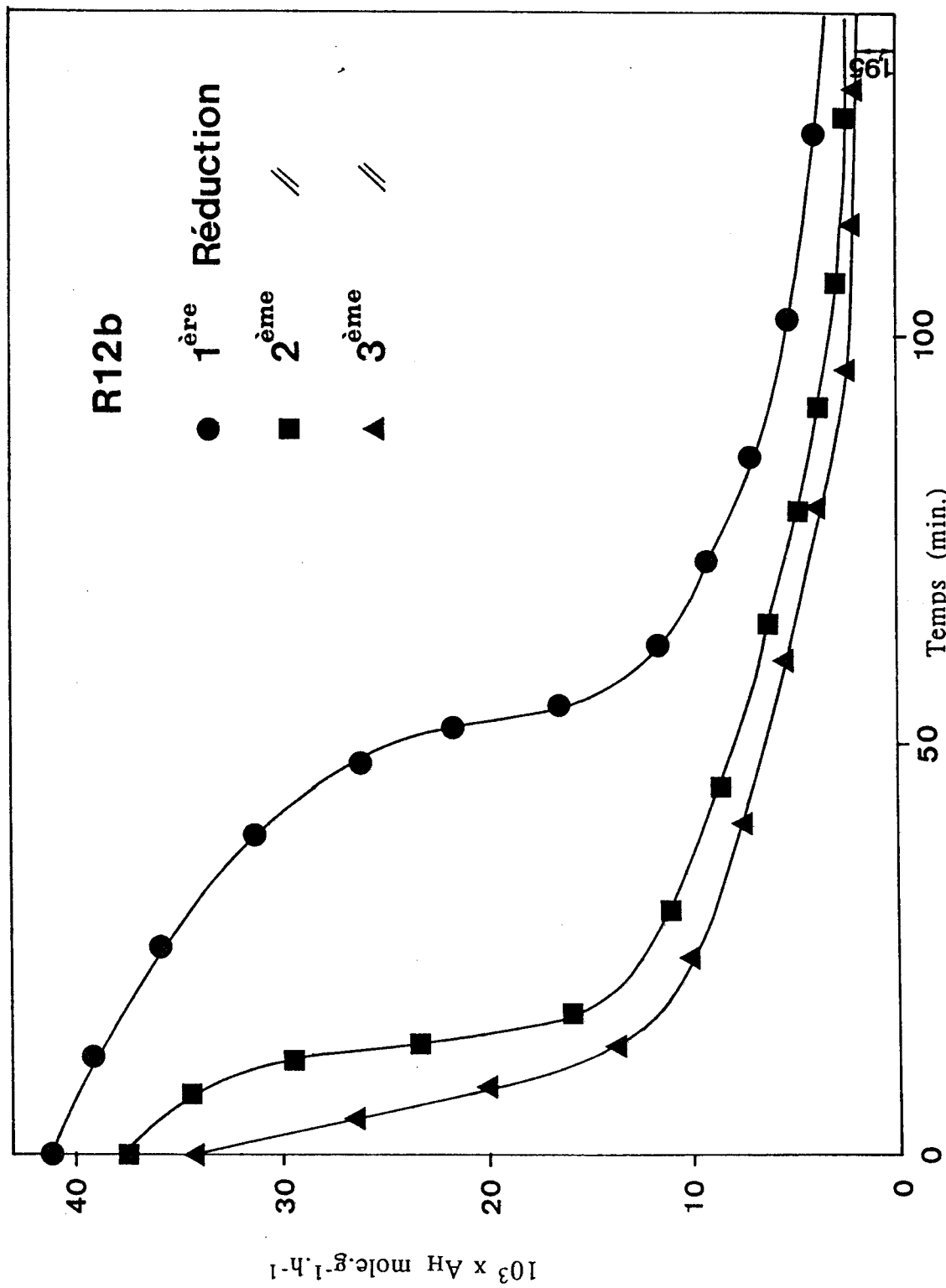


Figure VI.1b

Evolution de l'activité en fonction du temps
(hydrogénation de l'isoprène).

mole.g⁻¹.h⁻¹, on assiste à une chute brutale de celle-ci qui prend ensuite une évolution similaire à celle des promoteurs. Au bout de la troisième réduction on observe, comme dans le cas des promoteurs, une chute brutale de l'activité dès le départ. Toutefois, l'activité initiale reste comprise entre 30,5.10⁻³ et 32.10⁻³ mole.g⁻¹.h⁻¹.

Les taux de conversion initialement supérieurs à 95% pour tous les systèmes étudiés, s'étalent dans l'état stationnaire entre 6,5 et 3,4% suivant les catalyseurs.

Les valeurs des activités (A_H) à l'état stationnaire des différents solides sont reportées dans le tableau VI.1.

Echantillons	R12a	R12b	R67	R45	R40	R25	CuO	ZnO
A x 10 ³ à 323 K mole.g ⁻¹ .h ⁻¹	2,00	1,95	1,25	1,30	1,65	0,90	0,00	0,00
A x 10 ³ à 423 K mole.g ⁻¹ .h ⁻¹	18,8	-	16,4	-	16,1	-	10,3	-

Tableau VI.1

Activités catalytiques à l'état stationnaire.

On remarque l'inactivité de ZnO et CuO réduits dans les mêmes conditions, dans la réaction d'hydrogénation à 323 K.

Il apparaît par ailleurs que, dans les tests catalytiques à 423 K, l'état stationnaire est atteint après 5 minutes de réaction (cf Chap. III) et les valeurs de l'activité sont de loin supérieures à celles obtenues pour une température de réaction de 323 K.

II.2 - DISTRIBUTION DES PRODUITS - SELECTIVITE

Les courbes de distribution des produits en fonction du temps, dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène à 323 K, sont portées dans les figures VI.2.

Une fois de plus, ces courbes laissent apparaître des différences entre les deux catégories de catalyseurs déjà évoquées.

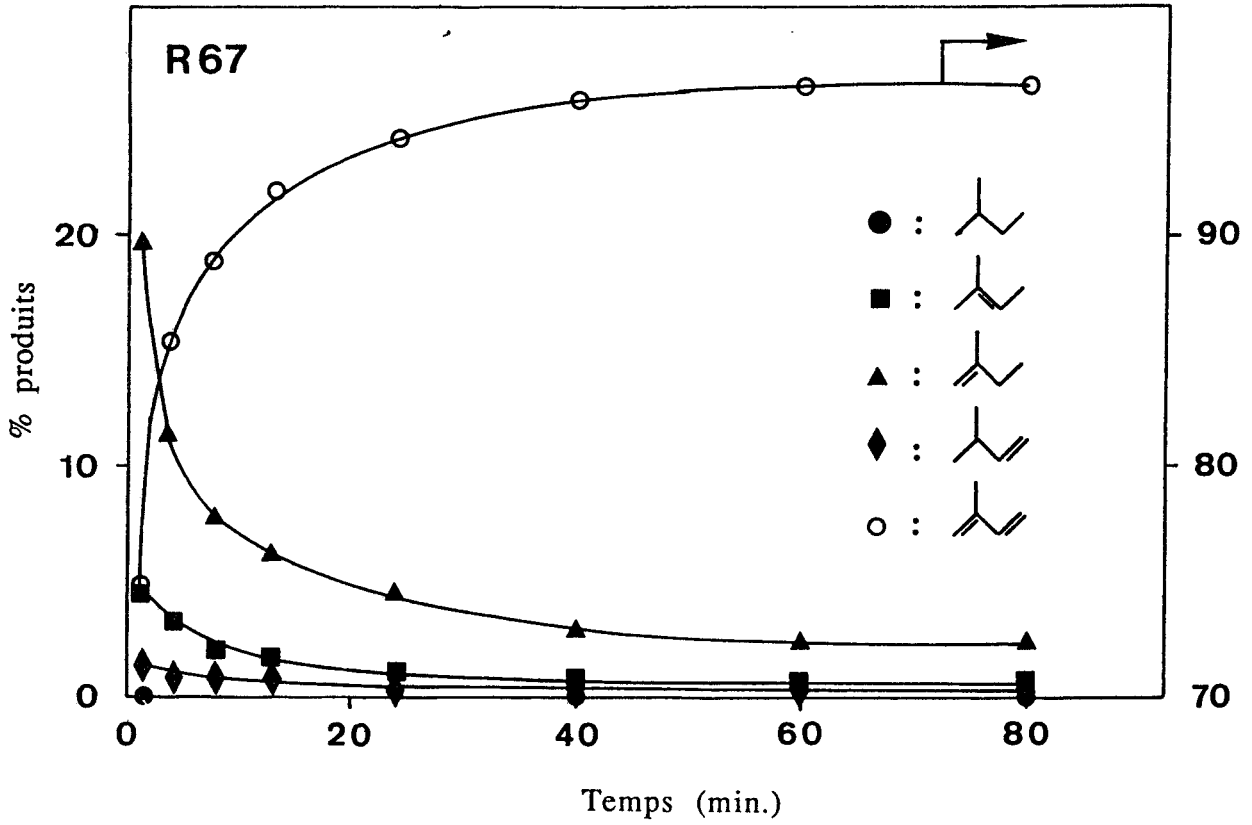


Figure VI.2b

Distribution des produits dans la
réaction d'hydrogénation de l'isoprène
à 323 K : système R67

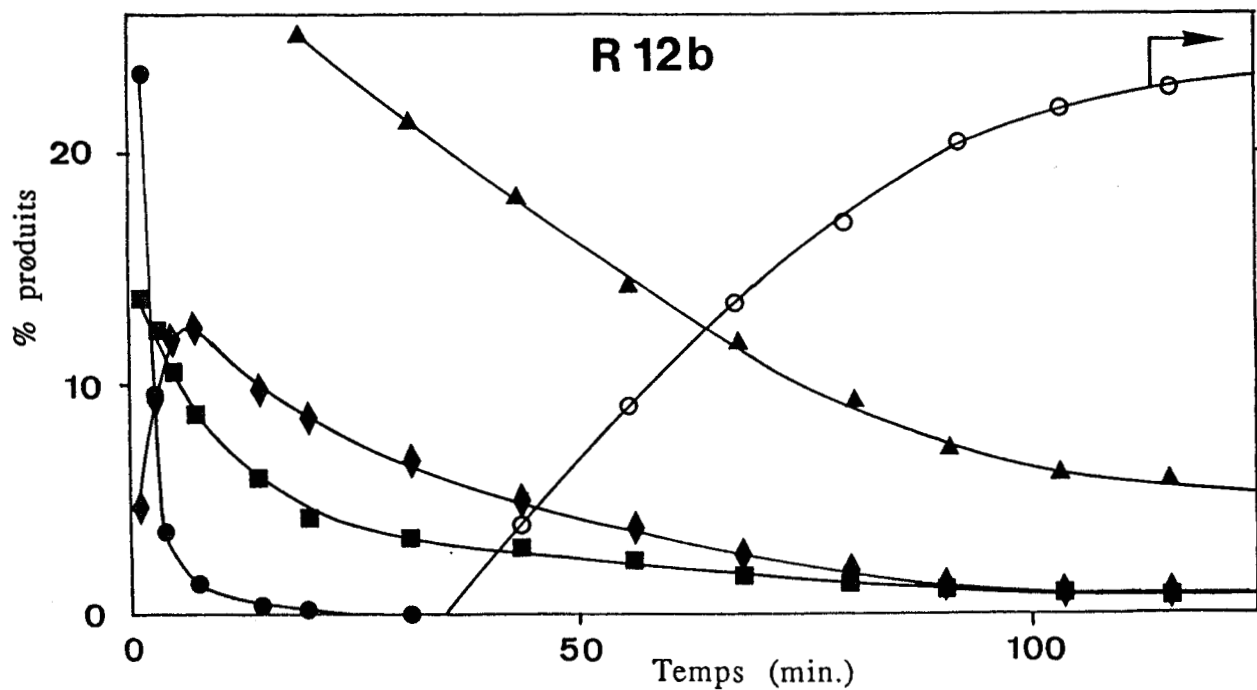
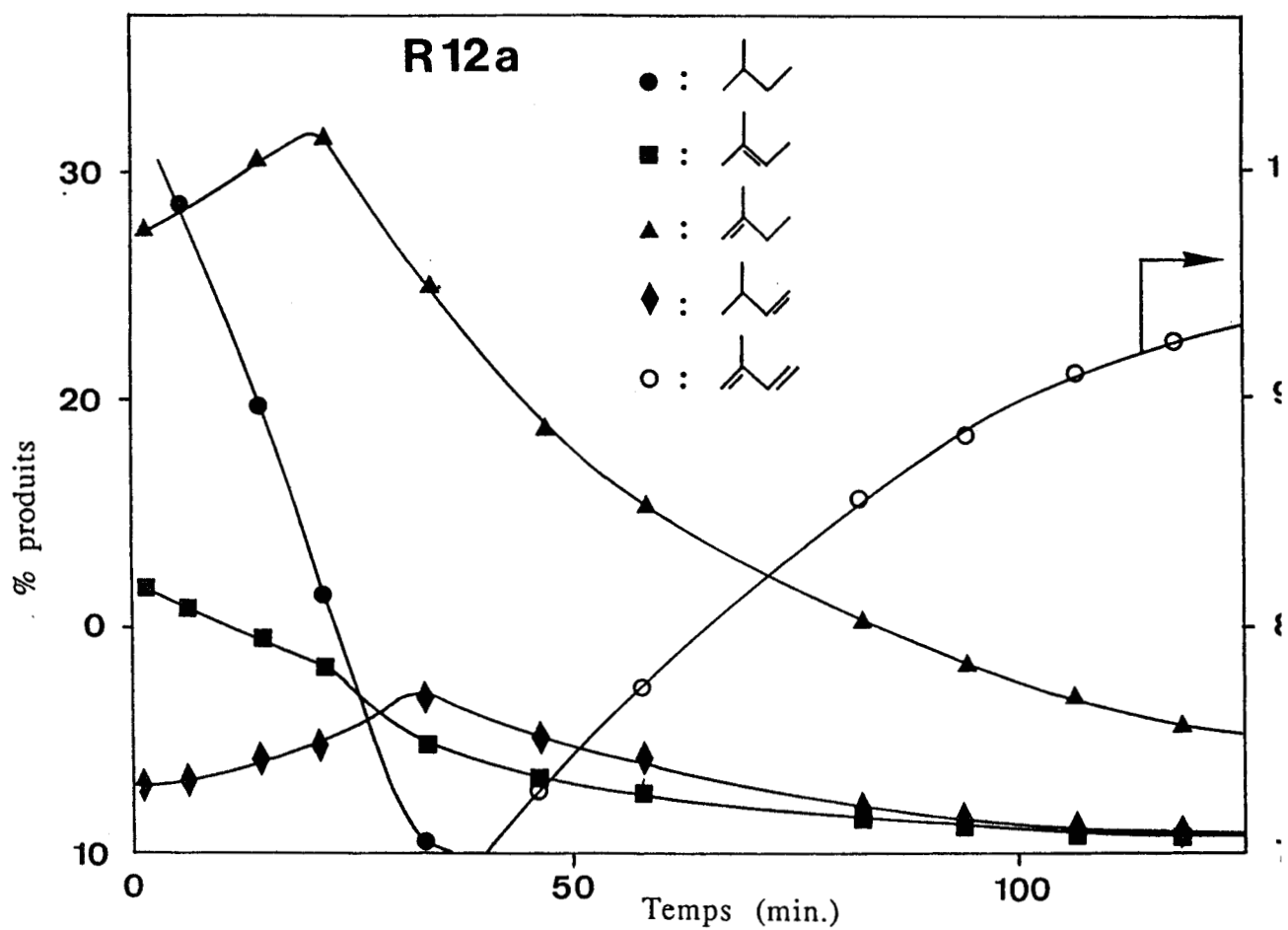


Figure VI.2a

Distribution des produits dans la
réaction d'hydrogénation de l'isoprène
à 323 K : systèmes : R12a et R12b

- **Promoteurs** : on assiste à une diminution de l'ensemble des produits d'hydrogénation. On constate toutefois une prépondérance dès le départ du méthyl-2 butène-1 et l'absence totale de l'isopentane.

- **Catalyseurs de type industriel (R12a, R12b)** : une évolution différente de celle obtenue dans le cas des promoteurs, mais tout à fait parallèle à ce que l'on avait lors des expériences de consommation des espèces hydrogène à 423 K, est ici observée.

Les sélectivités à l'état stationnaire dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène à 323 K ou 423 K, pour différents catalyseurs, sont portées dans le tableau VI.2.

Il apparaît que pour les tests catalytiques effectués à 323 K, les sélectivités à l'état stationnaire sont toutes proches pour l'ensemble des catalyseurs à base de cuivre, exceptés le chromite de cuivre et le cuivre métal.

Par contre, pour les réactions catalytiques à 423 K, où le produit majoritaire est l'isopentane, une légère différence apparaît entre les catalyseurs (R12a) et les promoteurs (R40, R67). On observe en effet que la production d'isopentane est nettement supérieure dans le cas des catalyseurs de type industriel (96% par rapport à 76% pour les promoteurs).

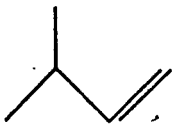
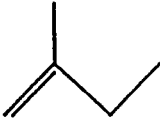
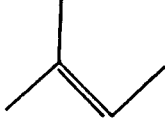
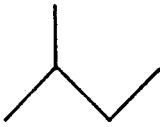
II.3 - ETABLISSEMENT DE CORRELATIONS ENTRE L'ACTIVITE CATALYTIQUE ET CERTAINES CARACTERISTIQUES DU SOLIDE

a) Corrélations Activité - Hydrogène total et de surface

Les variations de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène mesurée à 323 K à l'état stationnaire en fonction des quantités d'espèces hydrogène total et de surface sont portées dans les figures VI.3 et VI.4 pour les différents catalyseurs à base de cuivre.

Les résultats obtenus montrent une proportionnalité entre l'activité A_H d'hydrogénation et la quantité d'espèces hydrogène de surface. Ceci met bien en évidence l'importance capitale de cette espèce dans la réaction catalytique.

En ce qui concerne les quantités totales d'espèces hydrogène, les résultats traduisent bien l'importance de la phase oxyde dans le stockage de l'hydrogène dans le réseau même du solide. On obtient en effet deux droites distinctes : l'une relative aux solides binaires, l'autre aux systèmes ternaires. Dans tous les cas, les droites passent par l'origine qui correspond aux phases Cu et ZnO pures. De plus, il apparaît clairement que l'ajout de Al aux systèmes Cu-Zn-O améliore sensiblement les propriétés de la phase oxyde.

Echantillons								
	323 K	423 K	323 K	423 K	323 K	423 K	323 K	423 K
R12a	11	0	77	1	12	3	0	96
R12b	11		77		12		0	
R67	9	0	77	4	14	19	0	77
R45	9		74		17		0	
R40	11	0	76	4	13	20	0	76
R25	9		70,5		20,5		0	
Cu°	0	7	0	27	0	55,5	0	10
Cu/Zn 30/70	10		73		17		0	
Cu/Al 0,5	10		83		7		0	
Cu/Cr 1	12		79		7		0	
0,5	10		82		8		0	
0,5 *	11		80		9		0	
0,5 **	21		62		17		0	

(*) Chromite de cuivre calciné à 733 K

(**) Chromite de cuivre calciné à 823 K

Tableau VI.2

Sélectivités de différents catalyseurs
à base de cuivre

réf.
1

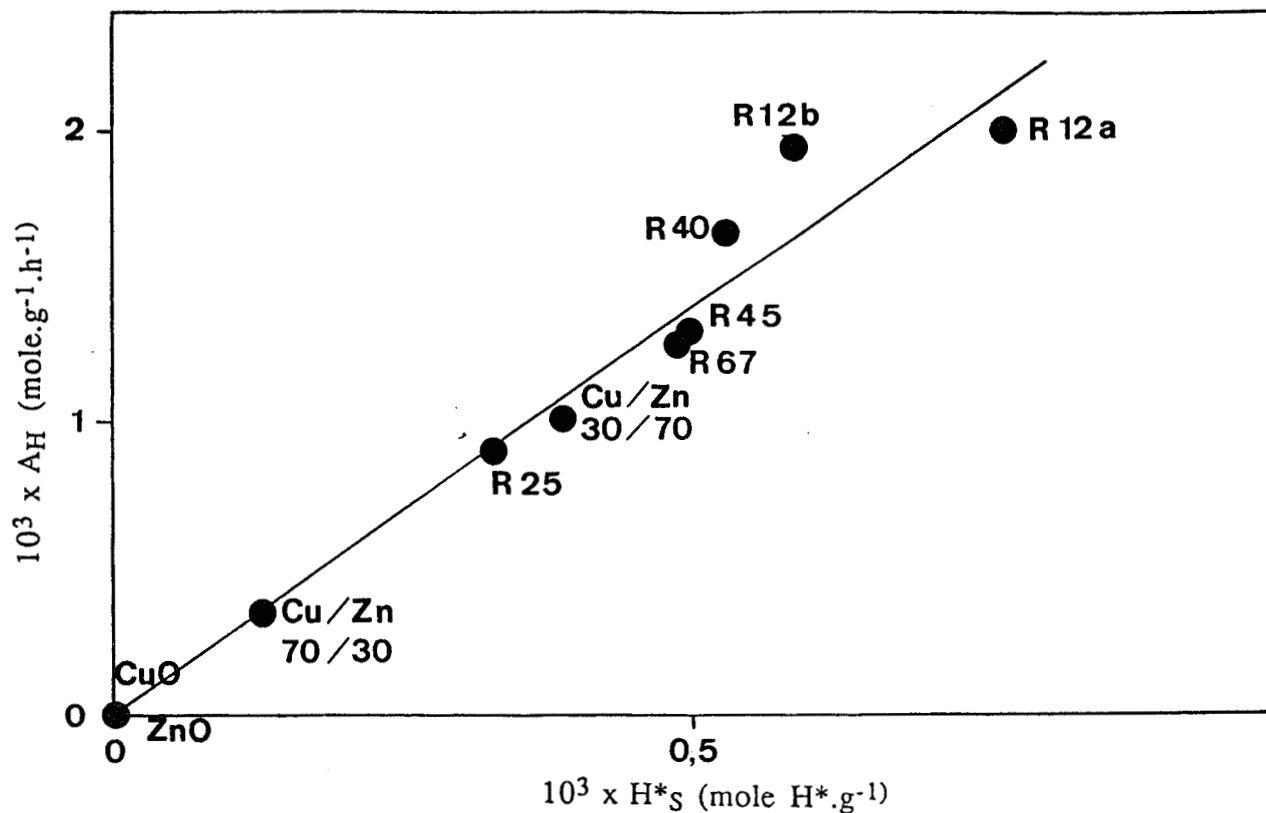


Figure VI.3

Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la quantité d'hydrogène de surface.

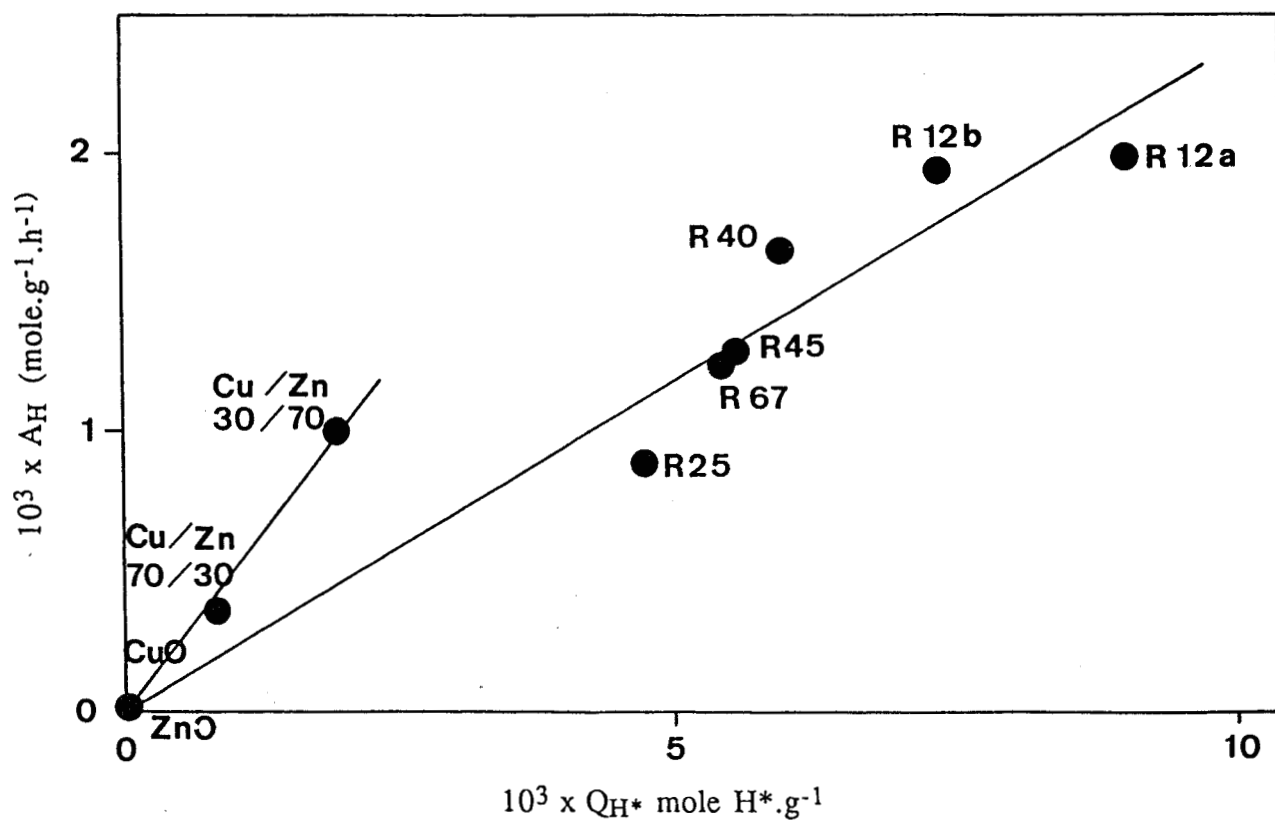


Figure VI.4

Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction de la quantité d'hydrogène total.

b) Corrélations Activité - Aires

Les variations de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène à 323 K à l'état stationnaire en fonction des aires métallique, spécifique (BET) et oxyde résiduel sont respectivement données sur les figures VI.5, VI.6 et VI.7.

On peut constater qu'il n'existe aucune corrélation simple entre l'activité catalytique et les aires spécifique et oxyde résiduel.

Par contre, une tendance analogue à celle obtenue avec les quantités totales d'espèces hydrogène est observée entre l'activité d'hydrogénation et l'aire métallique.

On remarquera notamment la position du solide R40 qui développe une aire métallique proche de celle du catalyseur de type industriel R12a pour une activité catalytique très inférieure.

On peut de plus constater que si l'ajout d'aluminium conduit par son effet dispersant (cf Chap. II) à une exaltation de l'aire métallique des solides correspondants, leurs activités n'en sont pas pour autant augmentées (Cu/Zn 30/70 par rapport au R25).

III - PARAMETRES DU SOLIDE INFLUANT SUR L'ACTIVITE EN SYNTHÈSE DU METHANOL

Les différents catalyseurs étudiés dans ce travail ont été également caractérisés par F. LE PELTIER (26) et T. FORTIN (27,29) en activité de synthèse du méthanol dans les conditions expérimentales suivantes :

- . Réaction en phase liquide ou gaz
- . Température de réaction 488 K
- . Pression totale 50 atm
- . Mélange CO/CO₂/H₂ 30/3/67

Nous nous proposons à partir de leurs résultats de trouver des corrélations entre l'activité catalytique et :

- les quantités d'espèces hydrogène total Q_H^*
- les aires métalliques déterminées à partir de la chimisorption de l'oxygène à basse température.

A cet effet, toutes les activités ont été ramenées en activité initiale en phase liquide après correction par un facteur égal au rapport entre les activités du solide R45 mesurées dans les réactions en phases liquide et gaz.

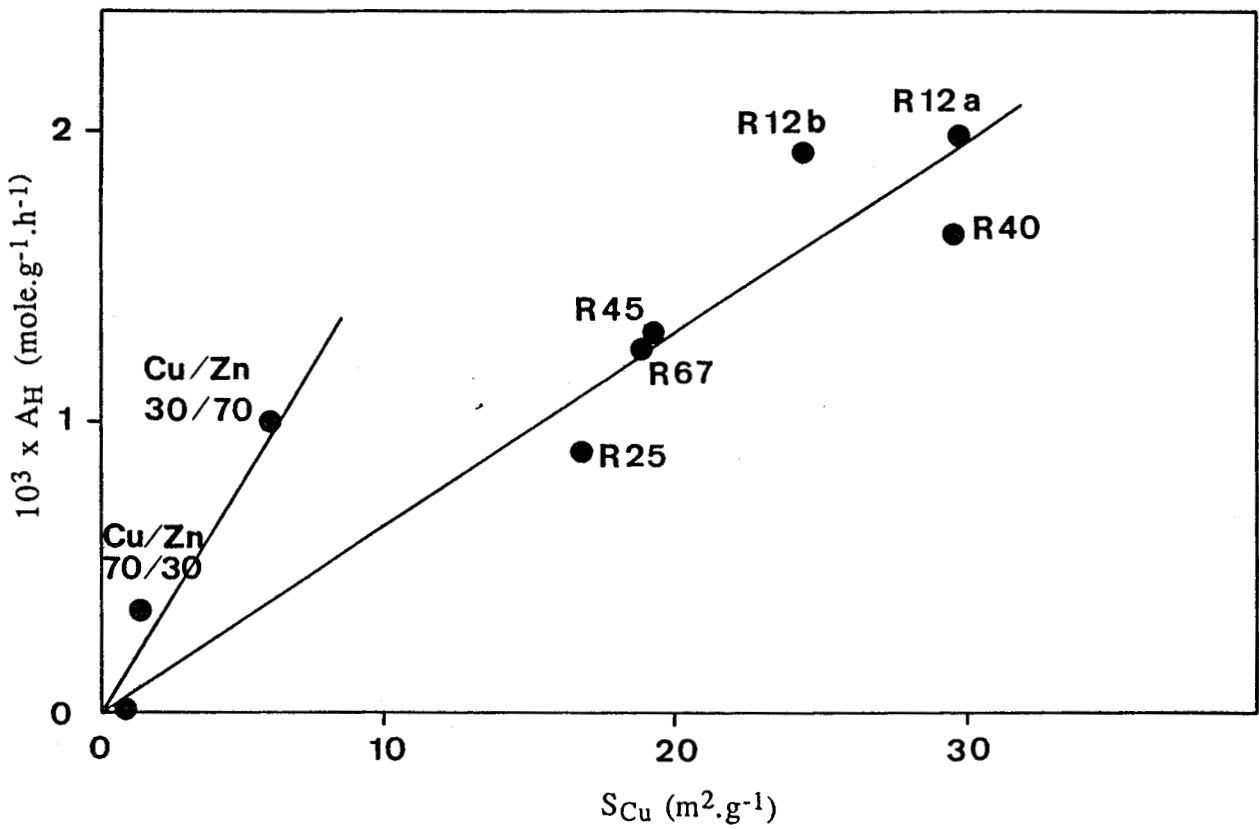


Figure VI.5

Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction des aires métalliques

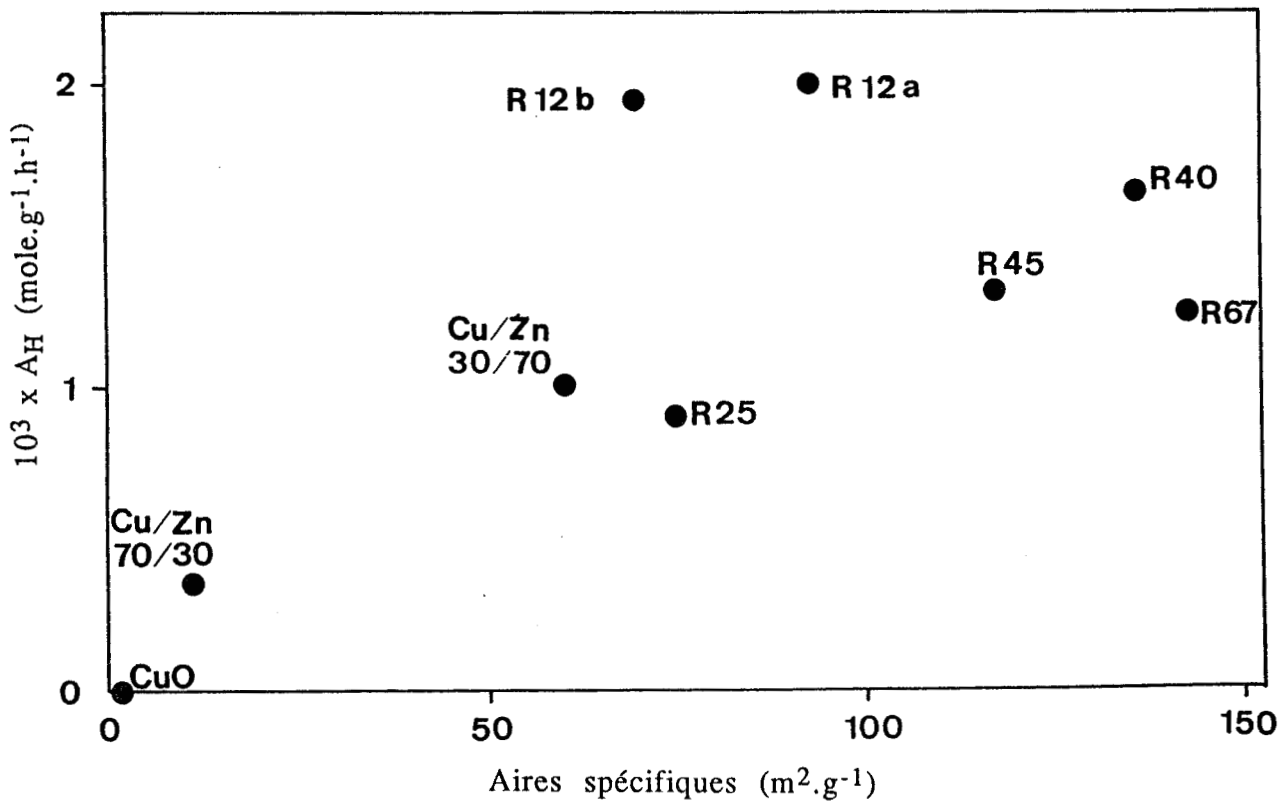


Figure VI.6

Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction des aires spécifiques (BET).

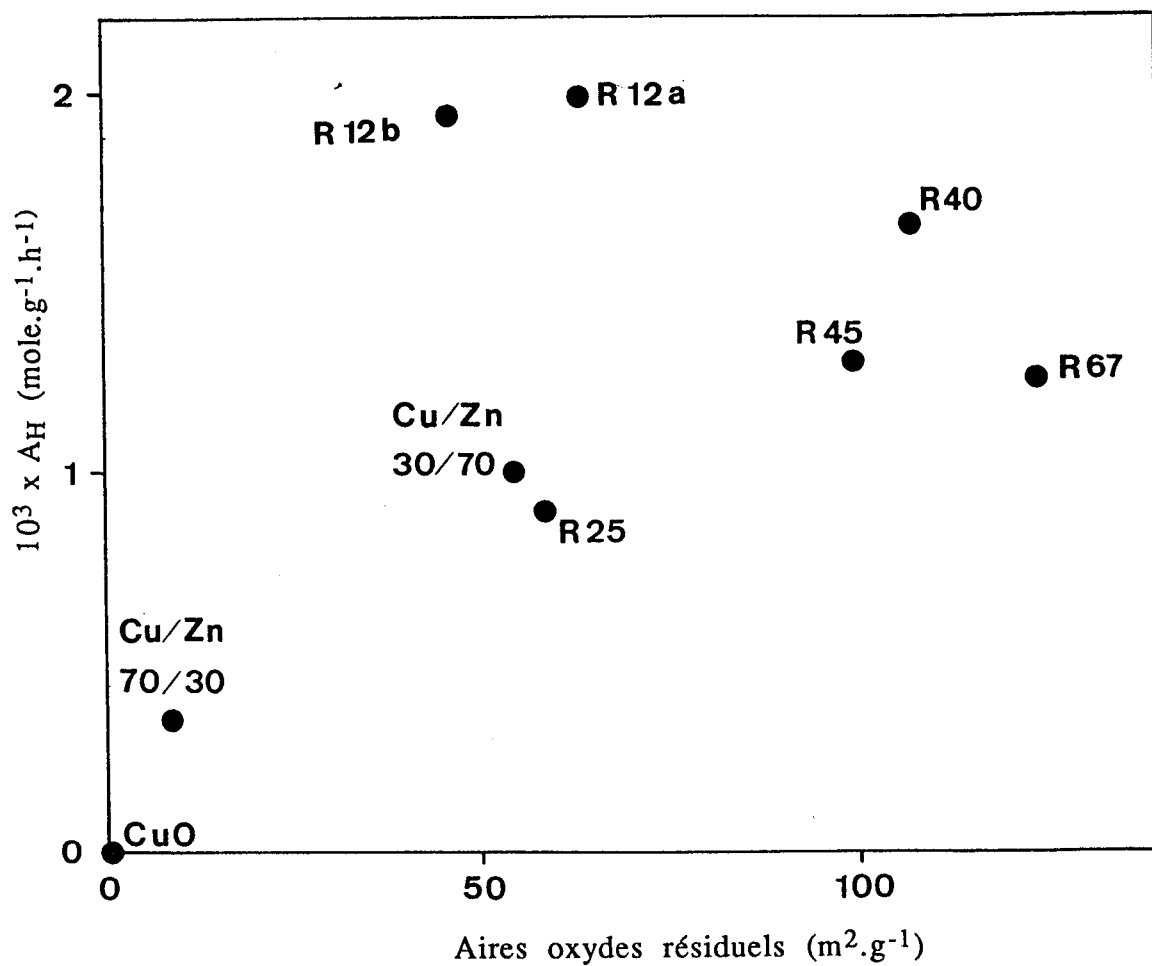


Figure VI.7

Evolution de l'activité d'hydrogénation de l'isoprène en fonction des aires oxydes résiduels.

Comme le montrent les figures VI.8 et VI.9, il existe une grande similitude entre les deux courbes, mais aucune relation directe ne peut être envisagée. Par contre, une bonne corrélation est obtenue en portant l'activité par unité de surface du cuivre en fonction de l'hydrogène de surface (Fig. VI.10).

IV - COMPARAISON DES MECANISMES REACTIONNELS D'HYDROGENATION DES DIENES ET DE SYNTHÈSE DU METHANOL

IV.1 - MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

a) Mécanisme réactionnel dans l'hydrogénation de l'isoprène (4)

En accord avec les conclusions de TANAKA et OKUHARA (6), il est bien connu que les réactions d'hydrogénation peuvent être en général décrites par des intermédiaires ioniques ou non-ioniques. Il est par ailleurs évident que la réactivité des espèces non-ioniques nécessite une structure spécifique des sites actifs, alors que celle des espèces ioniques dépend essentiellement de l'acidité ou de la basicité de la surface des oxydes catalyseurs.

Les différentes structures des intermédiaires pouvant intervenir dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène sont données dans le schéma VI.2 (4) :

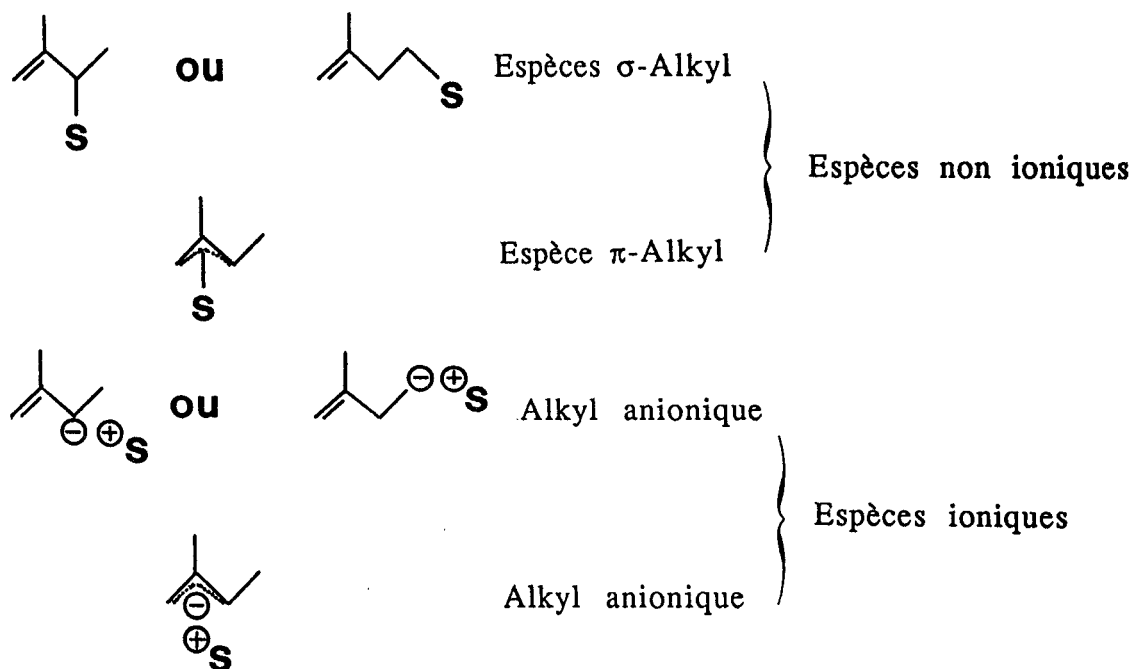
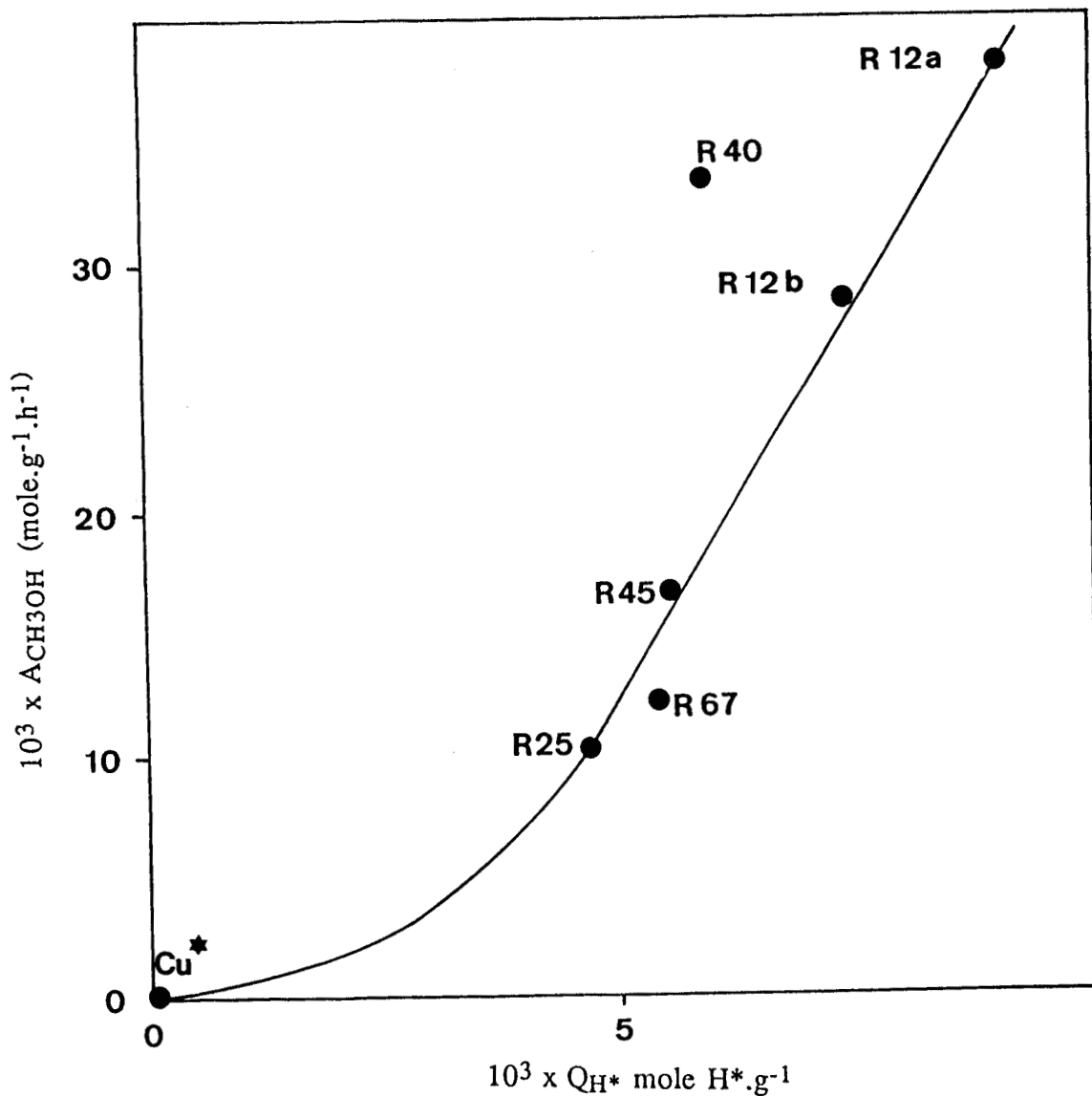


Schéma VI.2

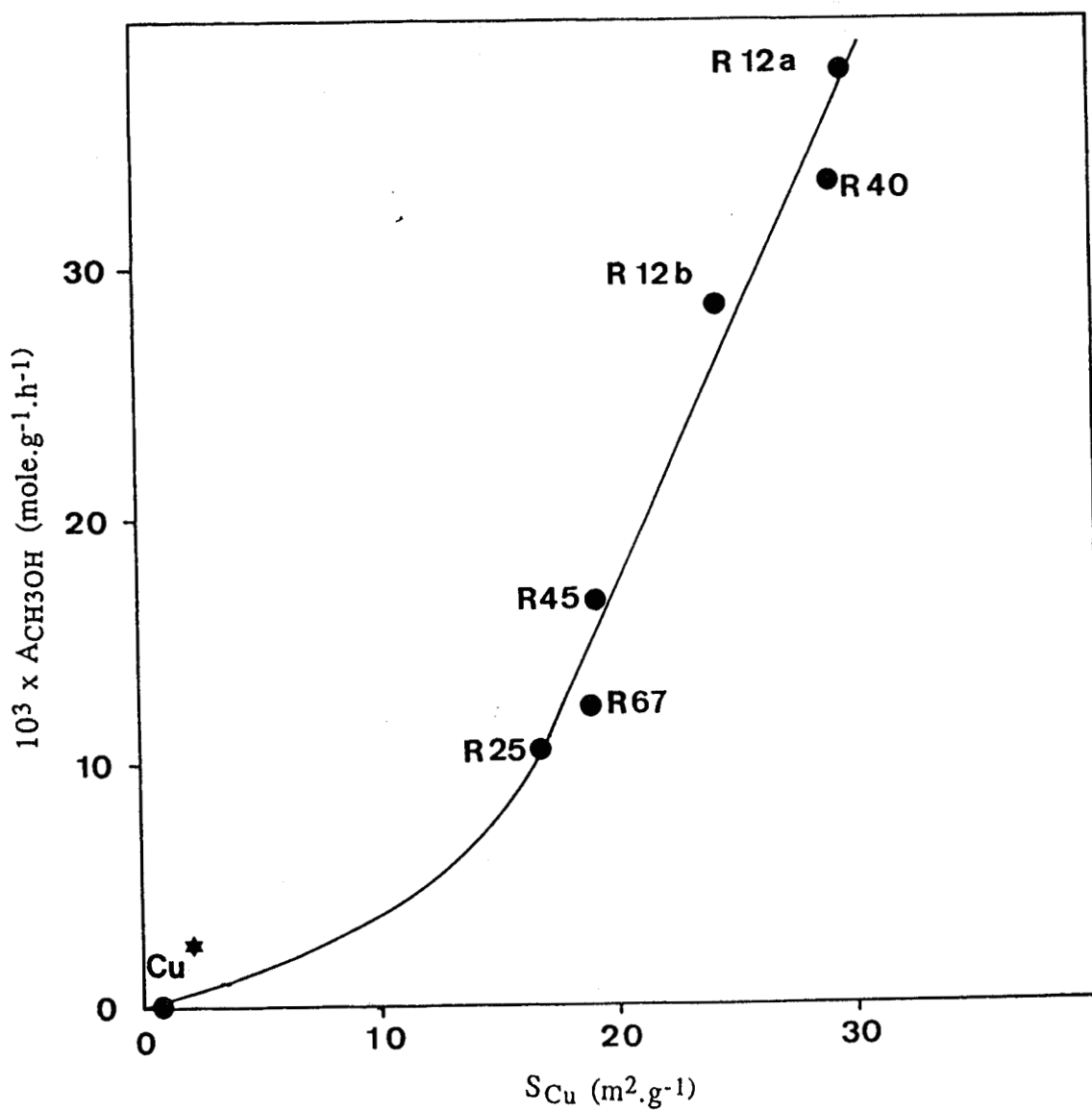
Structure des différents intermédiaires



* Réaction : 250°C - 50 bars

Figure VI.8

Evolution de l'activité dans la synthèse du méthanol en fonction de la quantité d'hydrogène total.



* Réaction : 250°C - 50 bars

Figure VI.9

Evolution de l'activité dans la synthèse du méthanol
en fonction de l'aire métallique

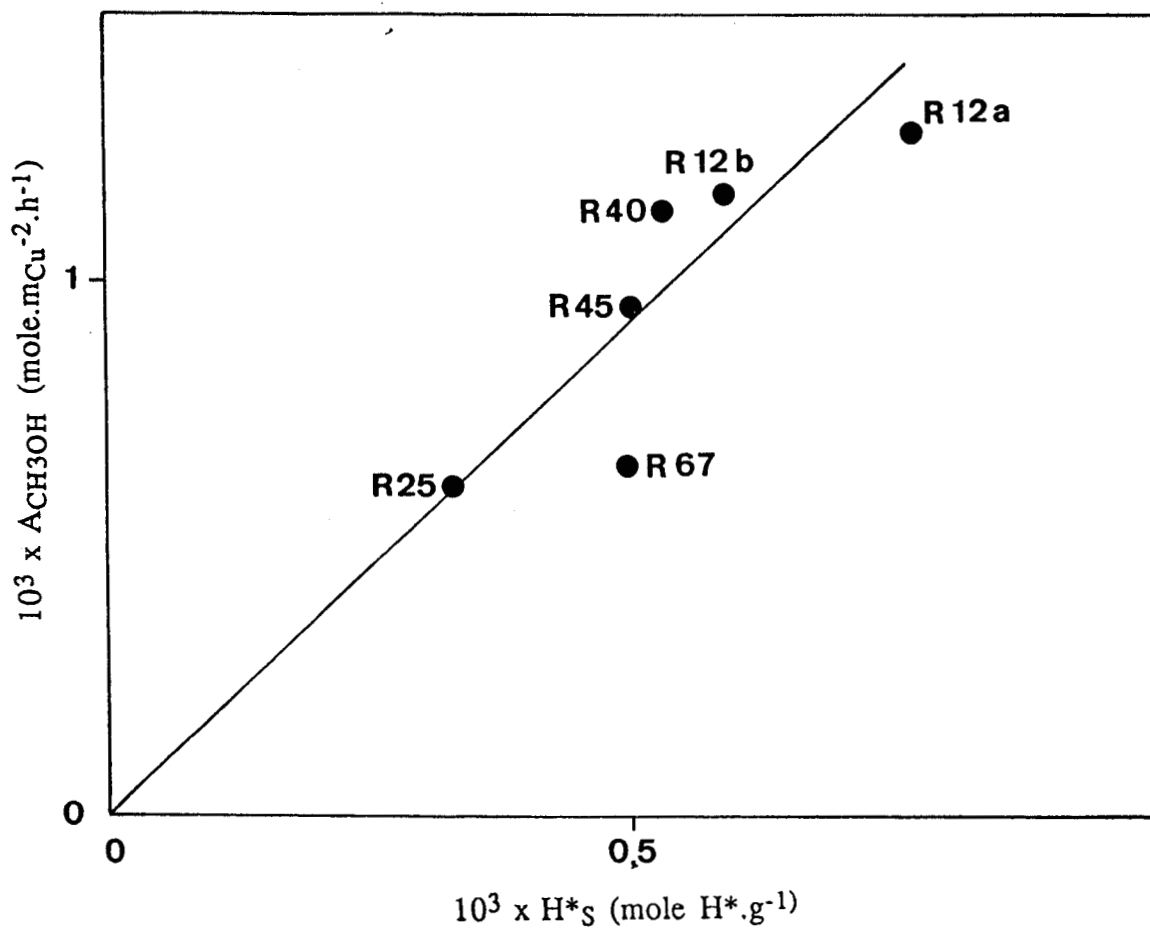
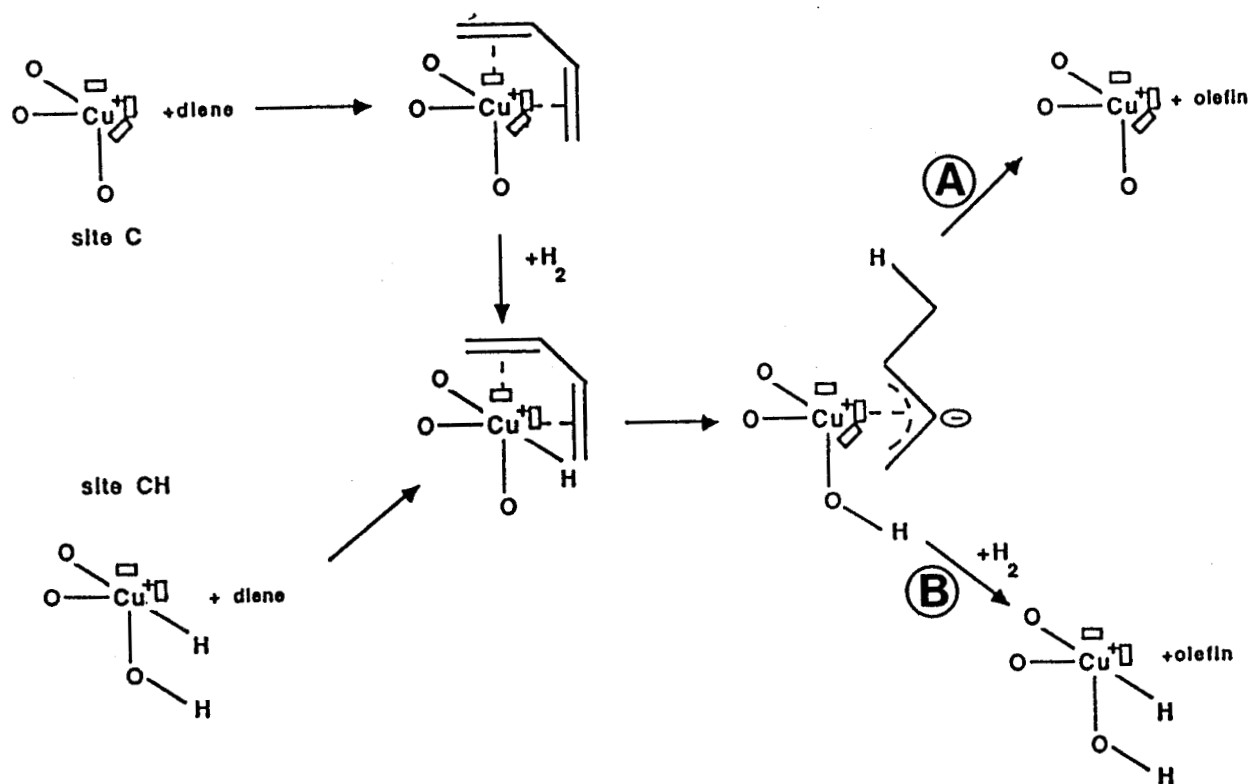


Figure VI.10

Evolution de l'activité dans la synthèse du méthanol en fonction de la quantité d'hydrogène de surface.

Partant sur ces bases et en considérant la différence de stabilité entre ces espèces réactionnelles, M. DAAGE (4) a proposé, sur les catalyseurs chromite de cuivre, et à partir de l'étude de la sélectivité par marquage au deutérium (7), un mécanisme réactionnel donné dans le schéma VI.3 :



Voie A : en absence d'hydrogène
Voie B : en présence d'hydrogène gaz

Schéma VI.3

Mécanisme réactionnel de l'hydrogénation des diènes

Ce mécanisme traduit une attaque nucléophile du diène qui conduit à la formation d'un intermédiaire anionique.

b) Mécanisme réactionnel dans la synthèse du méthanol à partir de CO/CO₂/H₂

La synthèse du méthanol étant l'une des réactions industrielles les plus étudiées, de nombreux auteurs ont tenté de mettre en évidence les espèces

intermédiaires en vue de proposer un mécanisme de réaction. Ces espèces sont essentiellement :

- à partir de CO/H₂ et/ou CO₂/H₂, les formiates sur ZnO (14,15,16,21) sur ZnAl₂O₄ (11,12,28), Cu-ZnO (17,18), Cu-ZnO-Al₂O₃ (11,12,13,19,20)

- à partir de CO/H₂, les groupements méthoxy sur ZnO (8,22), sur ZnAl₂O₄ (11), Cu-Zn-Al-O (11), Cu-Zn-Cr-O (23,25) ainsi que sur des clusters de cuivre métallique (24).

Afin de définir un mécanisme de réaction global de synthèse du méthanol à partir de CO/CO₂/H₂, F. LE PELTIER a identifié par spectroscopie infra-rouge à transformée de FOURIER, les espèces réactionnelles présentes à l'état adsorbé à la surface des mêmes catalyseurs que ceux étudiés dans ce travail et sur le solide ZnAl₂O₄. Ces espèces sont :

- **quatre espèces formiates** : l'une des espèces est adsorbée sur le cuivre et n'est détectée que dans le cas des catalyseurs Cu-Zn-Al-O en contact avec le mélange réactionnel CO₂/H₂. Les trois autres sont adsorbées sur le support. On distingue les formiates de type I (symétriques et bidentés) et I' (dissymétriques et monodentés) détectés dans tous les cas sauf sur le système Cu-Zn-Al-O et l'espèce formiate de type II proche de celle que l'on peut observer sur l'alumine et qui apparaît dans tous les cas.

- **des espèces méthoxy** : adsorbées sur le support et qui ont été observées sur tous les systèmes et pour tous les mélanges réactionnels étudiés.

- **des espèces CO coordonnées sur le cuivre (CO/Cu)** : détectées sur le système Cu-Zn-Al-O à partir du mélange réactionnel CO/H₂.

En étudiant l'évolution de ces différentes espèces en régime transitoire, et en tenant compte des résultats et conclusions tirés d'une étude cinétique, F. LE PELTIER (26) a proposé un mécanisme réactionnel (schéma VI.4) sur le support ZnAl₂O₄ et sur les catalyseurs Cu-Zn-Al-O dans le cas de l'hydrogénation du mélange CO/CO₂.

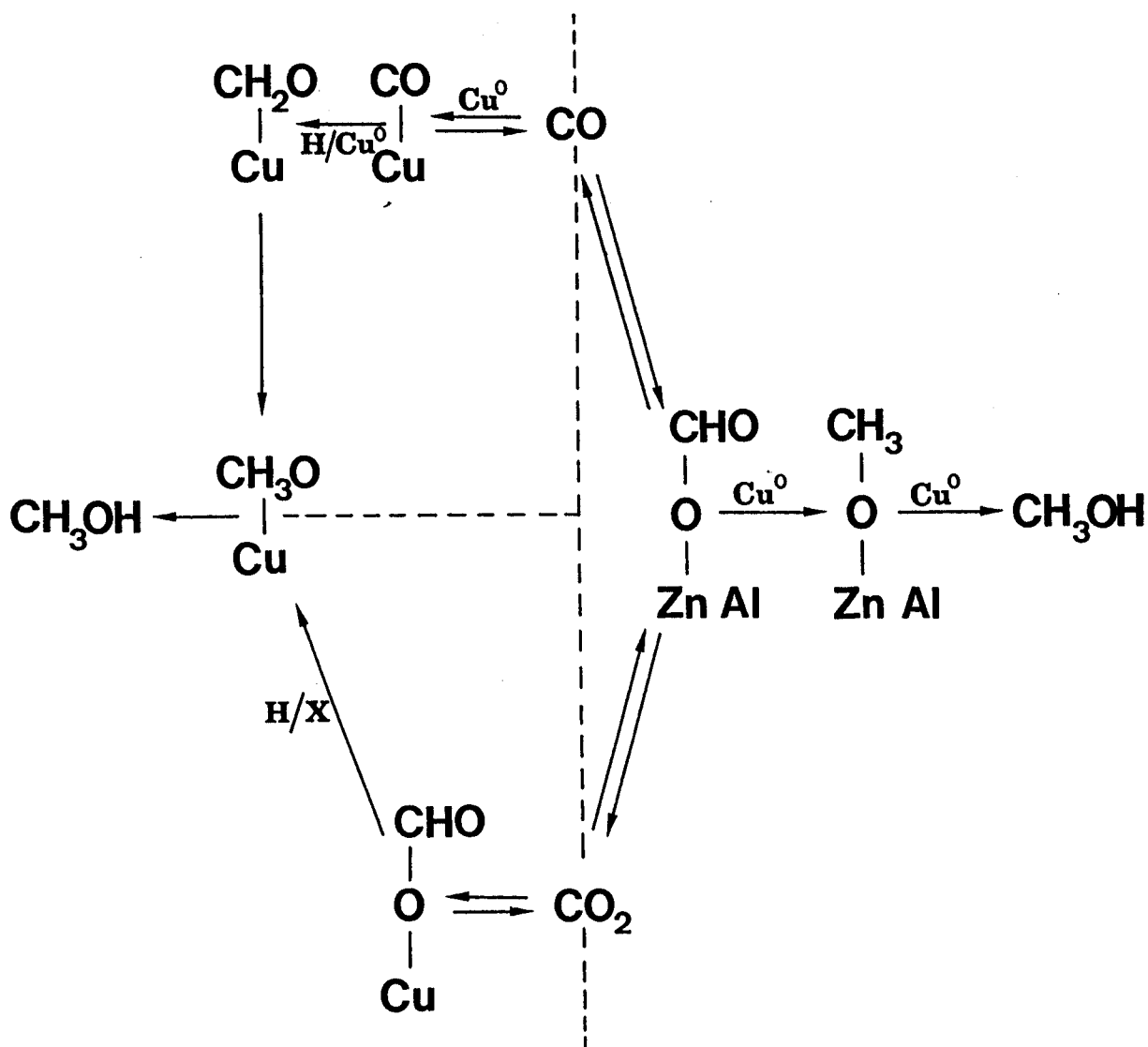
En d'autres termes, dans le cas de ZnAl₂O₄, la réduction des espèces formiates de type I formées à partir de CO ou de CO₂ conduit au méthanol. En présence de cuivre (cas de Cu/ZnAl₂O₄), il existe deux voies distinctes suivant la nature de l'oxyde de carbone réagissant :

- **hydrogénation de CO** : elle s'effectue principalement par adsorption de CO sur le cuivre mais aussi suivant une voie parallèle, avec formation de formiate I sur support très rapidement transformé en méthanol et dont la contribution à la synthèse du méthanol est faible.

- **hydrogénation de CO₂** : par l'intermédiaire des espèces formiates sur cuivre. Cette étape constitue la voie prépondérante, avec toutefois la possibilité de passer par la formation de formiate sur support de type I.

Voie 1 : synthèse sur le cuivre seul

Voie 3 : synthèse sur le support promu par le cuivre



Voie 2 : synthèse sur le cuivre promu par le support

Schéma VI.4

Mécanisme réactionnel dans la synthèse du méthanol à partir de $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$

V - DISCUSSION

Tous les résultats d'activité mettent en évidence un effet de synergie entre le cuivre et le zinc et/ou l'aluminium lorsque la préparation est faite de telle sorte

qu'une incorporation même partielle du cuivre dans le réseau de la matrice oxyde est effective.

Au niveau de la discussion concernant l'hydrogénation de l'isoprène, on distinguera les informations tirées de l'étude des catalyseurs à l'état stationnaire et de l'évolution de ces mêmes solides au cours de leur mise en conditionnement.

V.1 - HYDROGENATION DE L'ISOPRENE

a) Etat stationnaire

Le fait le plus marquant réside en la proportionnalité entre l'activité A_H et la quantité d'hydrogène de surface. On retrouve ici un point tout à fait essentiel qui avait été mis en évidence sur les solides Cu-Cr-O (1).

En ce qui concerne les autres paramètres, bien que les relations paraissent relativement simples, il est clair que A_H n'est liée à la quantité d'hydrogène total et à l'aire métallique qu'indirectement puisque l'on peut distinguer dans les deux cas deux droites : l'une correspond aux oxydes binaires, l'autre aux oxydes ternaires. On peut d'ailleurs remarquer que pour les oxydes ternaires, le mélange de phases - qui, prises indépendamment l'une de l'autre sont moins actives - contribue à accroître l'activité de façon assez prononcée.

Les sélectivités, quant à elles, sont toutes du même ordre quel que soit le solide. Ceci est vrai si l'on compare les catalyseurs Cu-Zn-O et Cu-Zn-Al-O entre eux, mais également lorsqu'on étend la comparaison aux solides Cu-Cr-O et Cu-Al-O déjà étudiés (1).

L'ensemble des corrélations va dans le sens de l'existence d'un mécanisme commun faisant intervenir l'hydrogène de surface.

b) Mise en régime des catalyseurs

L'évolution, aussi bien de l'activité que de la sélectivité en fonction du temps, permet de classer les catalyseurs en deux familles : les promoteurs et les catalyseurs de type industriel pour lesquels l'état stationnaire à 323 K est obtenu au bout d'un laps de temps beaucoup plus long.

Si l'on s'attache par exemple à l'évolution de la sélectivité à 323 K sous mélange H₂-isoprène (Fig. VI.2), il est frappant de constater l'analogie avec les courbes obtenues à 423 K sous mélange He-isoprène (Fig. III.2).

Or la variation dans la distribution des produits a été reliée à la modification des ensembles actifs (${}^3M + {}^nM'$ - n variant de 3 à 0) par suite du phénomène de blocage (Chap. III).

Ceci suggère donc que la réaction d'hydrogénation de l'isoprène sous mélange H₂-isoprène s'effectue sur le même type de sites, et qu'un phénomène de blocage existe à 323 K. Il est plus ou moins prononcé suivant la nature de l'oxyde.

Par contre, si la réaction d'hydrogénation a lieu à 423 K, l'activité est stationnaire dès le départ. Cette stabilité est probablement à relier à la dissociation de l'hydrogène moléculaire et à son transfert vers les sites hydrogénants suffisamment rapide dans ces conditions pour que le phénomène de blocage ne se fasse pas sentir.

Néanmoins, une différence au niveau de la sélectivité subsiste entre les solides à 423 K. La production d'isopentane est nettement supérieure dans le cas des catalyseurs industriels, suggérant la présence d'une plus grande proportion d'ensembles ³M + ³M' dans ces solides. Ceci est d'ailleurs en accord avec l'analyse S.P.X. de l'oxygène (Tab. II.8) qui indique une concentration moins importante de cette espèce et donc des groupements hydroxyles à la surface des catalyseurs de type industriel.

V.2 - SYNTHÈSE DU METHANOL

La seule corrélation intéressante apparaît sur la figure VI.10. Elle fait ressortir l'intervention directe du cuivre métal et de l'hydrogène de surface dans la composition du site actif pour tous les catalyseurs ternaires.

Ce résultat confirme l'hypothèse de F. LE PELTIER selon laquelle le site actif est un ensemble mixte constitué d'un site métallique Cu⁰ au contact d'un site de l'oxyde résiduel (Zn²⁺ ou Al³⁺) sur lequel l'hydrogène est présent.

Ceci met en exergue la complexité du solide qui selon les conditions de réduction et de réaction d'hydrogénation privilégie des types de sites différents. C'est sans doute aussi ce qui explique tous les désaccords que l'on peut trouver dans la littérature au sujet de cette classe de catalyseurs.

V.3 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES PRECIPITES INITIAUX

Nous terminerons cette discussion par l'influence de la structure des catalyseurs sur l'activité d'hydrogénation de l'isoprène et de synthèse du méthanol.

Le classement par activité catalytique croissante, à l'intérieur des solides binaires et ternaires est

Binaires : Cu-Zn 70-30 < Cu-Zn 30-70

Ternaires : R25 < R67 < R45 < R40

Puisque les catalyseurs sont essentiellement distingués par leur mode de préparation, on peut également les classer suivant les phases quasi-pures présentes dans les précipités :

Rodérite < Préspinelle < Hydrotalcite

De plus, on assiste à une augmentation de l'activité si l'on part d'un précurseur hydroxycarbonate polyphasique, qu'il s'agisse d'un mélange de phases uniquement ternaires (R40) ou de phases binaires et ternaires (R12a et R12b).

D'après l'ensemble des études sur les oxydes mixtes à base de cuivre, il s'avère qu'un catalyseur massique est d'autant plus performant qu'il est capable :

- non seulement d'insérer du cuivre à l'état Cu^{2+} dans son réseau dès le stade de la précipitation, mais de le maintenir en partie lors de la réduction sous forme de Cu^+ .

- de contenir une grande quantité d'hydrogène.

Or ces facultés dépendent directement de la structure. Le paramètre aire métallique est plus difficile à maîtriser mais il est lui aussi fonction de la nature du précipité initial. Néanmoins, ce facteur structure n'est probablement pas le seul puisqu'un mélange intime de phases binaires ou ternaires conduit à des solides plus performants, rappelant en cela les interactions qui existent dans les catalyseurs supportés. A la fois Q_{H^+} et S_{Cu} sont augmentés, entraînant de ce fait l'augmentation de la quantité H_s et de l'activité.

VI - CONCLUSION

L'ensemble tend à montrer que pour l'hydrogénation de l'isoprène :

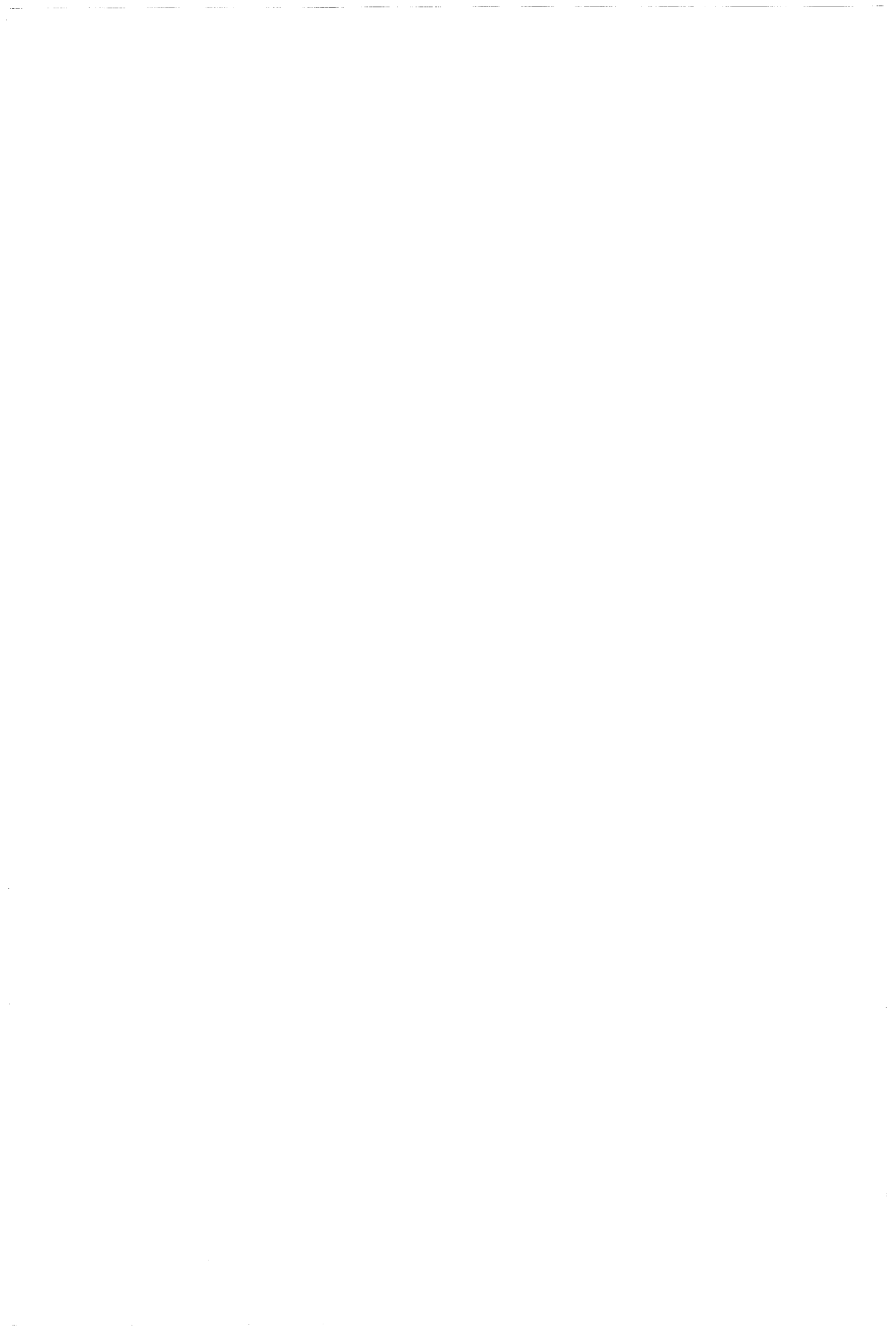
- l'activité catalytique est directement liée à l'hydrogène de surface H_s .
- le site actif est de même nature que celui mis en évidence sur Cu-Cr-O et Cu-Al-O et peut être décrit par les ensembles présentés dans le chapitre III.
- il existe un phénomène de blocage qui est plus ou moins prononcé suivant la nature de l'oxyde et la température de réaction.

On peut alors classer les catalyseurs en deux catégories :

- les promoteurs constitués à l'état précipité de phases pures
- les catalyseurs de type industriel qui sont des mélanges de phases.

Pour la synthèse du méthanol, la nature du site actif proposé par F. LE PELTIER a été confirmée et précisée.

L'influence de la nature des phases a été discutée.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
J. Catal., 107, 375 (1987).
- (2) L. JALOWIECKI, Thèse de troisième cycle, Lille (1984).
- (3) L. JALOWIECKI, Thèse de l'Université de Lille (1989).
- (3) M. DAAGE, J.P. BONNELLE
App. Catal., 16, 355 (1985).
- (5) M. DAAGE, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- (6) K. TANAKA, T. OKUHARA
J. Catal., 65, 1 (1980).
- (7) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE, A.H. TCHEN
Appl. Catal., 16, 1 (1985).
- (8) J. SAUSSEY, T. RAIS, J.C. LAVALLEY
Bull. Soc. Chim. France, 3, 305 (1985).
- (9) J. SAUSSEY, J.C. LAVALLEY, J. LAMOTTE, T. RAIS
J. Chem. Soc. Chem. Comm., 278 (1982).
- (10) W. HIRSCH, D. HOFMANN, W. HIRSWALD
8th Int. Congr. Catal., Berlin, 5, 251 (1984).
- (11) H. IDRIS, Thèse de l'Université de Strasbourg (1987).
- (12) C. CHAUVIN, Thèse de l'Université de Caen (1987).
- (13) V.E. OSTROVSKII, A.A. DYATLOV
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, T 264, 2, 363 (1982).
- (14) M. BAXKER, H. HOUGHTON, K.C. WAUGH
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 77, 3023 (1981).
- (15) D.G. RETHWISCH, J.A. DUMESIC
Langmuir, 2, 73 (1986).
- (16) A. UENO, T. ONISHI, K. TAMARU
J. Faraday Soc. Trans., 1, 3585 (1971).

- (17) J.F. EDWARDS, G.L. SCHRADER
J. Phys. Chem., 88, 5620 (1984).
- (18) G.A. VEDAGE, R. PITCHAI, R.G. HERMAN, K. KLIER
8th Int. Congr. Catal., Berlin, 2, 557 (1984).
- (19) A. DELUZARCHE et coll.
React. Kinet. Lett., 16, 207 (1981).
- (20) E. RAMAROSON, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN
Appl. Catal., 4, 281 (1982).
- (21) A.A. DYATLOV, V.E. OSTROVSKII
Kinet. Catal., 26, 997 (1985).
- (22) J. SAUSSEY, J.C. LAVALLEY, J. RAIS
J. Mol. Catal., 26, 159 (1984).
- (23) J.F. EDWARDS, G.L. SCHRADER
J. Catal., 94, 175 (1985).
- (24) D.L. ROBERTS, L. CHAN, G.L. GRIFFIN
Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem., 31, 227 (1986).
- (25) S. TSUCHIVA, T. SHIBA
J. Catal., 4, 116 (1965).
- (26) F. LE PELTIER, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (1989).
- (27) T. FORTIN, Thèse de l'Université de Poitiers (1986).
- (28) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal., 16, 15 (1985).
- (29) J. BARBIER, Th. FORTIN, Ph. COURTY, P. CHAUMETTE
Bulletin de la Société Chimique de France, 6, 925 (1987).
- (30) A. KIENNEMANN, H. IDRIS, J.P. HINDERMANN, J.C. LAVALLEY, A. VALLET,
P. CHAUMETTE, Ph. COURTY
Appl. Catal., 59, 165 (1990).
- (31) M. DAAGE, J.P. BONNELLE
"Proceedings of the International Symposium, Lion" (G.M. PAJONK, S.J.
TEICHNER, J.E. GERMAIN, Eds), p. 261, Elsevier, Amsterdam (1983).
- (32) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE, A.H. TCHEN
Appl. Catal., 16, 1 (1985).

CONCLUSION GENERALE

Partant d'une étude de caractérisation de l'état oxyde des systèmes Cu-Zn-Al-O réalisée à l'Institut Français du Pétrole par F. LE PELTIER, nous nous sommes attaché à compléter ce travail en suivant l'évolution des solides au cours de leur réduction.

Les principaux éléments dégagés de cette étude sont :

- la présence dans l'état réduit à 523 K de Cu^0 à la surface avec une fraction de cuivre $> 6\%$) à l'état partiellement oxydé et inséré dans le réseau de Zn-Al-O.
- la présence d'une espèce hydrogène H^* extractible, localisée dans le réseau des oxydes résiduels.
- l'existence d'ions OH^- relativement mobiles auxquels nous avons attribué un phénomène de blocage des sites hydrogénants.

La prise en compte de ces différents points, associée à une étude de distribution des produits dans les expériences de consommation des espèces hydrogène par l'isoprène après différents temps d'attente sous hélium, nous ont amené à établir des modèles de sites actifs constitués par l'association d'un ion Cu^+ avec trois insaturations de coordination (dont l'une est occupée par une espèce hydrogène H^*) et d'un ion Zn^{2+} ou Al^{3+} avec 0, 1, 2 ou 3 insaturations de coordination.

Après réduction, le solide présente un grand nombre d'insaturations de coordination qui lui confèrent une stabilité relativement grande. Ainsi, sous hélium ou sous mélange réactionnel (hélium-isoprène à 423 K ou hydrogène-isoprène à 323 K), le système, par phénomène de réarrangement lié à la migration de

groupements hydroxyles vers la surface, passe par une succession d'états de plus en plus stables correspondant chacun à un produit de réaction bien défini.

Par ailleurs, l'ensemble des propriétés des réservoirs d'hydrogène établies dans le chapitre II, le phénomène de blocage des sites ainsi que la prise en compte de l'ensemble des réactions susceptibles de se produire à la surface des catalyseurs nous ont conduit à proposer un modèle cinétique d'extraction des espèces hydrogène. Ce modèle a permis d'évaluer la quantité d'espèces hydrogène localisées à la surface et dont l'intérêt défini dans les chapitres V et VI se résume comme suit :

- d'une part, en vérifiant la fiabilité de la méthode gravimétrique mise au point au laboratoire, nous avons mis en évidence la nécessité d'introduire cette quantité d'hydrogène dans le calcul des aires métalliques

- d'autre part, grâce à la recherche de corrélations entre l'activité d'hydrogénation de l'isoprène et les différents paramètres caractéristiques des solides, nous avons montré l'importance de cette espèce hydrogène dans la réaction catalytique.

En outre, en ce qui concerne la synthèse du méthanol, une justification de l'hypothèse de F. LE PELTIER - selon laquelle le site actif est un ensemble mixte constitué de cuivre métal en contact avec un site de l'oxyde résiduel (Zn^{2+} ou Al^{3+}) sur lequel l'hydrogène est présent - a été apportée.

Enfin, nous avons pu tout au long de ce travail distinguer les promoteurs (ou phases quasi-pures à l'état précipité) des catalyseurs de type industriel (mélanges de ces phases), et discuter l'influence de la nature des phases sur les caractéristiques et performances de ces catalyseurs à base de cuivre.

D'un point de vue plus général :

- la présence d'hydrogène
- la nature du site actif dans l'hydrogénation de l'isoprène
- le phénomène de blocage des sites

sont communs à toute une classe de catalyseurs à base de cuivre (Cu-Cr-O, Cu-Al-O).

Le phénomène de blocage des sites existe également dans des catalyseurs intermétalliques ($CeNi_x$) oxydés puis réduits.

Enfin, la notion d'ensemble actif comportant un ou deux types de cations avec un certain nombre d'insaturations de coordination pouvant capter l'hydrogène est un phénomène relativement général puisqu'il englobe également les sulfures présents dans les catalyseurs d'hydrotraitement.

ANNEXE I

THERMOGRAVIMETRIE - AIRES METALLIQUES

On étudie la variation de la masse d'un échantillon avec la température, le temps et pour différentes atmosphères gazeuses.

A) MONTAGE

Le montage utilisé est représenté sur la figure I. Il comporte une partie de purification et d'introduction des gaz, couplée à une électrobalance SARTORIUS de type 4102 dont la sensibilité est de 0,1 μ g pour une prise d'essai de 100 mg (le montage est symétrique au niveau de la balance).

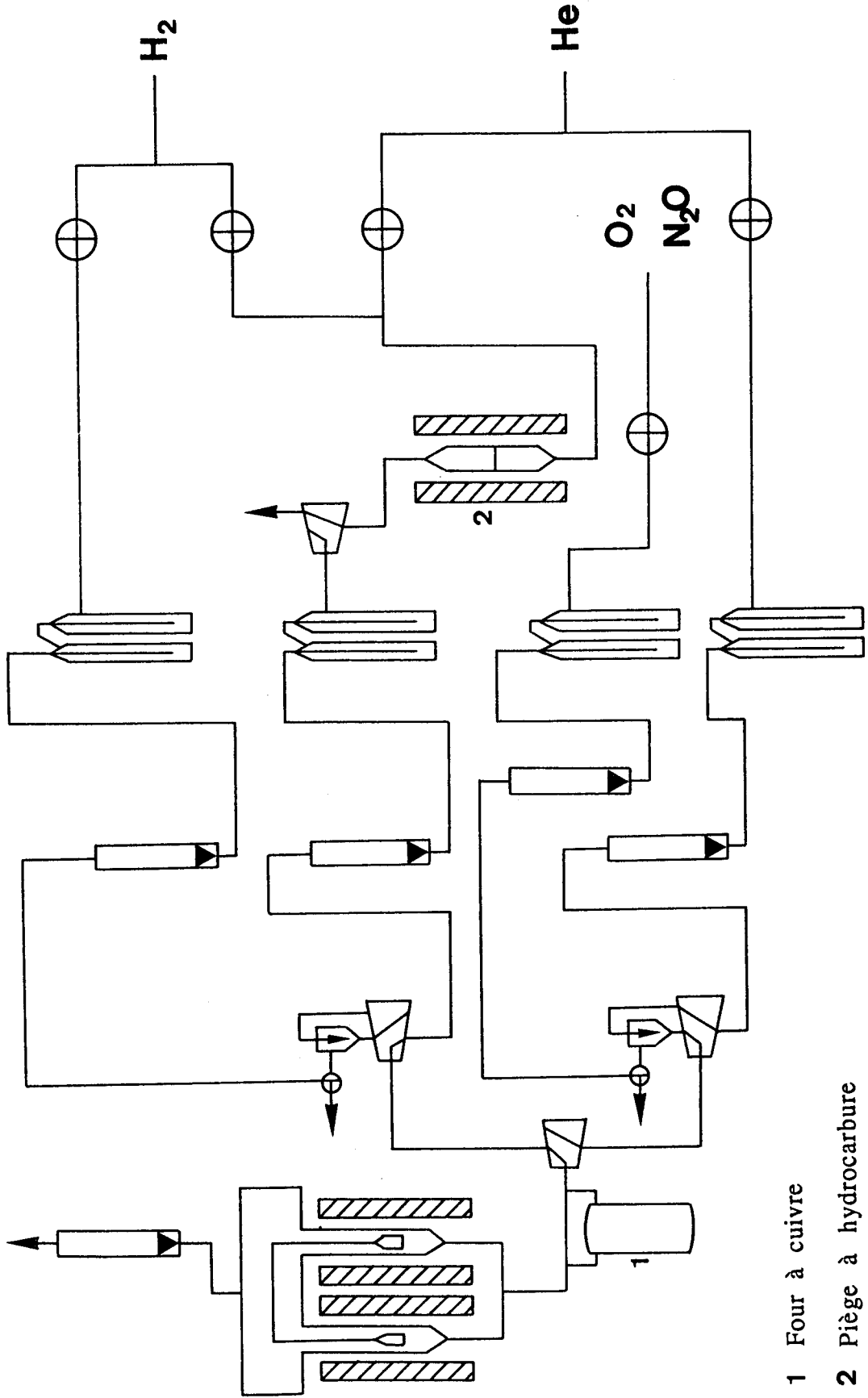
Les gaz utilisés proviennent de la Société "L'Air Liquide" et ce sont :

- l'oxygène N45 (99,995% en oxygène)
- l'hydrogène, l'azote et l'hélium de qualité U
- le protoxyde d'azote.

Un four à cuivre placé sur le trajet des circuits gazeux d'azote et d'hélium purifie ceux-ci de toutes traces d'oxygène.

Tous les gaz sont par ailleurs desséchés par passage dans plusieurs pièges refroidis à -80°C . Des débitmètres et des vannes interposés sur chacun des circuits permettent de fixer la composition des mélanges gazeux :

He pur : 5 l/h
H₂ pur : 5 l/h
H₂/He : 20 à 30% de H₂, débit total de 5 l/h



1 Four à cuivre

2 Piège à hydrocarbure

→ vers l'extérieur

Figure 1

Montage de thermogravimétrie

O₂/He : 5 à 10% de O₂, débit total de 5 l/h
N₂O/He : 10% de N₂O, débit total de 5 l/h.

B) ANALYSES

1°) MESURE DES AIRES BET

L'échantillon, dans un état oxydé ou après sa réduction, est purgé sous hélium pendant 20 à 30 minutes. Quand la masse enregistrée est stable, les tubes contenant les deux nacelles (tare et échantillon) sont portés à la température de l'azote liquide (-196°C) : l'état correspondant est noté état 0.

Différents débits d'azote dans l'hélium sont alors successivement admis dans le circuit, et on suit l'évolution de la masse d'azote physisorbée pour chaque pression partielle d'azote.

Les pressions partielles d'azote étudiées sont telles que :

$$0,05 \text{ atm} < P/P_0 < 0,3 \text{ atm}$$

où P₀ est égale à 1 atm et représente la tension de vapeur saturante de l'azote à -196°C.

2°) MESURE DES AIRES METALLIQUES

Après réduction sous hydrogène, le circuit est purgé sous hélium à la température de réduction pendant 1 heure. Les tubes sont ramenés à la température ambiante puis plongés dans un bain d'azote liquide. Du point de vue gravimétrique, on obtient ainsi le niveau de référence : état 0.

Un flux de O₂ à 5% dans l'hélium est envoyé dans le circuit pendant 10 à 20 minutes afin d'éviter la condensation de l'oxygène au fond des tubes. L'ensemble du circuit est ensuite remis sous flux d'hélium pendant une demi-heure. Les tubes contenant les nacelles sont enfin rapidement ramenés à la température de -120°C à l'aide d'un bain réfrigérant (éthanol pur de température de solidification comprise entre -115 et -120°C) et la mesure de la chimisorption de l'oxygène est effectuée : état I.

C) EXPRESSION DES RESULTATS

1°) AIRE BET

Les aires spécifiques sont calculées suivant la théorie BET.

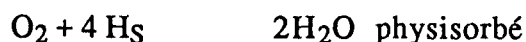
2°) AIRE METALLIQUE

On admet qu'un atome d'oxygène est adsorbé sur deux atomes de cuivre superficiels (1,2,3). L'aire métallique S_{Cu} est donnée par l'expression :

$$S_{Cu} = N_o \times 13,5 \cdot 10^{-20} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ catalyseur)}$$

expression dans laquelle :

- $13,5 \cdot 10^{-20}$ représente l'aire (en m^2) occupée par deux atomes de cuivre.
- N_o est le nombre d'atomes d'oxygène effectivement adsorbés par gramme de catalyseur
 N_o est donné par $N_o = N'_o - H_S/2$
- N'_o est la quantité totale d'oxygène consommé, déterminée à partir de la variation de masse
- $H_S/2$ est un terme correctif qui tient compte de la réaction entre de l'oxygène et les espèces hydrogène de surface (H^*) pour donner de l'eau physisorbée (4) suivant la réaction :



La quantité H_S est déterminée à l'aide du modèle cinétique établi dans le chapitre IV.

Connaissant alors le nombre d'atomes de cuivre par groupement formulaire (5) et le rayon atomique du cuivre ($1,28 \text{ \AA}$) on peut calculer le volume occupé par l'ensemble du cuivre (V_{Cu}) et accéder à la taille moyenne des particules de cuivre :

$$d_{calc.} = 6 V_{Cu} / 0,74 S_{Cu}$$

L'ensemble des résultats est ramené au gramme de catalyseur.

ANNEXE II

TESTS CATALYTIQUES - RESERVOIRS D'HYDROGENE

L'intérêt de cette étude est de tester et de comparer les performances des catalyseurs.

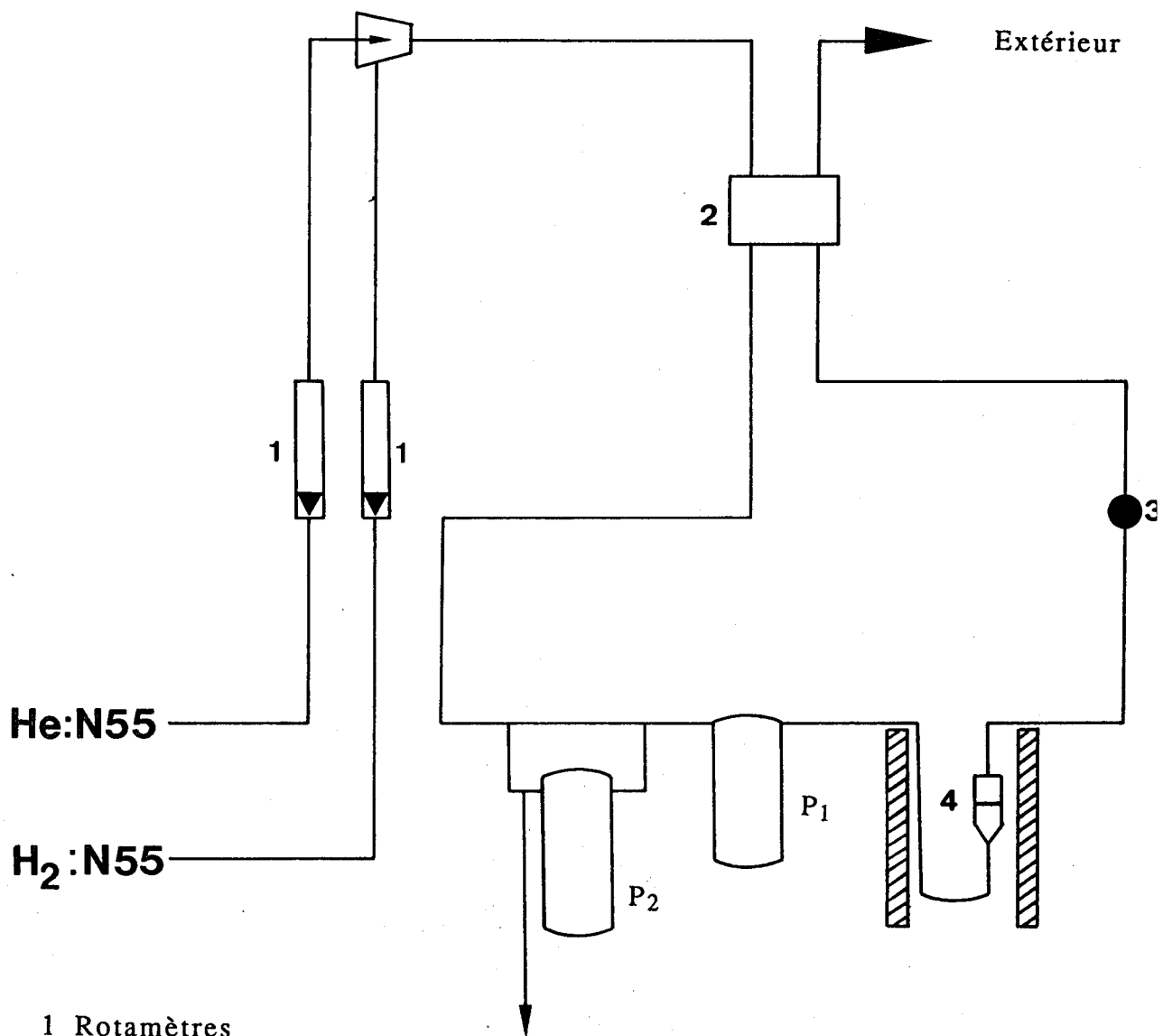
A) MONTAGE

Les réactions d'hydrogénation des diènes sont effectuées dans un micro-réacteur sous flux, réalisé en verre et comportant une plaque frittée sur laquelle sont déposés les grains de catalyseurs (Fig. II).

1°) INTRODUCTION ET PURIFICATION DES GAZ

Les gaz utilisés sont extrêmement purs : hydrogène et hélium N55 (99,9995% de pureté). L'oxygène étant un poison pour le catalyseur, un piège contenant du Pt/zéolithe a été placé sur le trajet de l'hélium. Débitmètres et vannes placés sur chacun des circuits permettent de fixer la composition des mélanges gazeux.

He pur : 2 l/h
H₂ pur : 2 l/h
H₂/He : 50% de H₂, débit total 4 l/h



- 1 Rotamètres
- 2 Catharomètre
- 3 Septum
- 4 Réacteur

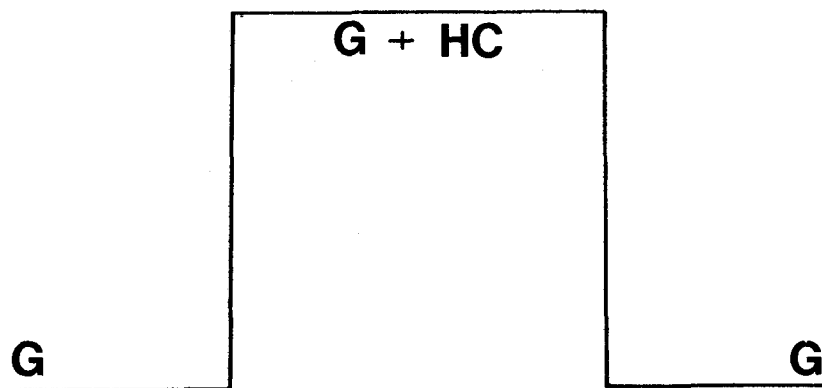
Figure II

Montage tests catalytiques

2°) INTRODUCTION DE L'HYDROCARBURE (ISOPRENE)

Elle est faite à l'aide d'un piège à injection (tube en U) qui peut être isolé du reste du circuit sans interruption du flux gazeux. Une fois plongé dans l'azote liquide, son chargement en hydrocarbure s'effectue à l'aide d'une seringue et la contamination extérieure est évitée grâce à un pompage sous vide primaire. L'azote est ensuite remplacé par de l'eau à température ambiante et la pression partielle d'hydrocarbure dans le mélange est alors fixée par passage dans un piège plongeant dans un mélange réfrigérant (eau-éthanol) de composition déterminée et refroidi à l'aide de l'azote liquide. Il s'agit d'une distillation à faible température.

Un catharomètre détecte la variation de conductivité thermique (directement liée à la variation de concentration) au passage de l'hydrocarbure. Un enregistreur permet de contrôler et de corriger la pression d'hydrocarbure qui arrive sur le catalyseur. Son signal rectangulaire est donné sur le schéma suivant :



G: gaz vecteur (hélium ou hydrogène)

HC: hydrocarbure (isoprène)

Les pressions partielles d'hydrocarbure sont fixées à :

- 6 - 8 torrs : dans le dosage des réservoirs d'hydrogène sous hélium
- 19 - 21 torrs : dans les tests catalytiques sous flux d'hydrogène

B) PRELEVEMENT ET ANALYSE DES PRODUITS

Les produits formés au cours de la réaction sont prélevés à l'aide d'une seringue à gaz, à partir d'un septum placé à la sortie du réacteur.

Les produits sont analysés par chromatographie en phase gaz à détection "F.I.D." (Varian modèle 3700). La colonne appropriée est une colonne capillaire squalane (100 m ; 0,2 mm) maintenue à 45°C. La température de l'injecteur est 100°C et celle du détecteur 200°C ; le gaz vecteur est l'hélium.

C) EXPRESSION DES RESULTATS

La composition du mélange à la sortie du réacteur est directement donnée par les chromatogrammes.

Sachant que la surface (S) d'un pic, représentatif de l'espèce i est proportionnelle à la concentration, la conversion de cette dernière est donnée par :

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

La conversion de l'ensemble des produits hydrogénés j est donnée par :

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

La sélectivité en produit j_1 est :

$$S = \frac{S_{j_1}}{\sum_j S_j}$$

L'activité (A_H) d'un catalyseur étant le nombre de moles de réactif converti par unité de temps et par unité de masse (m) de catalyseur

$$A_H = \frac{\text{vitesse d'hydrogénation } (V_H)}{m}$$

avec $V_H = \frac{\alpha}{100} \times \frac{d_{H_2} \text{ (ou He)}}{P_{H_2} \text{ (ou He)}} \times \frac{P_{HC}}{V_M} \quad \text{mol.h}^{-1}$

où : $d_{H_2} \text{ (ou He)}$: débit d'hydrogène (ou d'hélium)

$P_{H_2} \text{ (ou He)}$: pression d'hydrogène (ou d'hélium) = 1 atm

- . P_{HC} : pression partielle d'hydrocarbure
- . V_M : volume moléculaire à pression atmosphérique et à température ambiante

CALCUL DE LA QUANTITE D'HYDROGENE DU RESERVOIR

L'utilisation du système dynamique nous permet de connaître à chaque instant la quantité d'hydrogène consommable, Q_{H*}, par intégration de la courbe de dosage par l'isoprène qui traduit la vitesse de disparition des espèces H* en fonction du temps (Fig.II.5)

$$Q_{H^*} = n_{HC} \times \alpha_m \times 2 \times \frac{1}{m} \quad \text{moles H}^* \cdot \text{g}^{-1}$$

- avec : n_{HC} : nombre de moles d'hydrocarbure hydrogéné
- m : masse du catalyseur (gramme)
- α_m : conversion moyenne en produits hydrogénés

$$Q_{H^*} = d_T \frac{P_{HC}}{P_T} \times \frac{1}{V_M} \times \frac{t_C}{60} \times \alpha_m \times 2 \times \frac{1}{m}$$

(moles H*·g⁻¹)

- où : d_T : débit total en l.h⁻¹
- P_T : pression totale = 760 torrs
- P_{HC} : pression partielle d'hydrocarbure en torrs
- t_C : durée totale de la consommation en minutes.

ANNEXE III

SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES

A) SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (S.P.X.)

1°) PRINCIPE

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) consiste en la mesure précise de l'énergie cinétique (E_{CA}) de photoélectrons émis par un échantillon bombardé avec un rayonnement X monoénergétique $h\nu$. Le principe de conservation de l'énergie permet de déduire avec suffisamment de précision l'énergie de liaison (E_{LA}) des électrons suivant la relation :

$$E_{CA} = h\nu - E_{LA}$$

Pour tenir compte d'un phénomène d'effet de charge peu reproductible pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs, on utilise l'expression suivante :

$$E_{LA} = E_{CC1s} + 285 - E_{CA}$$

où $E_{CC1s} + 285 = h\nu$ (corrigé)

avec E_{CC1s} : énergie cinétique (mesurée) de l'électron 1s du carbone de référence (en eV)

285 : énergie de liaison de l'électron 1s du carbone de référence (en eV)

2°) APPAREILLAGE (ANALYSE S.P.X. ET AUGER)

Les échantillons devant subir des traitements thermiques préalables ont été étudiés avec un spectromètre "LEYBOLD-HERAUS" LHS 10 représenté sur la figure III.

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique.

3°) ANALYSE QUÁLITATIVE

Les énergies de liaison électronique sont caractéristiques de la nature des atomes constituants. Leur détermination permet l'identification de ces atomes, donc l'analyse de n'importe quel atome possédant des électrons de coeur (tous les éléments sauf H).

De plus, ces énergies de liaison des électrons de coeur peuvent subir de légères modifications suivant l'environnement chimique de l'atome. La mesure de ces déplacements est très importante pour obtenir une information chimique précieuse, en particulier sur le degré d'oxydation.

Eventuellement, l'existence de pics supplémentaires (AUGER) complète les informations fournies.

Sur le plan pratique, l'échantillon est bombardé sur une surface de l'ordre du cm^2 . Une caractérisation importante concerne la profondeur analysée. Les électrons qui portent l'information intéressante sont ceux qui n'ont subi aucune interaction après leur émission. Ils sont donc issus de couches très superficielles. La profondeur d'analyse dépend donc du libre parcours moyen des électrons (l'atténuation des RX est négligeable devant ces profondeurs). Ces libres parcours moyens, fonction de l'énergie cinétique des électrons, varient de 5 à 50 Å entre 50 à 2000 eV. Ils dépendent aussi du matériau, mais moins nettement. Cela nous conduit à dire que l'analyse s'effectue sur une épaisseur de l'ordre d'une cinquantaine d'Angströms au moins.

De plus, la mesure des énergies cinétiques d'électrons issus de différents niveaux électroniques d'un même élément chimique permettra de comparer la composition des premières couches d'un solide (surface) avec celle des couches plus profondes (volume).

4°) ANALYSE SEMI-QUANTITATIVE

Elle utilise l'intensité (I) du signal S.P.X. qui est fonction de la concentration d'un élément donné et d'un certain nombre de paramètres atomiques et de constantes d'appareillage.

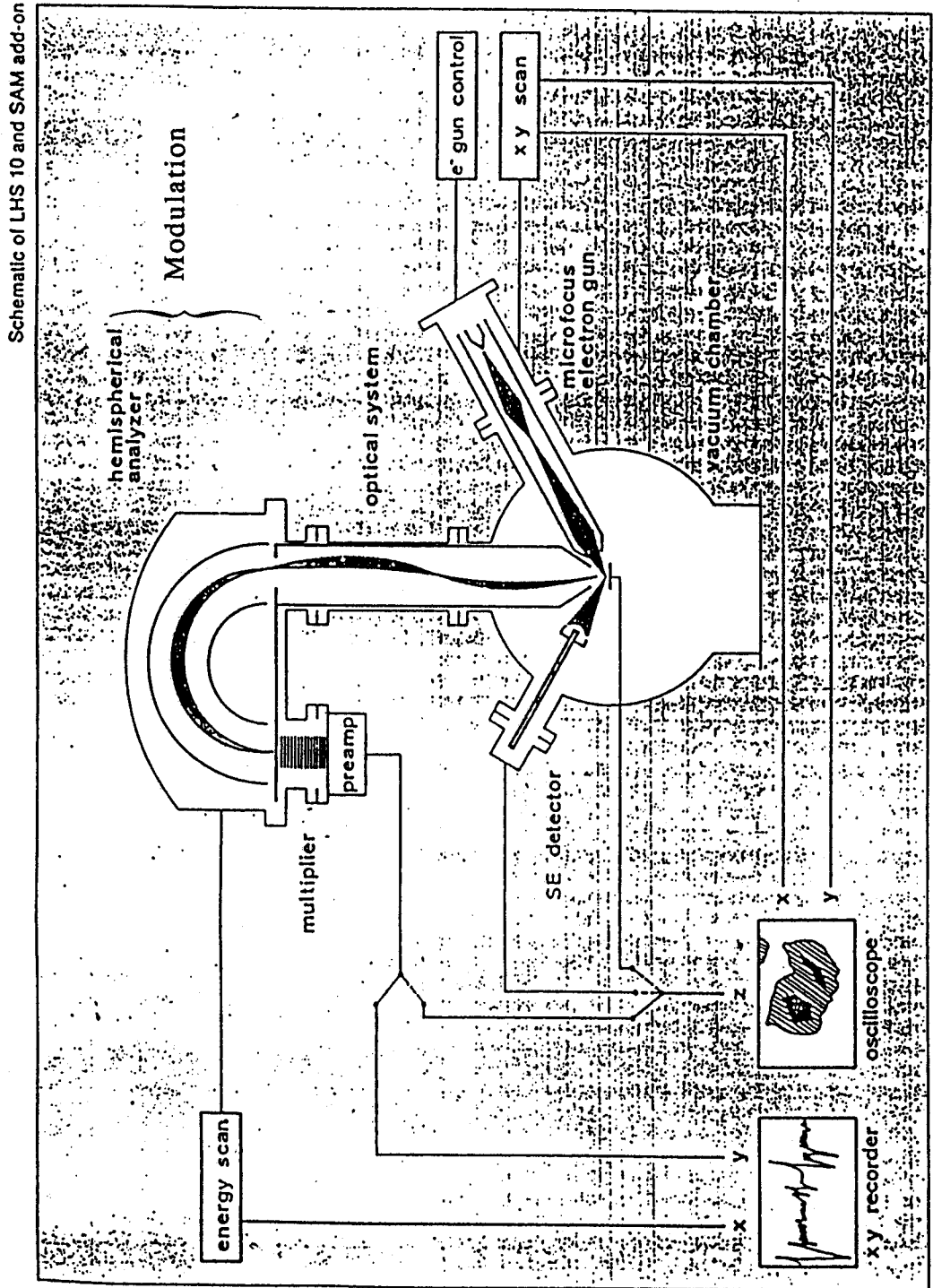


Fig. III : Spectromètre de photoélectron

$$I = F \times n \times \sigma \times \lambda \times T \times \left[1 - \exp \left(\frac{-Z}{\lambda \sin \theta} \right) \right]$$

avec F: flux de photons incidents

n: nombre d'atomes (centres émetteurs) par unité de volume de l'élément

σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

λ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement d'un photoélectron

T: facteur de transmission du spectromètre

Z: profondeur analysée

θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

Pour un échantillon d'épaisseur infinie, la relation devient :

$$I = F \times n \times \sigma \times T \times \lambda$$

Comme il est difficile d'évaluer certains termes (F en particulier), on ne peut avoir accès de façon précise qu'au rapport d'intensités entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B qui permet de déterminer les rapports atomiques de surface.

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} \times \frac{\sigma_{Bj}}{\sigma_{Ai}} \times \frac{\lambda_{Bj}}{\lambda_{Ai}} \times \frac{T_{Bj}}{T_{Ai}}$$

Dans les conditions de fonctionnement du spectromètre :

$$T = aE_c \text{ où } E_c : \text{énergie cinétique de l'électron analysé}$$

$$\lambda = bE_c^\alpha \text{ avec } 0,5 < \alpha < 0,8$$

$$\text{d'où } \frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} \times \frac{\sigma_{Bj}}{\sigma_{Ai}} \times \left(\frac{E_{cBj}}{E_{cAi}} \right)^{1+\alpha}$$

Les valeurs de σ sont données par les calculs théoriques de SCOFIELD (6).

L'insuffisance de cette approche réside dans la détermination des rapports de concentration de certains éléments de surface, du fait que certains de leurs pics électroniques sont interpénétrés ; c'est par exemple le cas du cuivre et de l'aluminium des systèmes Cu/ZnO/Al₂O₃ étudiés dans ce travail.

Ceci nous a donc amené à développer un modèle de calcul de ces concentrations en surface, basé sur une approche quantitative de la spectroscopie AUGER.

B) SPECTROSCOPIE AUGER - AUGER

1°) INTRODUCTION

Les atomes d'une substance soumise à une excitation électronique peuvent s'ioniser. Le niveau électronique perturbé est alors comblé par un électron plus externe avec émission soit d'un photon X, soit d'un électron AUGER.

L'énergie de l'électron émis par effet AUGER est indépendante de celle des électrons primaires et caractérise l'élément chimique analysé.

L'analyse AUGER peut conduire à un calcul semi-quantitatif complémentaire des résultats S.P.X.

2°) FORMALISME DE LA SPECTROSCOPIE AUGER

Du fait de la faiblesse relative des intensités des pics AUGER par rapport à celle du fond continu (émission secondaire, rétrodiffusions inélastiques, ... etc.), la détection des pics AUGER dans la distribution $N(E)$ (spectre inégré) est assez imprécise. L'analyse peut toutefois être effectuée par détection du signal dérivé dN/dE dans lequel la contribution du fond continu est quasi-nulle. Ceci est rendu possible par l'étroitesse des transitions AUGER et la variation relativement lente de la pente du fond continu au-dessus de 50 eV.

Dans le cas des solides homogènes, si on tient compte des facteurs expérimentaux relatifs au spectromètre, l'expression de la hauteur pic à pic d'un signal dérivé s'écrit (7) :

$$I_{\alpha,XYZ} = I_0 \sigma_{\alpha,X}(E_p) \left[1 + \frac{\sum \sigma_{CK}}{\sigma_{\alpha,X}} \right] \left[1 + r_{\beta}(E_{\alpha,XYZ}, \psi) \right] \cdot (\gamma_{\alpha,XYZ} \cdot F_{\alpha,XYZ} \cdot \lambda_{\beta}(E_{\alpha,XYZ}) \cos \theta \cdot T(E_{\alpha,XYZ}) \cdot C_{\alpha} \cdot N_{\beta} D(E_{\alpha,XYZ}) \cdot A_{\alpha,XYZ}$$

α est relatif à l'élément analysé par l'intermédiaire de transitions entre les niveaux d'énergie X, Y et Z.

I_0 : courant d'électrons primaires

$\sigma_{\alpha,X}(E_p) \left[1 + \frac{\sum \sigma_{CK}}{\sigma_{\alpha,X}} \right]$: section de capture ionisante

$\left[1 + r_{\beta}(E_{\alpha,XYZ}, \psi) \right]$: coefficient de rétrodiffusion

$\gamma_{\alpha,XYZ} \cdot F_{\alpha,XYZ}$: probabilité de la transition AUGER

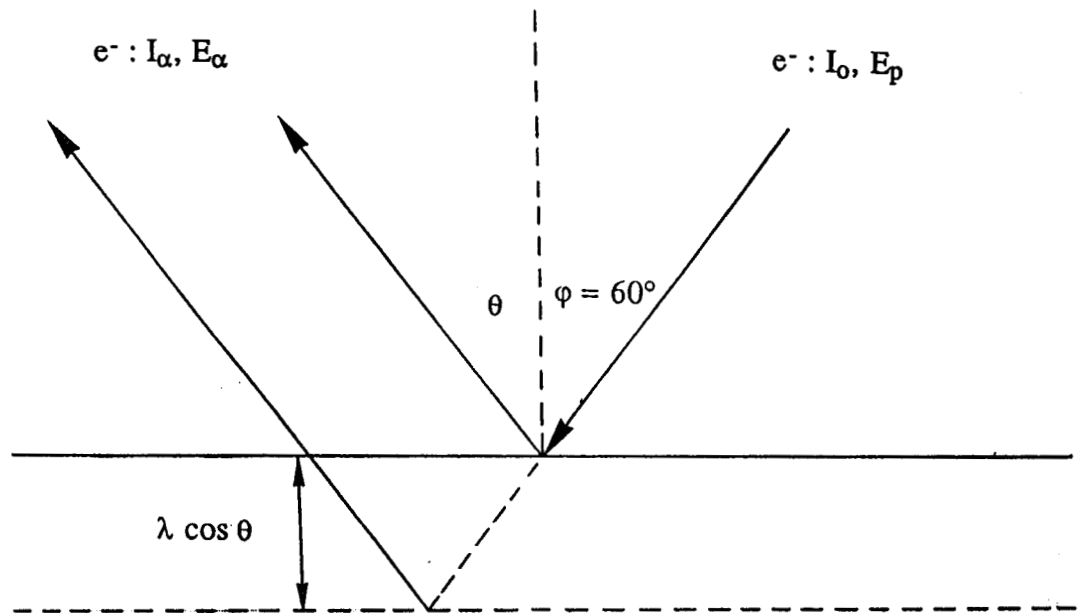
$\lambda_{\beta}(E_{\alpha,XYZ})$: libre parcours moyen

θ : angle d'échappement par rapport à la normale à la surface de l'échantillon

$T(E_{\alpha,XYZ})$: facteur de transmission de l'analyseur

$D(E_{\alpha,XYZ})$: efficacité du détecteur

$A_{\alpha,XYZ}$: facteur d'asymétrie du pic AUGER



DEFINITION DES PARAMETRES

a) Section de capture : $\sigma_{\alpha,X}(E_p) \left[1 + \Sigma \sigma_{CK} / \sigma_{\alpha,X} \right]$

* La section de capture est donnée par l'expression

$$\sigma_{\alpha,X} = (n_X \sigma_0 / E_c^2 U) \left(\frac{U-1}{U+1} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2U} \right) \text{Ln}(2,7 + (U-1)^{1/2}) \right] \quad (8)$$

où n_X : nombre d'électrons du niveau X

$U = E_p / E_c$ avec E_p : énergie du faisceau incident (eV)

E_c : énergie de liaison de l'électron dans le niveau X (eV)

$$\sigma_0 = 6,56 \cdot 10^{-14} \text{ (eV}^2 \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

* $1 + \Sigma \sigma_{CK} / \sigma_{\alpha, X}$: facteur correctif en raison d'une ionisation supplémentaire du niveau par des transitions de COSTER-KRONIG (Fig. IV)

b) Facteur de rétrodiffusion : $1 + r_{\beta}(E_{\alpha, XYZ}, \psi) = R$

Le coefficient de rétrodiffusion varie avec le numéro atomique. Il prend en compte l'ionisation créée par les électrons primaires et tous les électrons issus de chocs successifs pourvu que leurs énergies soient supérieures à E_c .

Plusieurs expressions suivant l'angle d'incidence du faisceau excitateur.

$$* \psi = 0^\circ : R = 1 + (2,34 - 2,10Z_{\beta}^{0,14})U^{-0,35} + (2,58Z_{\beta}^{0,14} - 2,98)$$

$$* \psi = 30^\circ : R = 1 + (0,462 - 0,777Z_{\beta}^{0,20})U^{-0,32} + (1,15Z_{\beta}^{0,20} - 1,05)$$

$$* \psi = 45^\circ : R = 1 + (1,21 - 1,39Z_{\beta}^{0,13})U^{-0,33} + (1,94Z_{\beta}^{0,13} - 1,88)$$

où Z_{β} : numéro atomique moyen de l'échantillon

$$U = E_p / E_c$$

c) Probabilité de transition AUGER : $(\gamma_{\alpha, XYZ} \cdot F_{\alpha, XYZ})$

Elle est donnée par la relation de BURHOP (9)

$$\gamma = 1 - \frac{Z^4}{Z^4 + a_1}$$

Elle est donc liée au numéro atomique Z de l'élément émetteur

$a = 1,12 \cdot 10^6$; $6,4 \cdot 10^7$ et $5,9 \cdot 10^8$ respectivement pour les couches K, L et M

$$F_{\alpha, L3M4,5} = \frac{pph_{L3M4,5} M_{4,5}}{\Sigma pph_{LMM}}$$

où pph : hauteur du pic principal

d) Libre parcours moyen : $\lambda_{\beta}(E_{\alpha, XYZ})$, et facteur de transmission : $T(E_{\alpha, XYZ})$

Les valeurs du libre parcours moyen des électrons, λ_{β} , déterminées expérimentalement sur un grand nombre d'éléments, se regroupent autour d'une courbe "universelle" en fonction de l'énergie cinétique des électrons (E_c)

Plusieurs approches dans sa détermination ont été faites :

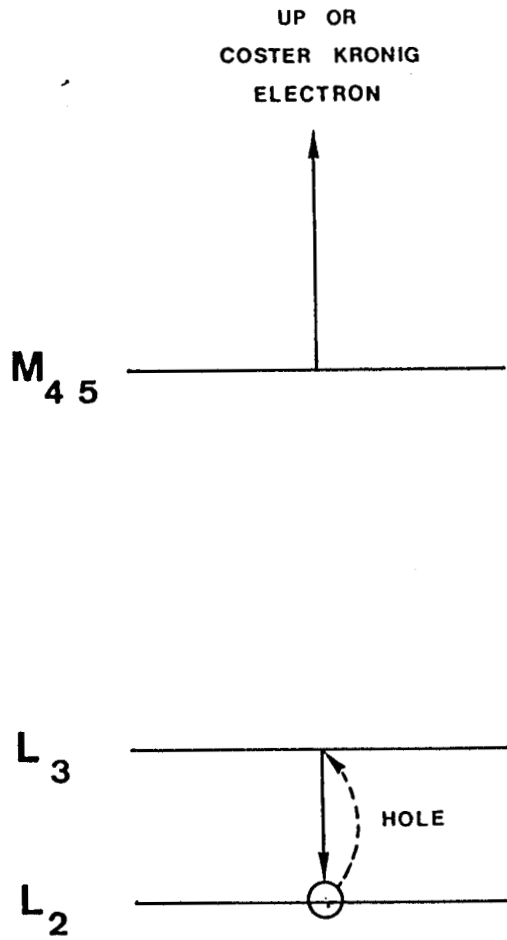


Fig. IV : $L_2 L_3 M_{4,5}$ COSTER-KONIG PROCESS

- M.P. SEAH - W.A. DENCH (10)

. Eléments atomiques : $\lambda_m = \frac{538}{E^2} a + 0,41 a (aE)^{1/2}$ (nm)

. Composés inorganiques : $\lambda_m = \frac{2170}{E^2} a + 0,72 a (aE)^{1/2}$ (nm)

avec $a = \sqrt[3]{\frac{10^{24} \times M}{\rho N n}}$

où :

a : épaisseur de la couche (nm)

M : masse molaire

ρ : masse volumique (kg.m^{-3})

N : nombre d'Avogadro ($6,02.10^{23}$)

n : nombre d'atomes dans la molécule

- J.C. ASHLEY - G.J. TUNG (11)

$\lambda (\text{\AA}) = k (E)^p$ avec E : énergie cinétique de l'électron (eV)

. pour $200 < E < 400$ eV : $k = 0,18$ à $0,634$
 $p = 0,528$ à $0,679$

. pour $400 < E < 2000$ eV : $k = 0,0831$ à $0,218$
 $p = 0,698$ à $0,773$

Le facteur de transmission quant à lui est proportionnel à l'énergie cinétique de l'électron

$T(E_{\alpha,XYZ}) \sim E_{\alpha,XYZ}$

On en tire alors l'expression

$\lambda T \sim (E_{\alpha,XYZ})^{1,75}$

C'est cette expression qui est utilisée tout au long de ce travail.

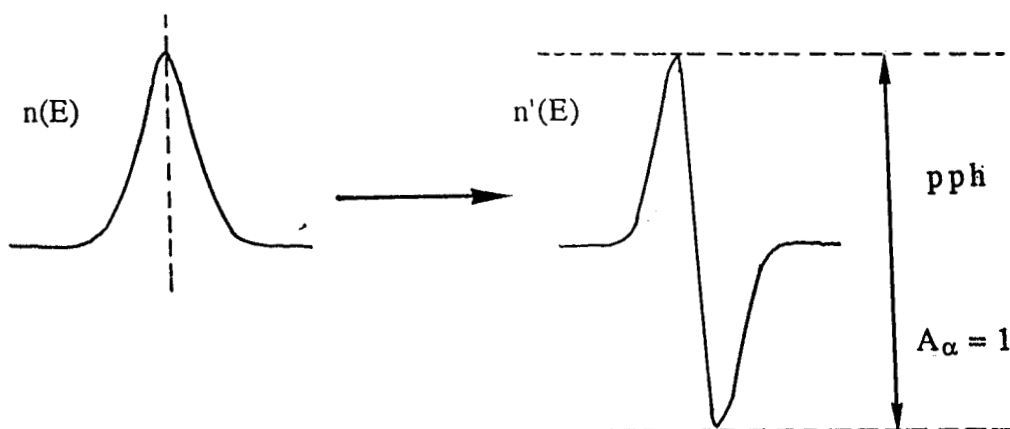
e) Efficacité du détecteur : $D (E_{\alpha,XYZ})$

Elle est égale à l'unité quelle que soit la valeur de l'énergie cinétique des électrons

f) Facteur d'asymétrie

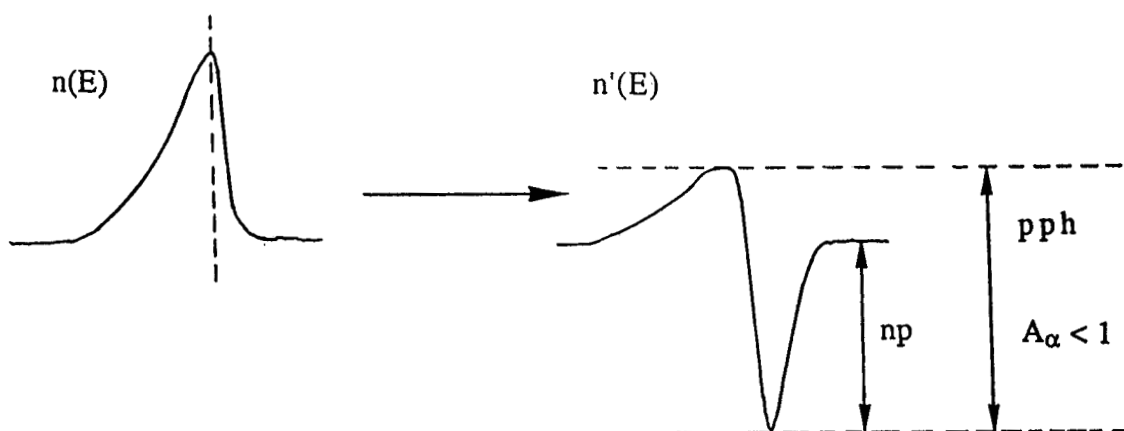
Deux cas se présentent suivant la forme, symétrique ou dissymétrique, du pic intégré.

* Pic symétrique



Dans ce cas, l'intensité $I_{\alpha,XYZ}$ du pic est prise égale à la hauteur du pic principal (pph)

* Pic dissymétrique



Dans ce cas, l'intensité $I_{\alpha,XYZ}$ du pic est donnée par $\frac{pph}{A_{\alpha}} = 2np$

A_{α} est relevé dans les tables (7).

4) ANALYSES QUALITATIVES : IDENTIFICATION DES PICS

Les transitions KLL, LMM et MNN produisent des pics observables qui permettent l'identification de tous les éléments au-dessus de l'hélium par balayage de la région 0-2000 eV.

Les données bibliographiques (diagrammes d'énergie des principaux électrons AUGER et spectres standard) qui nous ont permis d'identifier les éléments étudiés dans ce travail sont représentées dans les figures V et VI (12).

5) ANALYSES SEMI-QUANTITATIVES

Comme dans le cas des analyses S.P.X., des mesures semi-quantitatives sont envisageables et l'expression du rapport d'intensités de deux pics de deux éléments est donné par

$$\frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha'}} = \frac{\sigma_{\alpha}}{\sigma_{\alpha'}} \times \frac{1+\Sigma\sigma_{CK}/\sigma_{\alpha}}{1+\Sigma\sigma_{CK}/\sigma_{\alpha'}} \times \frac{1+r_{\beta}(E_{\alpha})}{1+r_{\beta}(E_{\alpha'})} \times \frac{\gamma_{\alpha}F_{\alpha}}{\gamma_{\alpha'}F_{\alpha'}} \times \frac{E_{\alpha}}{E_{\alpha'}}^{1,75} \times \frac{D(E_{\alpha})}{D(E_{\alpha'})} \times \frac{A_{\alpha}}{A_{\alpha'}} \times \left(\frac{C_{\alpha}}{C_{\alpha'}} \right)$$

D'où l'on peut tirer le rapport atomique $C_{\alpha}/C_{\alpha'}$ entre deux éléments α et α' constituant le matériau.

Fig. Va

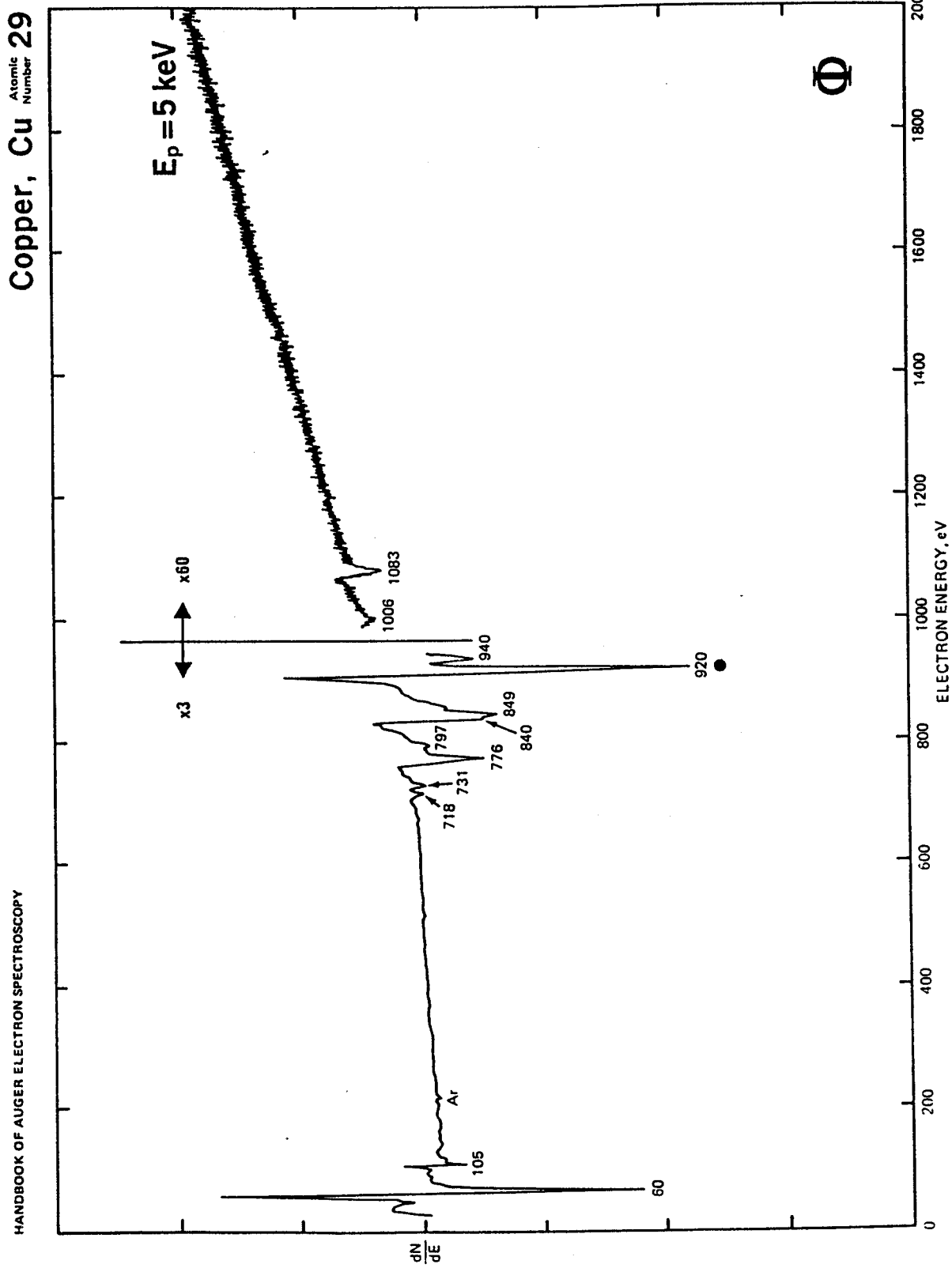


Fig. Vb

Zinc, Zn Atomic Number 30

HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

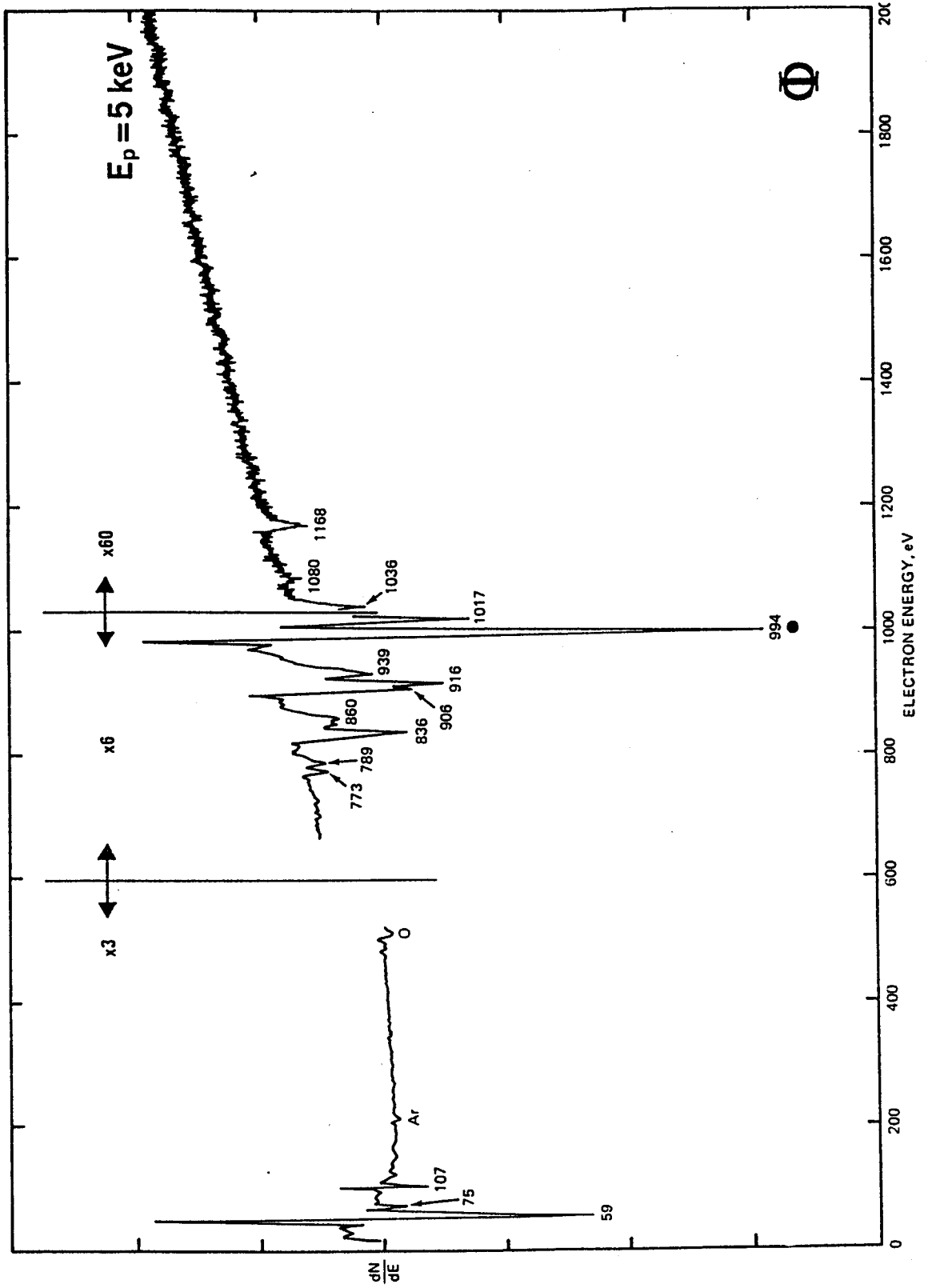


Fig. Vc

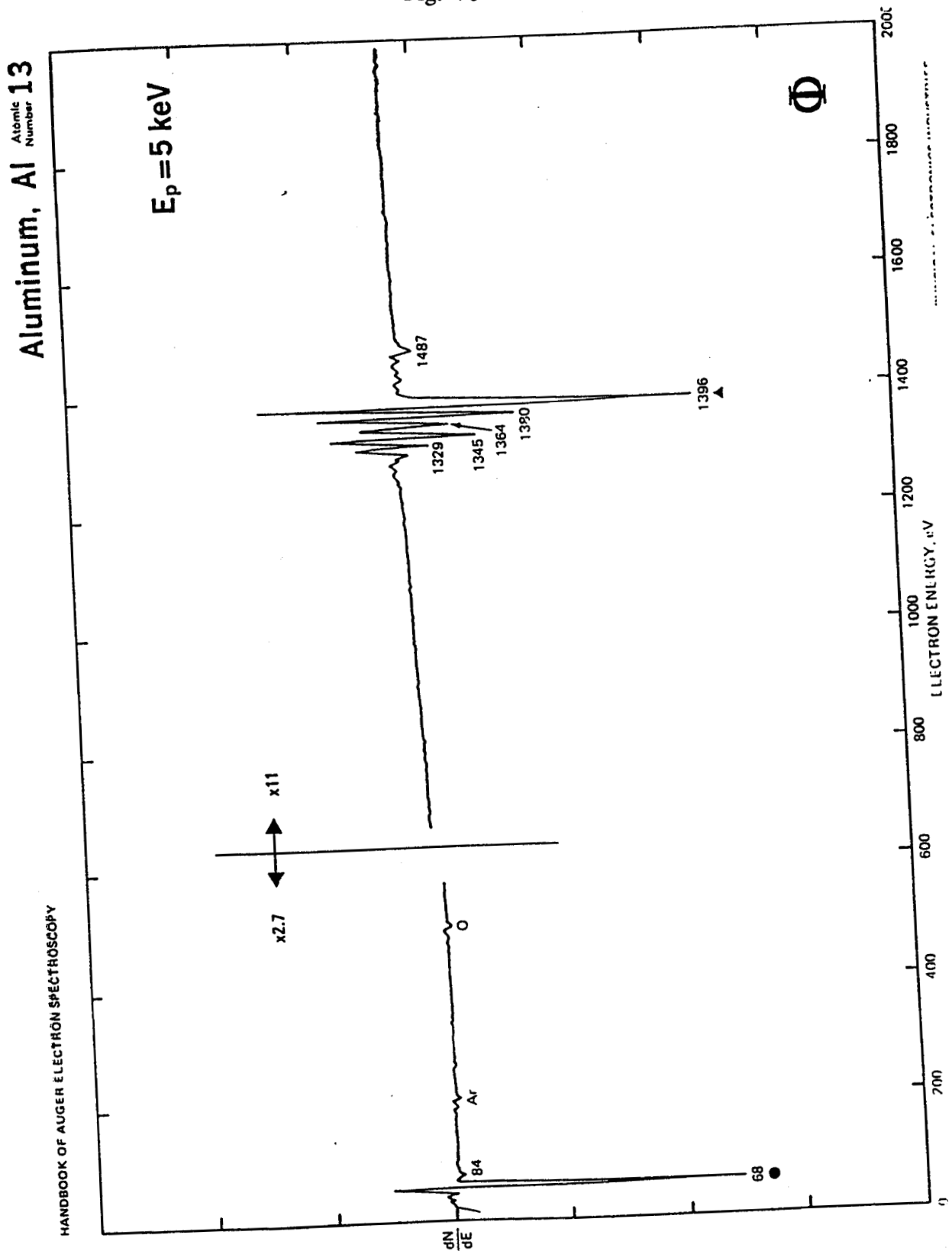
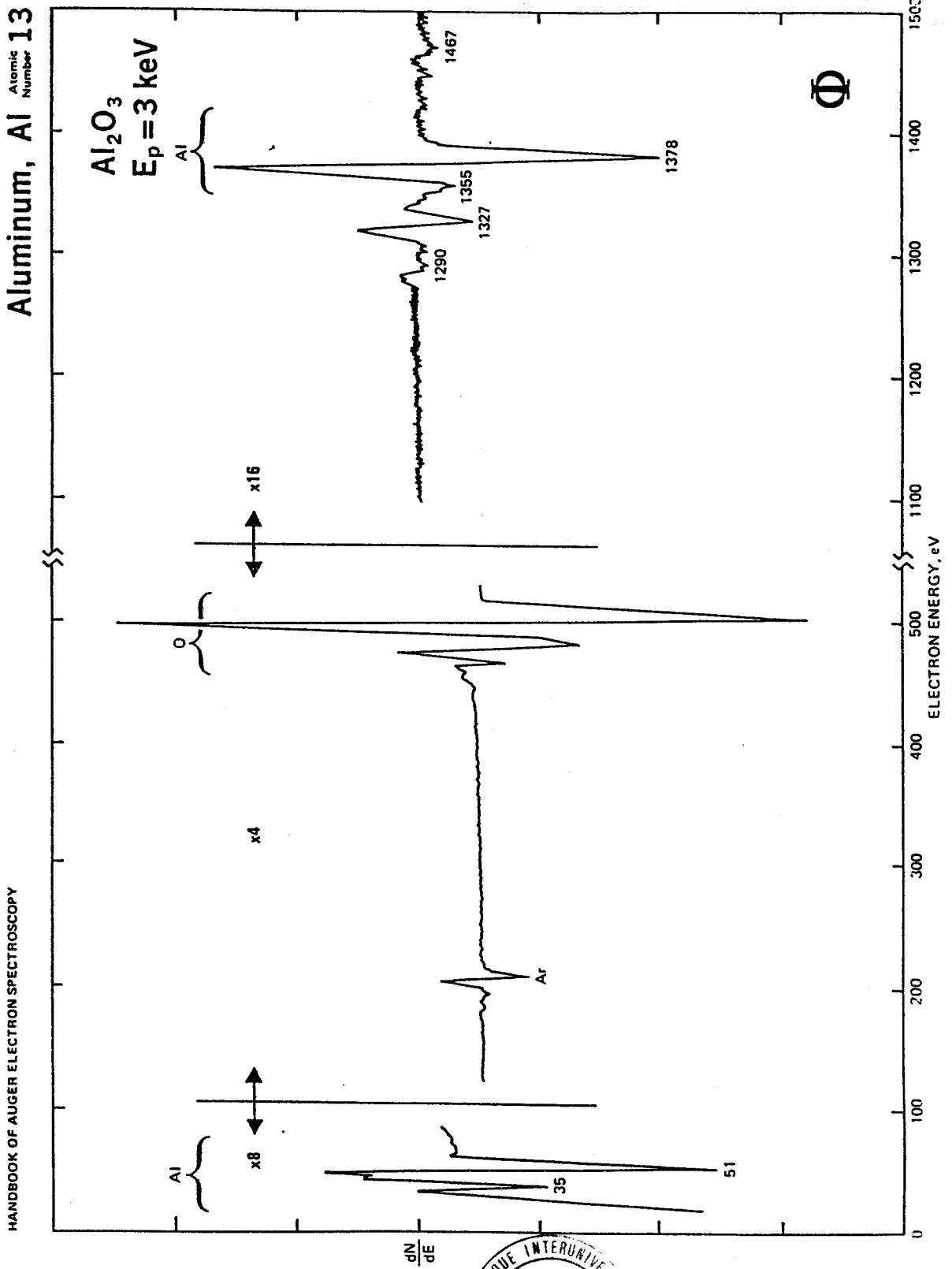


Fig. Vc'



HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

PHYSICAL ELECTRONICS INDUSTRIES

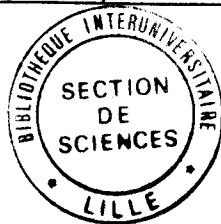


Fig. VI

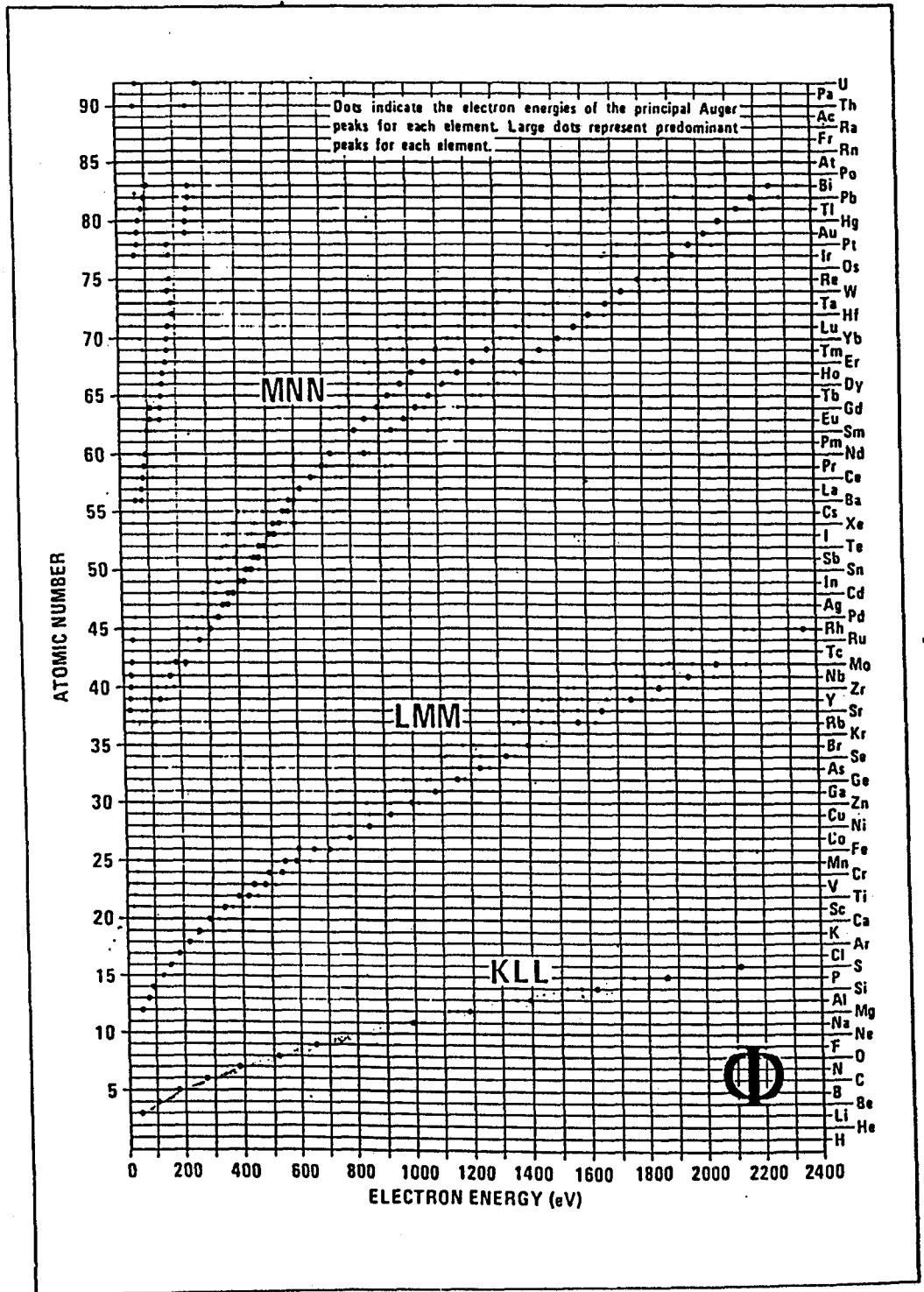


Chart of Principal Auger Electron Energies

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.A. VASILEVICH, G.P. SHPIRO, A.M. ALEKSEEV, T.A. SEMENOVA, M.I. MARKINA, T.A. VASIL'EVA, O.G. BUDKINA
Kin. Catal., 16, 1571 (1975).
- (2) J.J.A. SCHOLTEN, J.A. KÖNVALINKA
Trans. Fard. Soc., 65, 2465 (1969).
- (3) K. NARITA, N. TEKEZAWA, H. KOBAYASHI, I. TOYOSHIMA
React. Kinet. Catal. Lett., 19, 91 (1982).
- (4) G. WROBEL, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
- (5) F. LE PELTIER, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (1989).
- (6) J.H. SCOFIELD
J. Electron Spectrosc., 8, 129 (1976).
- (7) R. PAYLING
J. of Electron. Spectrosc., 37, 225 (1985).
- (8) M. GRYZINSKI
Phys. Rev., 138, 336 (1965).
- (9) E.H.S. BURHOP
The AUGER Effect and Other Radiationless Transitions, University Press, Cambridge, p. 48 (1952).
- (10) M.P. SEAH, W.A. DENCH
Surf. Interf. Analysis, 1, 2 (1979).
- (11) J.C. ASHLEY, G.J. TUNG
Surf. Interf. Analysis, 4, 52 (1982).
- (12) L.E. DAVIS, N.C. MACDONALD, P.W. PALMBERG, G.E. RIACH and R.E. WEBER
Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd Ed., Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. Minnesota (1976).

RESUME

--0000000--

Thermogravimétrie, spectroscopies SPX et AUGER, mesures cinétiques ont été utilisées pour caractériser très finement différents catalyseurs Cu-Zn-Al-O couramment utilisés en synthèse du méthanol. A l'état réduit à 523K, les principaux éléments dégagés de notre étude sont : - la présence de cuivre métal et d'une fraction de cuivre à l'état partiellement oxydé et inséré dans le réseau Zn-Al-O - la présence d'une espèce hydrogène extractible, localisée dans le réseau des oxydes résiduels; - l'existence d'ions hydroxyles relativement mobiles auxquels nous avons attribué un phénomène de blocage des sites hydrogénants. La prise en compte de ces différents points associée à une étude cinétique d'hydrogénation de l'isoprène en l'absence d'hydrogène nous ont amené à établir un modèle de sites actifs et un modèle cinétique d'extraction des espèces hydrogène. Ces modèles sont transposables à toute une classe de catalyseurs à base de cuivre. Le modèle cinétique a permis d'évaluer la quantité d'espèces hydrogène localisées à la surface et qui interviennent dans la détermination des aires métalliques et dans le processus catalytique d'hydrogénation. Enfin, l'influence de la nature des phases sur les caractéristiques et performances des catalyseurs a été discutée.

MOTS CLES

--0000000--

Réservoirs d'hydrogène

Spectromètre ESCA

Catalyseurs de synthèse du méthanol

Spectrométrie AUGER

Systèmes cuivre-zinc-aluminium

Hydrogénation catalytique