

ju 26 - 2174

SO376  
1998  
285

N° d'ordre : 2418

# THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

**Spécialité : Spectrochimie**

Par

**Yann HALLUIN**

**CATALYSEURS A BASE DE RUTHENIUM MODIFIE  
POUR LA SYNTHESE D'ALCOOLS LOURDS  
A PARTIR DU GAZ DE SYNTHESE**

*Soutenue le 10 décembre 1998 devant la Commission d'Examen*

**Membres du Jury :**

**Président : G. HECQUET**

**Rapporteurs : J. PEREZ DE SCOTT  
M. GUISET**

**Examineurs : G. LECLERCQ  
L. LECLERCQ**



*A Stéphanie,  
à toute ma famille*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène,  
U.R.A. C.N.R.S. n° 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean-Pierre Bonnelle,  
Professeur à l'Université de Lille et Directeur du laboratoire lors de mon arrivée  
pour m'avoir accueilli, et à Monsieur Gérard Hecquet, son successeur.*

*Je suis très honoré de la présence dans le jury de Madame Josephina Perez  
de Scott, Professeur à l'Universidad Central de Venezuela ainsi que celle de  
Monsieur Michel Quisnet, Professeur à l'Université de Poitiers et leur suis  
extrêmement reconnaissant d'avoir bien voulu juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur Gérard Hecquet, Directeur du Laboratoire, Monsieur  
Lucien Leclercq, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille  
d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de me faire l'honneur de participer au  
jury de cette thèse.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Ginette Leclercq,  
Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille qui a dirigé ce  
travail.*

*Je souhaite particulièrement honorer la mémoire de feu Mademoiselle  
Murielle Dufour.*

*Mes remerciements vont également à Madame Claudette Quelton et Monsieur  
Léon Gengembre pour leur aide dans les caractérisations physico-chimiques ;*

*Monsieur Michel Clément et Monsieur Pierre Van Der Heyden pour leur aide technique.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Daniel Claeys pour son aide et sa disponibilité qui se sont révélées indispensables pour le bon fonctionnement du montage.*

*Je remercie également Madame Mireille Chevalier qui a assuré le tirage du manuscrit, ainsi que tous mes collègues du laboratoire.*

*Je tire surtout mon chapeau à Stéphanie ainsi qu'à l'ensemble de ma famille pour avoir eu la patience et le courage d'attendre le retour de mon sourire et de ma bonne humeur.*

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b><u>RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE ET</u></b>	
<b><u>TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS</u></b>	
<b>CHAPITRE I – PARTIE 1 : <u>RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</u></b>	<b>3</b>
<b>I- HISTORIQUE DE LA REACTION</b>	<b>3</b>
<b>II- LES REACTIONS MISES EN JEU DANS LA REACTION</b>	<b>3</b>
<b>D’HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE</b>	
II.1- La formation des hydrocarbures	3
II.2- La synthèse d’alcools	4
II.3- Les réactions secondaires	4
<b>III- LA THEORIE DE SCHULZ-FLORY</b>	<b>6</b>
<b>IV- MECANISMES DE REACTION</b>	<b>8</b>
<b>V- OBTENTION DES ALCOOLS</b>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE I – PARTIE 2 : <u>TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS</u></b>	<b>15</b>
<b>I- ANALYSES CHIMIQUES ELEMENTAIRES</b>	<b>15</b>
I.1- Analyses des métaux	15
I.2- L’analyse du carbone et de l’oxygène	15
<b>II- AIRES SPECIFIQUES</b>	<b>16</b>
<b>III- ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES</b>	<b>18</b>
<b>IV- ANALYSE SPX</b>	<b>18</b>
IV.1- Aspect général	18
IV.2- Choix de la source d’irradiation	19
IV.3- Calcul de l’énergie de liaison	19
IV.4- Analyse semi-quantitative	20
<b>V- CHIMISORPTION DE CO ET H<sub>2</sub></b>	<b>22</b>
<b>VI- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X</b>	<b>24</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>26</b>

## **CHAPITRE II**

### **PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>CHAPITRE II – PARTIE 1 : <u>PREPARATION DES CATALYSEURS</u></b>	<b>32</b>
<b>I- CHOIX DU PRECURSEUR</b>	<b>32</b>
<b>II- 1% DE RUTHENIUM SUR ZIRCONE : 1Ru/ZrO<sub>2</sub></b>	<b>32</b>
<b>III- 1% DE RUTHENIUM SUR OXYDE DE MOLYBDENE : 1Ru/MoO<sub>3</sub></b>	<b>33</b>
<b>IV- 1% DE RUTHENIUM SUR OXYDE DE TUNGSTENE : 1Ru/WO<sub>3</sub></b>	<b>34</b>
<b>V- 1% DE RUTHENIUM SUR OXYDE DE TITANE : 1Ru/TiO<sub>2</sub></b>	<b>34</b>
<b>VI- 1% DE RUTHENIUM SUR ALUMINE : 1Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>34</b>
<b>VII- 1% DE POTASSIUM SUR SOLIDE 1Ru/MoO<sub>3</sub> : 1K/1Ru/MoO<sub>3</sub></b>	<b>35</b>
<b>CHAPITRE II – PARTIE 2 : <u>TESTS CATALYTIQUES</u></b>	<b>36</b>
<b>I- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL</b>	<b>36</b>
I.1- Le système d'introduction des gaz	36
I.1.a- Le circuit de dihydrogène	36
I.1.b- Le circuit de monoxyde de carbone	38
I.1.c- Le circuit à argon	38
I.2- Le mélangeur	38
I.3- Le réacteur	39
I.4- Le condenseur	41
I.5- Modification du système catalytique	41
<b>II- LE SYSTEME DE SECURITE</b>	<b>43</b>
<b>III- CONTROLE DES DIFFERENTS PARAMETRES</b>	<b>44</b>
III.1- La régulation des débits	44
III.2- La régulation de la température	44
III.3- La régulation de la pression	45
<b>IV- ANALYSE DES PRODUITS</b>	<b>45</b>
IV.1- Echantillonnage des produits	45
IV.2- Instrumentation	45
IV.3- Les conditions expérimentales	46

IV.3.a- Les conditions générales	46
IV.3.b- Les conditions expérimentales	47
<b>V- EXPLOITATIONS DES CHROMATOGRAMMES</b>	<b>47</b>
V.1- Le taux de conversion de CO	50
V.2- Calcul des sélectivités	51
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>55</b>
<b>CHAPITRE III</b>	
<b><u>CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES</u></b>	
<b>I- ANALYSES CHIMIQUES</b>	<b>56</b>
<b>II- MESURES D'AIRES SPECIFIQUES</b>	<b>59</b>
<b>III- SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X</b>	<b>60</b>
III.1- 1Ru/ZrO <sub>2</sub>	60
III.2- 1Ru/TiO <sub>2</sub>	63
III.3- 1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63
III.4- 1Ru/WO <sub>3</sub> et 1Ru/MoO <sub>3</sub>	66
III.5- Analyse quantitative	69
<b>IV- THERMOGRAVIMETRIE</b>	<b>70</b>
IV.1- Etude du précurseur	71
IV.2- Influence du support	73
IV.3- Suivi par thermogravimétrie de la réduction des échantillons supportés sur trioxyde de molybdène	75
IV.3.a- Thermogrammes relatifs au support MoO <sub>3</sub>	75
IV.3.b- Description des thermogrammes relatifs aux solides Ru/MoO <sub>3</sub>	77
IV.3.c- Rôle du ruthénium et du support	83
<b>V- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA REDUCTION DE Ru/MoO<sub>3</sub></b>	<b>85</b>
V.1- Etude sur le support MoO <sub>3comm</sub> seul	88
V.2- Analyse par DRX de 2Ru/MoO <sub>3comm</sub>	88
<b>VI- CHIMISORPTION DE CO ET H<sub>2</sub></b>	<b>90</b>
VI.1- Influence de la nature du support	90
VI.2- Nature du précurseur	92
VI.3- Etude en fonction de la température de réduction	92

CONCLUSION	95
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96
<b>CHAPITRE IV</b> <b><u>PROPRIETES CATALYTIQUES DANS LA REACTION</u></b> <b><u>CO+H<sub>2</sub> DES CATALYSEURS AU RUTHENIUM DEPOSE SUR</u></b> <b><u>DIVERS SUPPORTS OXYDES</u></b>	
<b>CHAPITRE IV - PARTIE 1 : <u>ETUDE PRELIMINAIRE SUR LE</u></b> <b><u>RUTHENIUM DEPOSE SUR DIVERS OXYDES SIMPLES</u></b>	99
I- REACTION A HAUTE TEMPERATURE	100
II- TESTS CATALYTIQUES A PLUS BASSE TEMPERATURE	102
<b>CHAPITRE IV - PARTIE 2 : <u>INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES</u></b> <b><u>SUR LES PROPRIETES DU CATALYSEUR Ru/MoO<sub>3</sub> DANS LA</u></b> <b><u>REACTION CO+H<sub>2</sub></u></b>	106
I- ETUDE SUR LE SUPPORT SEUL	107
II- ETUDE SUR LE CATALYSEUR 1Ru/MoO <sub>3</sub>	110
III- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN RUTHENIUM	112
IV- INFLUENCE DE LA NATURE DU SUPPORT	113
V- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CALCINATION DU SUPPORT	114
VI- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PRETRAITEMENT	118
VII- EFFET DE L'AJOUT DE PROMOTEUR	120
CONCLUSION	121
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	126
CONCLUSION GENERALE	128

**- INTRODUCTION -**

## INTRODUCTION

Les normes antipollution dans le domaine de l'automobile étant de plus en plus sévères (le Clean Air Act Amendment voté en aux Etats Unis 1990, ainsi que la loi adoptée par la Communauté Européenne en juillet 1996), tendent à faire disparaître des essences, les composés nocifs pour l'environnement tels que le plomb tétraéthyle et les aromatiques. L'une des solutions consiste à remplacer ces produits par des composés oxygénés comme les esters et les alcools.

Les alcools supérieurs peuvent être obtenus à partir de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone (en effet, le gaz de synthèse peut donner des hydrocarbures, du méthanol, des alcools à chaîne plus longue et d'autres produits oxygénés). Ceci intéresse les pays riches en gaz naturel (tel que le Venezuela) qui voient un moyen de valoriser cette ressource naturelle via le gaz de synthèse  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

La synthèse d'alcools supérieurs à partir de  $\text{CO} + \text{H}_2$  constitue donc un important enjeu industriel, la fabrication de carburant à base d'alcools lourds permettrait de faire face au problème de pollution, tout en conservant un indice d'octane élevé.

Le travail réalisé au laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille entre dans le cadre d'un projet de coopération scientifique internationale (contrat N° C11\* - CT92 - 0093) entre :

- l'Université des Sciences et Technologies de Lille,
- l'Université Centrale du Venezuela,
- l'Université Brunel (Uxbridge, Grande Bretagne).

Les objectifs du projet étaient de :

- développer des catalyseurs à base de ruthénium sur différents oxydes.
- caractériser les échantillons par des méthodes physico-chimiques (analyses chimiques élémentaires, mesure d'aires spécifiques, spectroscopie de photoélectrons, analyses thermogravimétriques, diffraction des rayons X, chimisorption).
- tester leurs propriétés dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone sous 50 bars avec le but de mieux comprendre le comportement catalytique de tels systèmes.

Le choix du ruthénium se justifie par le fait qu'il est l'un des métaux précieux les moins chers du groupe VIII, qu'il conduit à la formation d'alcane à chaîne longue à partir du gaz de synthèse et qu'on peut espérer modifier ses propriétés catalytiques par variation des supports et l'ajout de promoteurs pour obtenir des composés oxygénés.

Nous avons préparé des catalyseurs à base de ruthénium déposé sur oxyde de zirconium, de tungstène, de molybdène et de titane. Ces supports oxydes de métaux de transition sont susceptibles d'être réduits et donc sont capables de conduire à des interactions métal-support permettant de modifier le caractère métallique du ruthénium.

Un catalyseur de référence a également été synthétisé, il s'agit du catalyseur ruthénium supporté sur alumine. Ce support est connu pour ne pas avoir d'interaction avec les métaux.

Dans un premier temps, nous ferons un bref rappel bibliographique très général sur la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone et sur les systèmes catalytiques les plus connus pour l'obtention d'alcools supérieurs.

Dans la première partie du chapitre II nous décrirons les méthodes de préparation des supports et catalyseurs. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée au descriptif du système catalytique.

Dans le troisième chapitre nous relaterons les méthodes expérimentales mises en œuvre pour les caractérisations physico-chimiques ainsi que les résultats obtenus.

Enfin, un dernier chapitre sera consacré à la présentation et la discussion des résultats de tests catalytiques.

**- CHAPITRE I -**  
**RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE**  
**ET**  
**TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS**

**- CHAPITRE I - PARTIE 1 -**  
**RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE**

## **- CHAPITRE I - PARTIE 1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE**

### **I- HISTORIQUE DE LA REACTION**

Depuis les toutes premières études sur la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone, les métaux du groupe VIII ont souvent été utilisés.

En 1902, Sabatier et Senderens réalisent la première hydrogénation catalytique de CO et obtiennent du méthane en utilisant comme catalyseur du cobalt et du nickel [1].

Mittasch et Schneider [2] réussissent la première synthèse d'hydrocarbures plus lourds sur osmium et cobalt, et obtiennent également des combinaisons d'oxygénés (alcools, cétones, esters et acides).

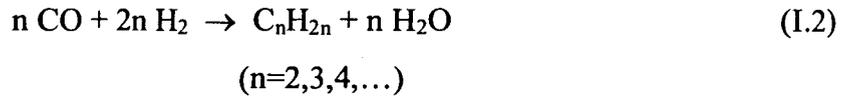
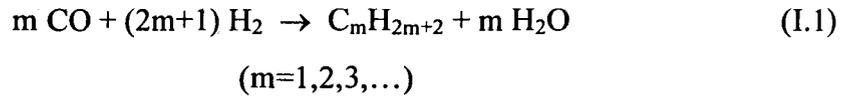
En 1923, Fischer et Tropsch synthétisent un mélange d'hydrocarbures sur des catalyseurs au fer et en parallèle produisent des composés oxygénés [3]. Cette réaction prit un essor important pendant la seconde guerre mondiale, période de raréfaction du pétrole en Allemagne, en vue de produire des carburants. Mais cette synthèse a été longtemps utilisée pour produire des hydrocarbures, les produits oxygénés ne présentant pas un intérêt important à cette époque.

### **II- LES REACTIONS MISES EN JEU DANS LA REACTION D'HYDROGENATION DU MONOXYDE DE CARBONE**

La synthèse de Fischer-Tropsch est une réaction complexe qui conduit à un grand nombre de produits. Plusieurs types de réactions interviennent.

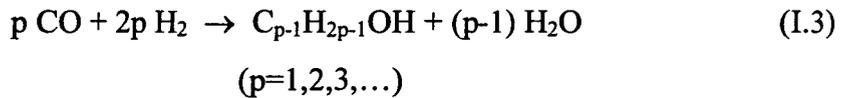
#### **II.1- La formation des hydrocarbures**

La synthèse F.T. a souvent été définie comme étant la conversion du gaz de synthèse en un mélange composé essentiellement d'alcane linéaires (I.1) (le plus abondant est souvent le méthane) et d'alcènes (I.2).



## II.2- La synthèse d'alcools

Les principaux produits oxygénés observés sont des alcools surtout des n-alcools linéaires.



D'autres produits oxygénés peuvent être détectés, notamment le diméthyléther et en moindre quantité les aldéhydes, cétones et acides carboxyliques.

## II.3- Les réactions secondaires

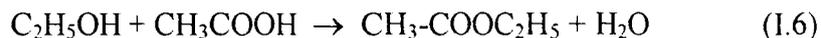
- La réaction de conversion de CO ou réaction du Water Gas Shift :



• Les alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques peuvent subir des transformations par réactions d'hydrogénation ou de déshydrogénation, d'hydratation ou de déshydratation. Ils peuvent également interagir rapidement entre eux dans les conditions de la synthèse F.T.

Weitkamp [4] a montré, en travaillant avec des catalyseurs au fer, la présence d'un certain nombre d'équilibres (I.5) et de réactions (I.6) entre les produits oxygénés. Il a observé par exemple :





• Les réactions modifiant la surface du catalyseur :

- Deux réactions peuvent entraîner la formation de coke :



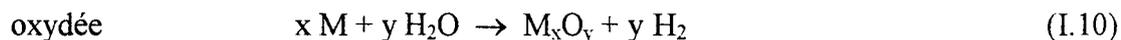
- On a également des réactions entraînant la formation de carbure :



Avec M représentant une espèce métallique de surface.

Il faut signaler que, dans le cas particulier du ruthénium, la formation de carbure de ruthénium n'est pas possible [5].

- La surface du catalyseur peut être :



La présence simultanée d'espèces métallique, carbure et oxyde du même élément est l'une des raisons pour laquelle la chimie des catalyseurs Fischer-Tropsch est aussi compliquée.

### III- LA THEORIE DE SCHULZ-FLORY

Une expression cinétique unique est difficile à obtenir à cause de la complexité du procédé. Cependant toutes les théories proposées concordent avec un schéma d'oligomérisation dans lequel on ajoute à la chaîne un atome de carbone à la fois.

La fonction de distribution des produits la plus probable est identique à celle de Schulz-Flory [6,7] qui se présente sous la forme suivante :

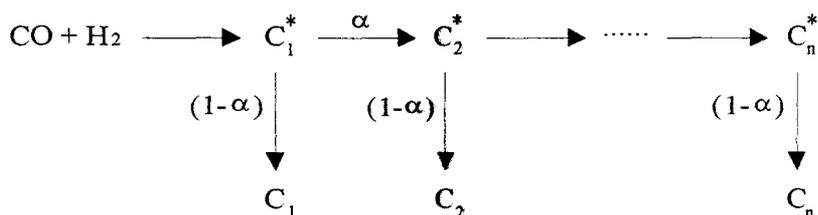
$$W_n = n \cdot \alpha^{(n-1)} \cdot (1-\alpha)^2 \quad (I.12)$$

Avec  $W_n$  : la fraction en poids du produit avec  $n$  atomes de carbone,

$\alpha$  : la probabilité de croissance de la chaîne,

$1-\alpha$  : la probabilité de terminaison de la chaîne.

Cette équation a été obtenue en supposant un mécanisme de propagation de chaîne classique :



D'un point de vue pratique, l'équation (I.12) proposée initialement par Schulz et Flory et reprise par Anderson [8,9] est utilisée sous sa forme logarithmique (I.13).

$$\ln\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \ln(\alpha) + \ln\left[\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right] \quad (I.13)$$

Une simplification de cette équation est possible, nous permettant ainsi d'écrire :

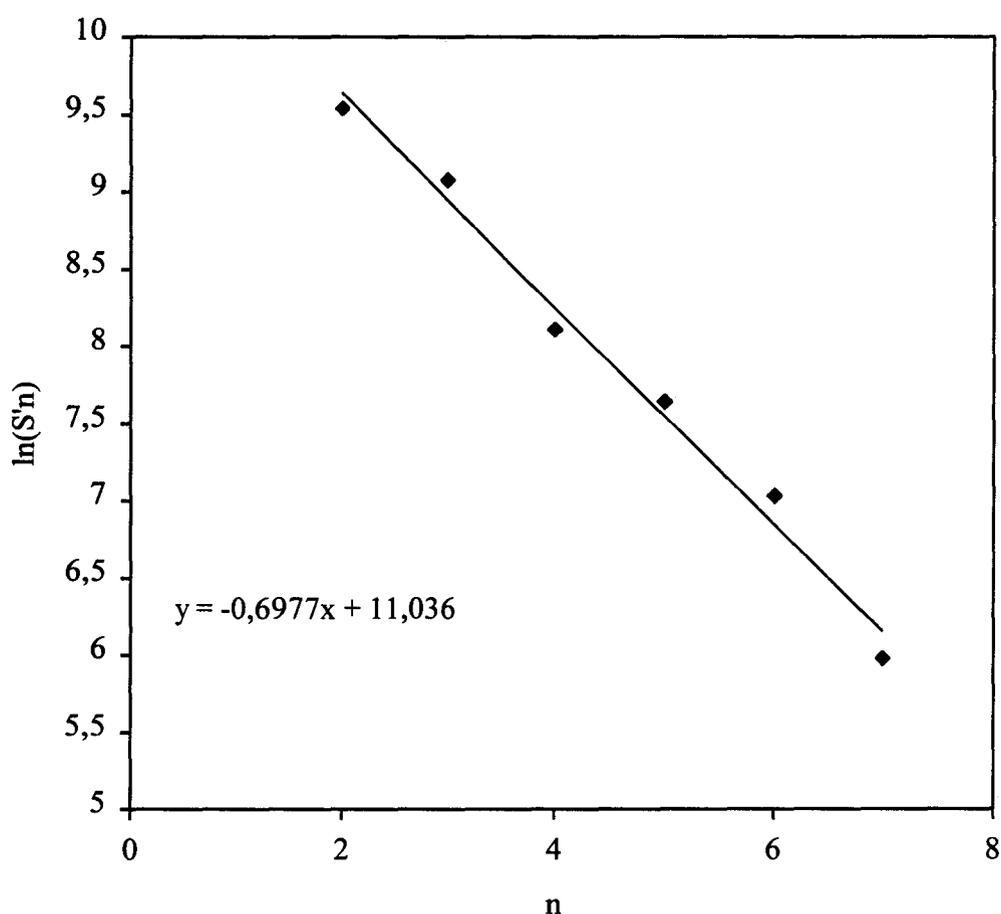
$$\ln(S_n \cdot f_{C_n}) = n \cdot \ln(\alpha) + \ln\left[\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right] + c^{te} \quad (I.14)$$

avec  $S_n$  : aire du pic chromatographique de l'élément à  $n$  atomes de carbone,

$f_{C_n}$  : son facteur de correction spécifique.

La distribution de Schulz-Flory est vérifiée lorsque le graphe  $\ln(S_n \cdot f_{Cn})$  en fonction de  $n$  donne une droite de pente  $\ln(\alpha)$  et d'ordonnée à l'origine  $\beta$ . Cela permet ainsi de déterminer la probabilité de croissance de chaîne  $\alpha$ . La figure (I.1) donne un exemple de distribution de Schulz-Flory sur le catalyseur ruthénium sur oxyde de molybdène, correspondant à une probabilité d'allongement de chaîne  $\alpha=0,50$ .

**Figure I.1** : Répartition des hydrocarbures sur Ru/MoO<sub>3</sub>, vérification de la loi de distribution de Schulz-Flory.



La loi de distribution de Schulz-Flory, longtemps appliquée aux hydrocarbures, est valable pour les alcools [10]. Les courbes de distributions des alcools sont similaires à celles obtenues pour les  $(n+1)$  hydrocarbures [11].

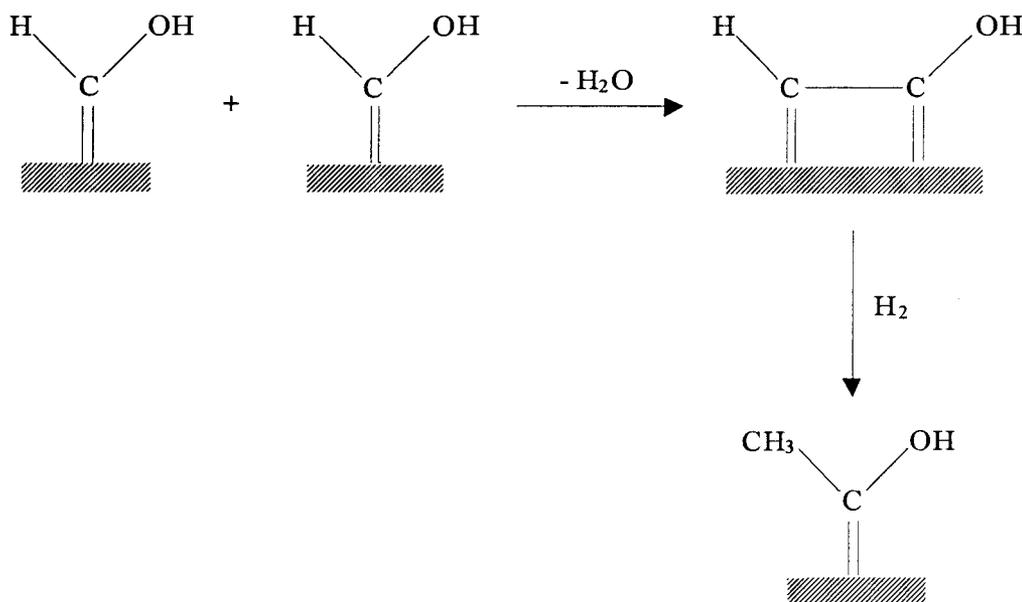
#### IV- MECANISMES DE LA REACTION

Plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature pour tenter d'expliquer la formation des alcanes, alcènes et produits oxygénés dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone.

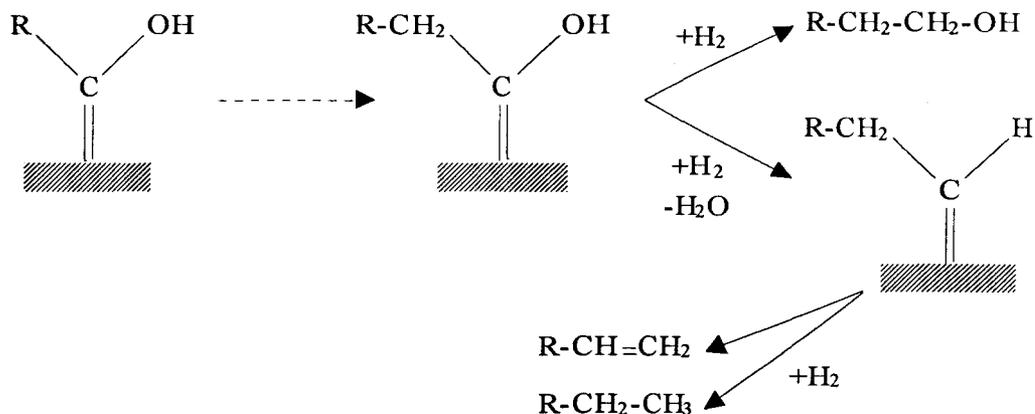
Le premier mécanisme est celui dit du carbure superficiel. Celui-ci, proposé par Fischer et Tropsch en 1926 [12], suppose une adsorption dissociative du monoxyde de carbone. Les atomes de carbone chimisorbés à la surface du catalyseur sont ensuite hydrogénés en espèces  $-CH_x-$ . La croissance de chaîne, quant à elle, se fait par ajout d'un atome de carbone à la fois. Il s'agit d'un mécanisme de polymérisation à partir de groupement  $-CH_2-$ . Fischer et Tropsch expliquent ainsi la formation des alcanes et des alcènes (par élimination d'une molécule de dihydrogène).

Mais selon Anderson [13], cette théorie n'est pas satisfaisante puisqu'elle ne permet pas d'expliquer la formation des produits oxygénés.

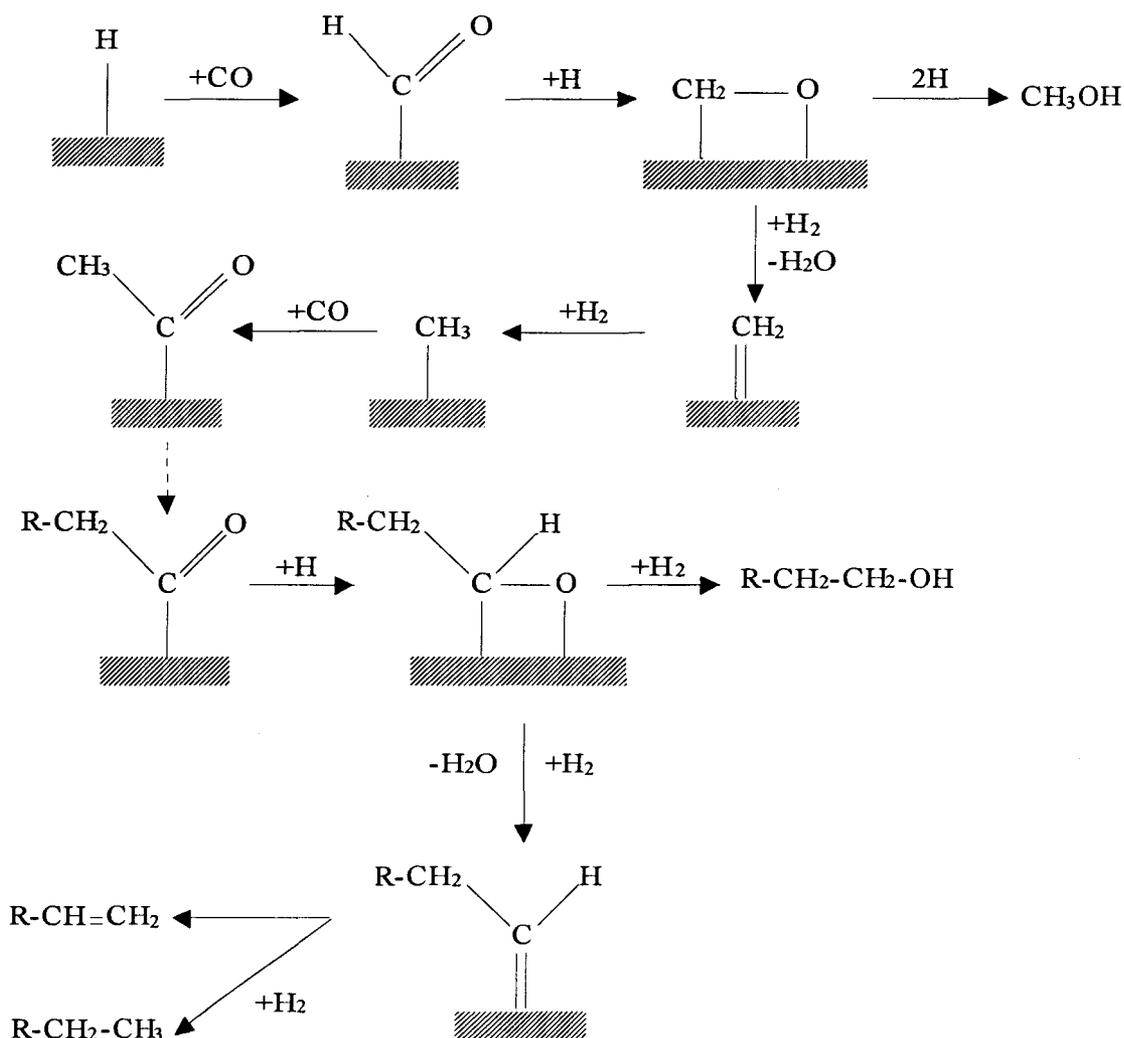
Un autre mécanisme a alors été développé. Anderson, Storch et leurs collaborateurs [14] ont présenté un schéma dans lequel l'espèce impliquée est un hydroxycarbène HCOH formé à partir de CO adsorbé de manière non dissociative et par hydrogénation de ce dernier. Les liaisons C-C sont formées par condensation d'hydroxycarbènes avec élimination d'eau.



Par additions successives de groupements HCOH on obtient :



On trouve un troisième type de mécanisme traduisant l'insertion de CO non dissocié dans les liaisons métal- alkyl. Il a été proposé pour la première fois par Pichler et Schulz [15] et permet d'expliquer la formation des hydrocarbures ainsi que celle des oxygénés [16].



Il existe une version dérivée de ce mécanisme proposée par Deluzarche [17] dans laquelle l'insertion de CO est réalisée dans une liaison HO-Surface afin de former une espèce formiate M-O-COH ensuite hydrogénée en M-O-CH<sub>3</sub>.

Ces trente dernières années, les recherches se sont orientées vers un mécanisme hybride, combinaison d'autres mécanismes. Il s'est développé ainsi des mécanismes faisant intervenir des espèces CH<sub>x</sub> (provenant du mécanisme des carbures) et CO (du mécanisme à insertion de CO) [18] ou CH<sub>x</sub> avec des espèces du type CH<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Récemment C. Hubert et A. Frennet [19] ont proposé un mécanisme de la réaction d'hydrogénation de CO sur des catalyseurs Mg-Co-Cu (figure I.2).

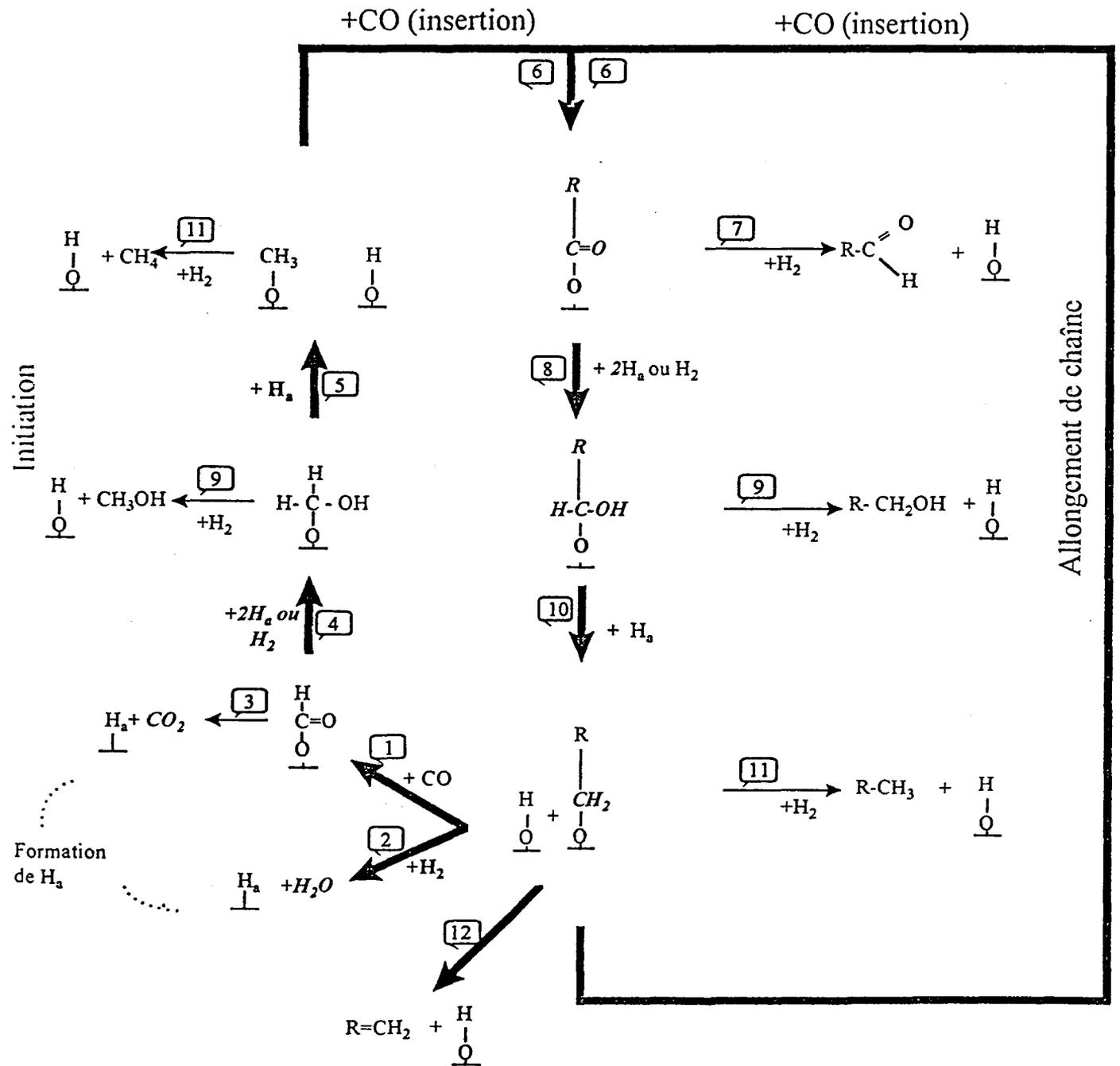
Ce mécanisme comme celui de Deluzarche [17] propose l'insertion de CO dans un hydroxyle de surface pour former un radical formiate (étape 1).

Le méthanol est formé (étape 9) à partir d'un radical H<sub>2</sub>COH lié à un oxygène de surface (lui-même formé par réduction de l'espèce formiate lors de l'étape 4).

L'allongement de la chaîne carbonée est assurée par l'insertion de CO (étape 6). Cette insertion se fait dans une liaison métal-alkyl pour former un radical acyle.

Les alcools supérieurs sont formés lors de l'étape 9 après l'hydrogénolyse de la liaison C-Surface du radical acyle.

Figure I.2 : Mécanisme de la réaction d'hydrogénation de CO proposé par C. Hubert



## V- OBTENTION DES ALCOOLS

Il existe deux voies permettant d'obtenir des alcools lourds par la réaction de réduction du monoxyde de carbone.

- En utilisant les catalyseurs connus pour l'obtention du méthanol comme les catalyseurs au cuivre et chrome [20,21,22] et en ajoutant un promoteur pour favoriser la croissance de chaîne [23,24]. Chu et ses collaborateurs ont montré que l'ajout de cobalt sur un catalyseur au cuivre  $\text{CuLa}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , connu pour ses capacités à former du méthanol, permet l'obtention d'alcools de poids moléculaire plus élevé [23].

- En modifiant les catalyseurs Fischer-Tropsch conventionnels (à base de fer, cobalt, nickel, ruthénium) pour empêcher la dissociation du monoxyde de carbone et favoriser la formation de composés oxygénés [25].

C'est cette deuxième voie qui a été choisie pour ce travail.

Nous avons choisi d'étudier les propriétés catalytiques de catalyseurs à base de ruthénium pour la réaction  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Comme expliqué en introduction, ce métal est intéressant car il fait parti des métaux nobles les moins chers, de plus les catalyseurs au ruthénium sont connus pour avoir une plus grande activité spécifique, dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone, que les autres métaux supportés du groupe VIII [26,27,28]. Contrairement au fer et au cobalt, le ruthénium ne donne pas de carbures sous les conditions de réaction [5,29].

Le ruthénium est connu pour sa capacité à produire des hydrocarbures à chaînes longues [27,28,30]. Le monoxyde de carbone se chimisorbe de façon dissociative sur le ruthénium (comme sur le fer et le cobalt) pour former des atomes de carbone adsorbés. L'hydrogénation de ces atomes de carbone donne naissance à des espèces  $\text{CH}_x$  permettant d'obtenir le méthane et d'autres paraffines de poids moléculaire plus élevé.

On peut néanmoins modifier les propriétés du ruthénium par variation des supports et par utilisation de promoteurs afin d'empêcher la dissociation de CO et d'orienter ainsi la sélectivité, dans la réaction  $\text{CO} + \text{H}_2$ , vers la formation d'alcools.

L'effet du support et l'addition de promoteurs ont été étudiés sur les autres métaux nobles. On trouve énormément d'articles sur l'ajout de promoteurs.

Dans ce cas, le modificateur est additionné comme un troisième élément en concentration faible.

L'obtention sélective d'alcools  $C_{2+}OH$  est souvent associée à l'utilisation d'un promoteur. L'addition du manganèse sur des catalyseurs supportés au rhodium permet d'augmenter la sélectivité en  $C_{2+}OH$  [31]. Il a été remarqué également une augmentation de la sélectivité en éthanol en présence de fer sur  $Rh/Al_2O_3$  [32,33].

On peut regrouper les promoteurs en plusieurs classes :

- les alcalins ou alcalino-terreux comme le potassium et le magnésium,
- les terres rares telles que La ou Y [34,35,36,37],
- les éléments de transition (Mn, Mo, W) [31,38,39,40,41].

La littérature concernant l'obtention d'alcools par modification de catalyseurs au ruthénium est peu abondante et même parfois contradictoire [42,43,44,45].

Les articles les plus importants sont ceux de Inoue et ses collaborateurs [45] sur le catalyseur  $Ru-Mo-Na_2O/Al_2O_3$  et celui de Yu Wen Chen [44] qui explique que le fait d'utiliser le potassium comme promoteur sur  $Ru/MoO_2$  permet une croissance de chaîne et un rendement plus élevé en alcools.

Le molybdène doit jouer un rôle important dans le processus d'obtention des alcools. On trouve un certain nombre d'articles mentionnant la formation d'alcools sur des catalyseurs utilisant le molybdène comme précurseur, promoteur ou support (sous sa forme oxyde  $MoO_3$  ou  $MoO_2$ ) [25,44-52].

L'acidité ou la basicité du support a également un rôle important. En effet, il est bien connu que les sites acides favorisent la déshydratation des alcools en alcènes.

La présence d'une base telle que le potassium peut s'avérer nécessaire afin de neutraliser l'acidité du support.

Il est préférable d'utiliser un support avec lequel le ruthénium est en interaction forte : les propriétés électroniques du ruthénium peuvent ainsi être modifiées par interaction forte entre le précurseur et le support oxyde susceptible de se réduire [53].

Les conditions expérimentales ont également une influence importante sur l'activité et les sélectivités en produits formés [54]. Les paramètres suivants jouent un rôle déterminant

sur la réaction : la température de réaction, la pression, la composition du mélange réactionnel (modification du rapport  $H_2/CO$ ), ainsi que la vitesse spatiale.

**- CHAPITRE I - PARTIE 2 -**  
**TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS**  
**PHYSICO-CHIMIQUES**

## - CHAPITRE I - PARTIE 2 -

### TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

#### I- ANALYSES CHIMIQUES ELEMENTAIRES

Elles ont été réalisées au service central de microanalyse du CNRS sur des échantillons non réduits.

##### I.1 - Analyses des métaux

Le dosage des métaux a été fait par ICP (Plasma à Couplage Inductif). Cette technique de spectrométrie d'émission se distingue des autres par la nature de son rayonnement, à savoir un plasma d'argon induit par haute fréquence. Cette source transforme l'échantillon à analyser en vapeurs atomiques, voire ioniques et excite les éléments qui le constituent. Les électrons de ceux-ci émettent des radiations qui leur sont propres, permettant ainsi des analyses qualitatives et quantitatives. Les différents éléments excitables émettent tous ensemble, ce qui permet de faire une analyse multi-éléments.

D'un point de vue pratique, le ruthénium a été dissous dans l'eau régale, le tungstène dans la soude ou dans le tétraborate de lithium comme pour les oxydes de titane, d'aluminium et de zirconium.

Le sodium, quant à lui, a été dosé par spectroscopie d'émission de flamme en utilisant un mélange air-acétylène.

Enfin, l'analyse du chlore a été menée par dosage potentiométrique avec le nitrate d'argent.

##### I.2 - L'analyse du carbone et de l'oxygène

Dans le cas du dosage du carbone, l'échantillon est introduit dans un creuset en céramique et placé dans un four à haute fréquence sous courant de dioxygène. Le carbone

libéré est transformé en dioxyde de carbone. Le pourcentage de carbone est déterminé par quantification de la concentration en dioxyde de carbone qui est réalisée par infra-rouge.

Pour le dosage de l'oxygène, on utilise un creuset en graphite et un four à extraction. La fusion de l'échantillon libère certains gaz dont le monoxyde de carbone formé par l'oxygène du solide et le carbone du creuset. La méthode de quantification est similaire à la précédente.

## II – AIRES SPECIFIQUES

Les mesures d'aires spécifiques ont été réalisées à l'aide de la méthode proposée par Brunauer, Emmet et Teller [55] : méthode BET.

L'équation BET permettant de calculer la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression  $P/P_0$  est :

$$X = \frac{X_m \cdot C \cdot P / P_0}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(1 + C \cdot \frac{P}{P_0} - \frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{I.15})$$

avec  $X$  : masse d'adsorbant adsorbée à la pression  $P/P_0$ ,

$X_m$  : quantité de gaz adsorbée correspondant à la monocouche,

$P$  : pression partielle de l'adsorbat.

$P_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat.

$C$  : constante fonction des chaleurs de condensation et d'adsorption de l'adsorbant.

D'un point de vue pratique, l'équation BET est souvent présentée de la façon suivante :

$$\frac{P}{X \cdot (P - P_0)} = \frac{C - 1}{X_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} + \frac{1}{X_m \cdot C} \quad (\text{I.16})$$

Cette équation n'est valable que pour des pressions partielles  $P/P_0$  comprises entre 0,03 et 0,3. En dehors de ce domaine l'isotherme  $\frac{P}{X \cdot (P - P_0)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  peut ne pas être linéaire à cause de phénomènes de condensation capillaire pour les valeurs plus élevées du rapport  $P/P_0$ .

Il est possible de simplifier l'équation BET. En effet l'ordonnée à l'origine de la courbe est généralement négligeable par rapport à la pente. On peut alors déterminer la surface spécifique à partir d'une seule valeur  $P/P_0$  : la méthode BET à un point.

L'équation BET devient alors :

$$\frac{P}{X \cdot (P - P_0)} = \frac{1}{X_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{I.17})$$

$$\text{soit } X_m = X \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{I.18})$$

La surface totale de l'échantillon est donnée par :

$$St = \frac{X_m \cdot N \cdot Ac}{Ma} \quad (\text{I.19})$$

$N$  : nombre d'Avogadro ( $=6,02 \cdot 10^{23}$ ),

$Ac$  : surface en coupe de la molécule d'adsorbant ( $=16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  pour l'azote),

$Ma$  : masse molaire de l'adsorbat.

On en déduit l'aire spécifique exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$  :

$$S = \frac{St}{m} \quad (\text{I.20})$$

où  $m$  représente la masse de l'échantillon après séchage sous flux de gaz inerte.

### III – ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES

L'étude thermogravimétrique consiste ici à suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

Elle nécessite la mise en œuvre d'une thermobalance. Elle est constituée par deux nacelles en quartz contenant l'une l'échantillon et l'autre la tare, suspendues aux extrémités d'un fléau et plongeant chacune dans un tube en quartz. Le fléau est disposé sur un fil de torsion en tungstène et solidaire d'un solénoïde se déplaçant dans un champ magnétique.

Une variation de masse entraîne le déplacement du fléau et du solénoïde et donne naissance à un courant induit. Ce courant est compensé électroniquement afin d'empêcher le fléau de bouger de sa position d'équilibre. Ce courant compensateur sert à mesurer la variation de masse.

### IV - ANALYSE SPX : Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X

#### IV.1 - Aspect général

Elle consiste à analyser en énergie les électrons émis par l'échantillon lorsque celui-ci est irradié par un rayonnement électromagnétique X.

Cette technique permet tout d'abord de procéder à l'identification atomique. Elle renseigne sur le degré d'oxydation et l'environnement chimique de l'atome émetteur. Ces renseignements sont fournis par l'énergie de liaison de l'électron éjecté (EI). Celle-ci est obtenue à partir de l'énergie cinétique ( $E'c$ ) qui est le paramètre expérimental. En effet les électrons éjectés suite à l'irradiation sont analysés dans un spectromètre hémisphérique (figure I.3) et l'énergie cinétique est donnée par l'expression  $E'c = e \cdot \Delta V$  en eV.

$$\text{On obtient ainsi l'énergie de liaison : } EI = h\nu - E'c \quad (\text{I.21})$$

avec  $h\nu$  représentant l'énergie des photons X incidents.

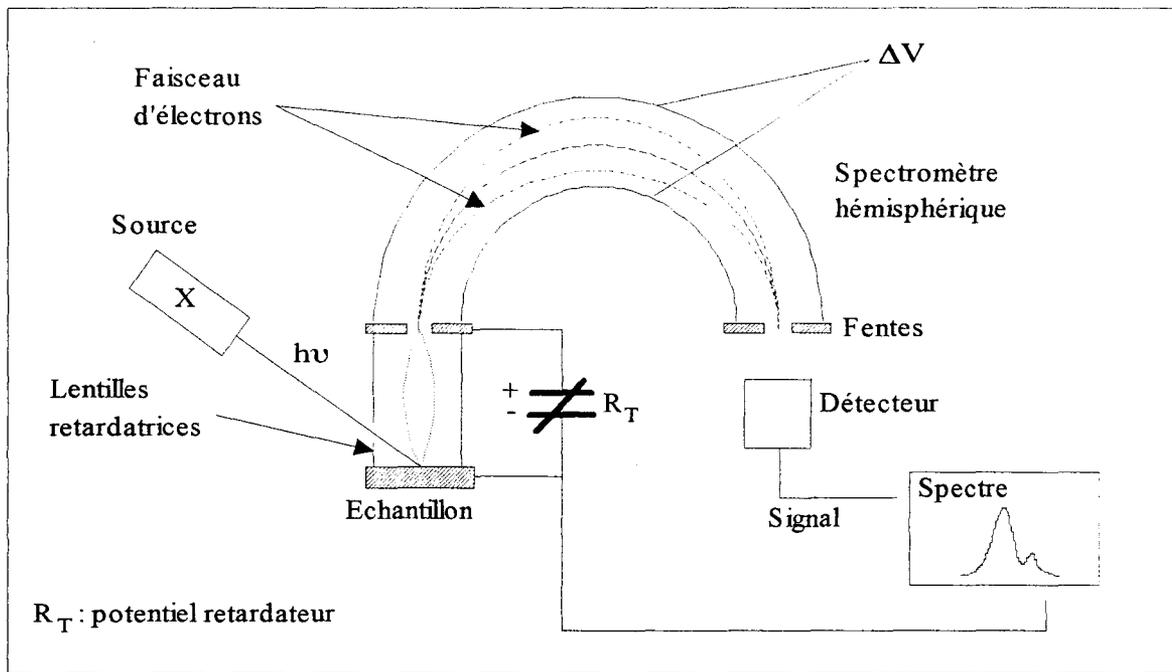


Figure I.3 : fonctionnement d'un analyseur hémisphérique

#### IV.2 - Choix de la source d'irradiation

Pour avoir un système le plus simple possible, la source idéale de photons doit être monochromatique. Les sources RX qui donnent des rayonnements presque monochromatiques sont rares. Les plus utilisées sont des tubes à rayons X à anode en aluminium ou en magnésium.

#### IV.3 - Calcul de l'énergie de liaison

Si on considère le niveau de Fermi comme référence pour l'énergie de liaison (figure I.4) la relation (I.21) devient :

$$h\nu = E_l^f + E_c + \phi_{sp} \quad (I.22)$$

$E_l^f$  : énergie de liaison avec comme référence le niveau de Fermi,

$E_c$  : énergie cinétique mesurée par le spectromètre,

$\phi_{sp}$  : constante liée au spectromètre.

Cette constante peut être calculée en utilisant un élément comme référence. Nous avons choisi l'énergie de liaison du pic du carbone 1s à 285 eV.

$$h\nu = 285 + E_{c(C1s)} + \phi_{sp.} \quad (I.23)$$

On a donc pour un élément i :

$$E_{i}^f = 285 + E_{c(C1s)} - E_{c(i)}. \quad (I.24)$$

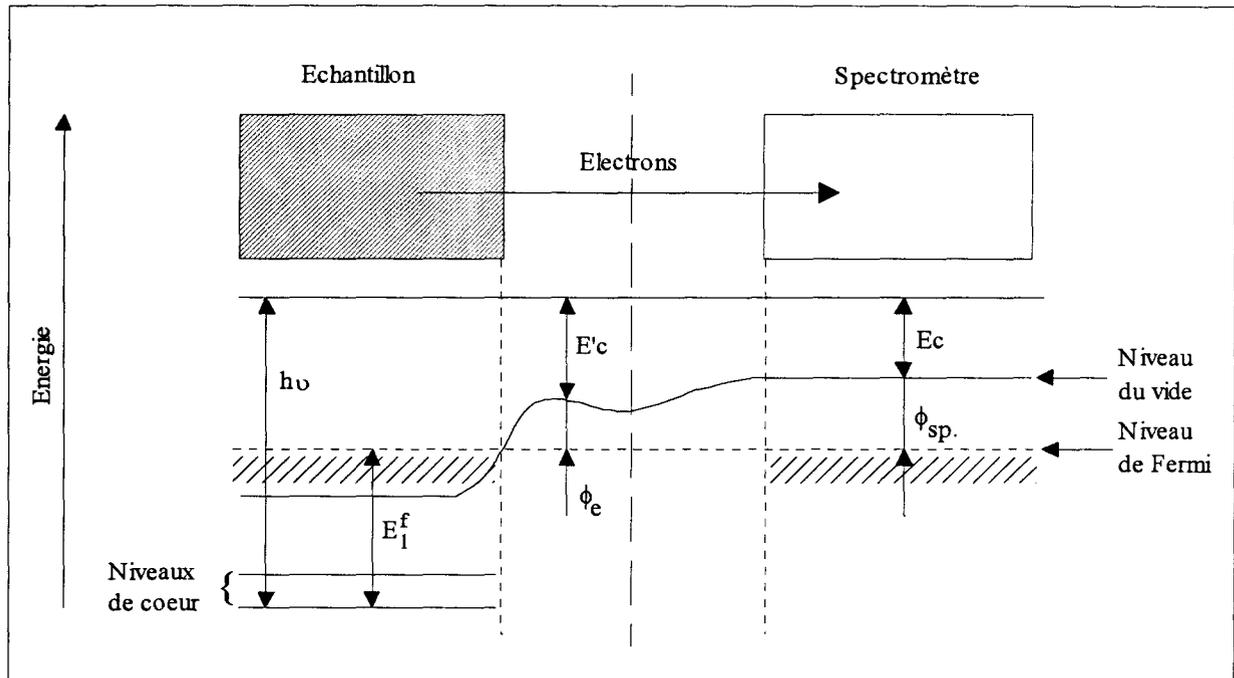


Figure I.4 : schéma de principe de l'analyse SPX

#### IV.4 - Analyse semi-quantitative

Une telle analyse de la surface est possible à partir de la relation entre l'intensité du signal SPX  $dI$  et le nombre de centres émetteurs d'électrons  $n$  correspondant. Pour des photoélectrons provenant d'un élément de volume d'épaisseur  $dz$  à la profondeur  $z$  cette relation est la suivante :

$$dI = F \cdot \sigma \cdot n \cdot \lambda \cdot T \cdot \left( 1 - \exp\left(\frac{-z}{\lambda \sin\theta}\right) \right) \cdot dz \quad (I.25)$$

avec :  $F$  = flux de photons X incidents,

$\sigma$  = section de capture : concentration de centres émetteurs par unité de volume,

$\lambda$  = libre parcours moyen de l'électron dans le solide,

T = facteur de transmission du spectromètre,

$\theta$  : angle entre la surface de l'échantillon et la direction d'analyse, dans notre cas

$\theta=90^\circ$ .

Pour un matériau d'épaisseur infinie (c'est-à-dire de quelques millimètres d'épaisseur), l'expression devient :

$$I = F \cdot \sigma \cdot n \cdot \lambda \cdot T \quad (I.26)$$

Dans le mode de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à  $E_c$  et le libre parcours moyen se calcule à partir de la formule établie par Penn [56]  $\lambda = b \cdot (E_c)^\alpha$  où b est une constante et  $\alpha=0,77$ .

Donc pour deux éléments A et B de niveaux différents, on obtient le rapport des nombres atomiques en surface :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \cdot \frac{(E_{c_B})^{1,77}}{(E_{c_A})^{1,77}} \quad (I.27)$$

Les valeurs des sections de capture, d'après les données de Scofield [57] sont regroupées dans le tableau ci-dessous (tableau I.1).

Tableau I.1 : Valeurs des sections de capture des éléments employés dans cette étude.

Elément	Section de capture	Elément	Section de capture
C1s	1.00	Al2p <sub>3/2</sub>	0.356
O1s	2.93	Al2p <sub>1/2</sub>	0.1811
Ru3d <sub>5/2</sub>	7.39	Zr3d <sub>5/2</sub>	4.17
Ru3d <sub>3/2</sub>	5.10	Zr3d <sub>3/2</sub>	2.87
Mo3d <sub>5/2</sub>	5.62	Ti2p <sub>1/2</sub>	2.69
Mo3d <sub>3/2</sub>	3.88	Ti2p <sub>3/2</sub>	5.22
W4f <sub>5/2</sub>	4.32		
W4f <sub>7/2</sub>	5.48		
W5p <sub>3/2</sub>	0.811		

V – CHIMISORPTION DE CO ET H<sub>2</sub>

Les mesures de chimisorption ont été effectuées dans un montage volumétrique en pyrex (figure I.5).

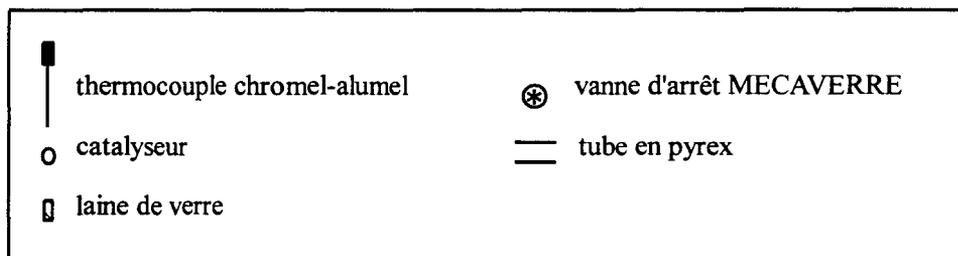
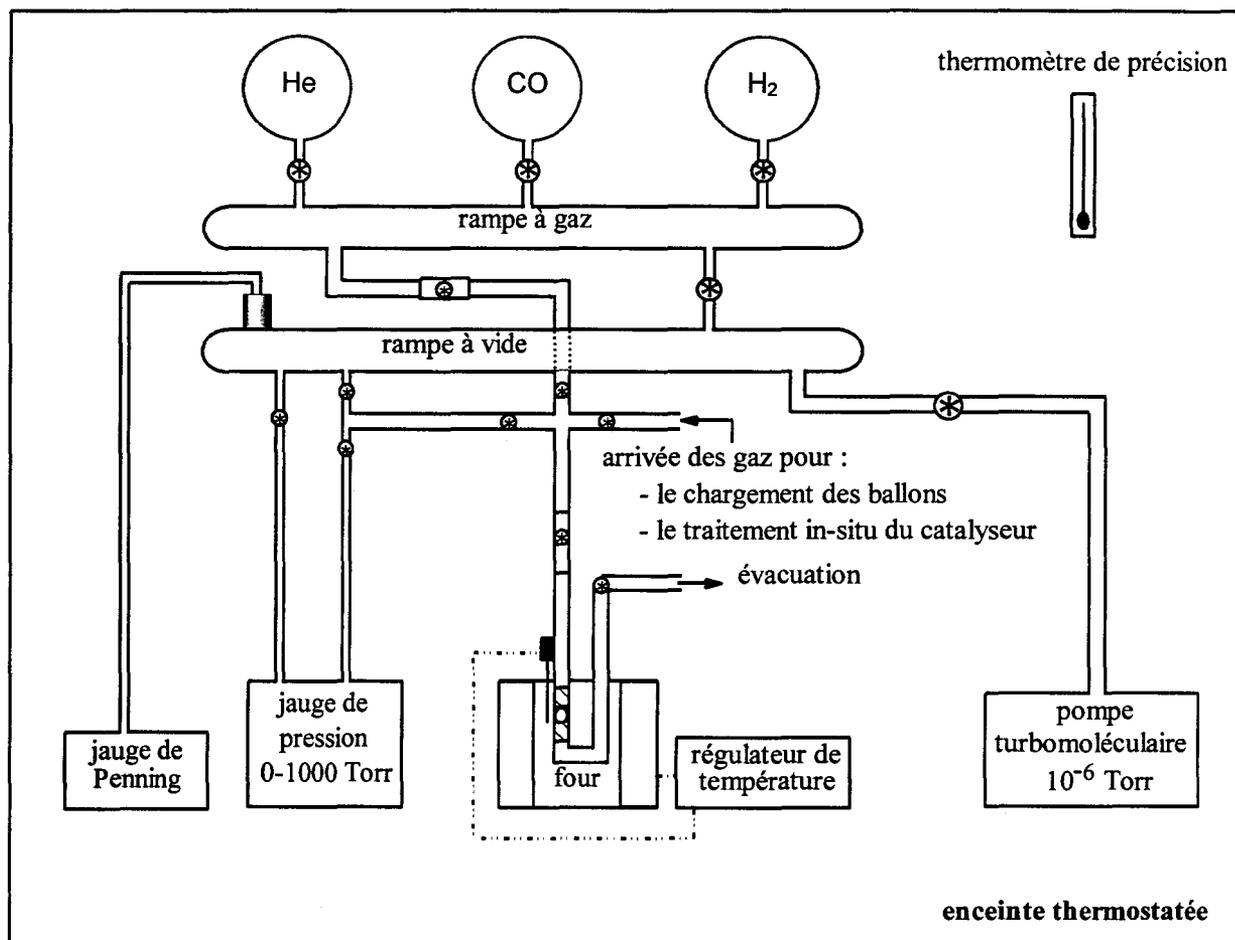


Figure I.5 :  
Schéma du montage volumétrique d'adsorption des gaz

Le solide qui va subir le traitement sous H<sub>2</sub> puis CO est placé dans un réacteur en Pyrex en U, entre deux bouchons de laine de silice dégraissée. Les mesures d'adsorption du dihydrogène et du monoxyde de carbone permettent de tracer les isothermes représentant le

nombre de moles de gaz chimisorbées par gramme de catalyseur en fonction de la pression du gaz (exemple, figure I.6). Par convention, on détermine la quantité de gaz chimisorbée à la monocouche (dans le cas de notre exemple, 4  $\mu\text{mol/g}$ ), à partir de l'extrapolation à pression nulle de l'isotherme.

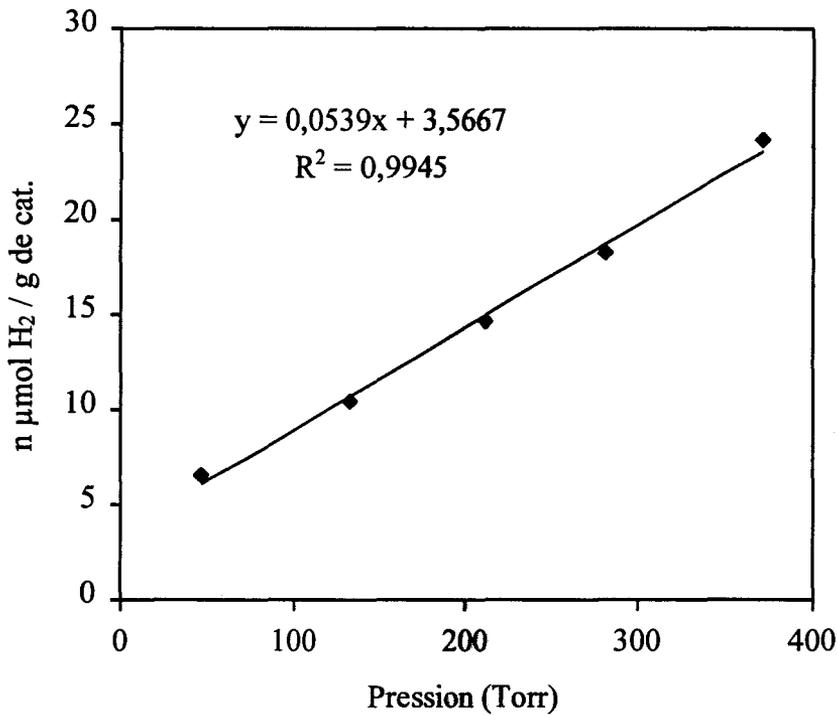


Figure I.6 : Isotherme d'adsorption de  $\text{H}_2$  sur le catalyseur 1Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

L'exploitation permet d'estimer la dispersion du ruthénium à la surface des catalyseurs. Elle a été calculée en supposant une stoechiométrie de 0,5 avec le dihydrogène et de 1 avec le monoxyde de carbone. La relation (I.28) donne la dispersion.

$$D = \frac{n_{\text{gaz}}}{v \cdot n_{\text{Ru}}} \quad (\text{I.28})$$

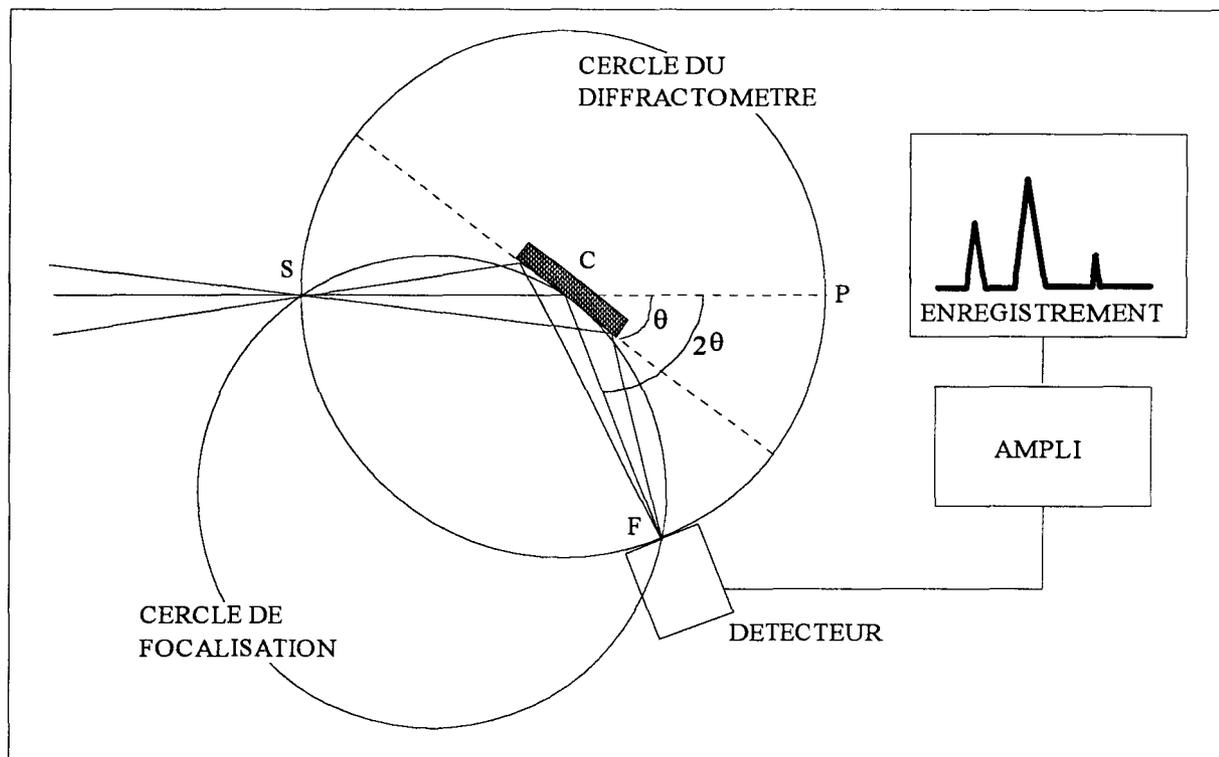
$n_{\text{gaz}}$  : nombre de moles de gaz ( $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}$ ) chimisorbées par gramme de catalyseur,

$n_{\text{Ru}}$  : nombre de moles de ruthénium par gramme de catalyseur =  $9,775 \cdot 10^{-5}$  moles/g pour  $\text{RuCl}_3$ ,

$v$  : stoechiométrie de la réaction (0,5 ou 1).

## VI - Analyse par diffraction des rayons X

Les expériences de diffraction X ont été conduites dans un diffractomètre dont le schéma de fonctionnement est détaillé ci-après (figure I.7) :



Il est constitué :

- d'un goniomètre haute résolution placé en position verticale,
- d'un monochromateur arrière qui permet de s'affranchir du rayonnement de fluorescence,
- d'un système de fentes,
- d'un porte échantillon tournant, la rotation s'effectuant autour de la perpendiculaire à l'axe du goniomètre,
- d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre.

L'échantillon tourne à vitesse angulaire constante. Le détecteur tourne à vitesse double autour de l'échantillon, on a un montage  $\theta/2\theta$ , l'angle de diffraction  $2\theta$  est toujours le double de l'angle d'incidence  $\theta$ .

Le diagramme de poudre (nombre de coups en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ ) obtenu est ensuite superposé à d'autres diagrammes provenant de la base de données PDF. L'identification est réalisée par le logiciel DIFFRAC-AT qui va rechercher le meilleur accord avec le diagramme expérimental et afficher les phases cristallines les plus probables.

Il est possible de fonctionner en programmation de température. Le montage s'en trouve changé, la plate-forme est alors constituée d'une chambre haute température contenant le porte échantillon (une plaque de platine) relié à un thermocouple, le détecteur est également changé (de type Position Sensitive Detector). La programmation en température est réalisée par l'ordinateur pilotant le diffractomètre. Un système d'introduction des gaz est installé en amont de l'appareil.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. SABATIER et J.P. SENDERENS  
J. Chem. Soc. Ind., 1902, **21**, 504
  
- [2] MITTASCH et SCHNEIDER  
Brevet DRP 293 787 B.A.S.F.
  
- [3] F. FISCHER, H. TROPSCH  
Brennst. Chem., 1923, **4**, 276
  
- [4] A.W. WEITKAMP, C.G. FRYE  
Ind. Eng. Chem., 1953, **45**, 363
  
- [5] C.S. KELLNER, A.T. BELL  
J. Catal., 1981, **70**, 418-432
  
- [6] G.V. SCHULZ  
Z. Phys. Chem., 1935, **B43**, 25
  
- [7] P.J. FLORY  
J. Amer. Chem. Soc., 1950, **58**, 1877
  
- [8] R.B. ANDERSON, R.A. FRIEDEL, H.H. STORCH  
J. Chem. Phys., 1951, **19**, 313
  
- [9] R.B. ANDERSON  
J. Catal., 1978, **55**, 114-115
  
- [10] K. FUJIMOTO, T. OBA  
Applied Catalysis, 1985, **13**, 289-293

- [11] R.B. ANDERSON  
Catalysis, 1956, 4, New York, Reinhold
- [12] F. FISCHER, H. TROPSCH  
Brennst. Chem., 1926, 7, 97
- [13] J.R. ANDERSON, M. BOUDART  
Catalysis Science and Technology, 1981, 1, 4, 159-255
- [14] H.H. STORCH, N. GOLUMBIC, R.B. ANDERSON  
"The Fischer-Tropsch and related synthesis", New York, Wiley, 1951
- [15] H. PICHLER et H. SCHULZ  
Chem. Ing. Tech., 1970, 12, 1160-1174
- [16] H. MATSUMOTO, C.O. BENNETT  
J. Catal., 1978, 53, 331-344
- [17] A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. MUTH  
Tetrahedron Letter, 1977, 9, 797
- [18] M.E. DRY  
a) Applied Catalysis, 1996, 138, 319-344  
b) Catalysis Today, 1990, 6, 3, 183
- [19] C. HUBERT  
Etude du mécanisme de la réaction du gaz de synthèse  
Préparation de catalyseurs à base de cuivre et cobalt.  
Thèse de Doctorat : Chimie : ULB : 1997
- [20] K.G. CHANCLANI, R.R. HUDGINS, P.L. SILVESTON  
J. of Catal., 1992, 136, 59-75

- [21] Z. RASSOUL, J. BARRAULT, M.M. BETTAHAR  
Collect. Czech. Chem. Commun, 1993, **58**, 791-796
- [22] T.S. ASKGAARD, J.K. NORSEKOV, C.V. OVESEN, P. STOLTZE  
J. Catal. 1995, **156**, 229-242
- [23] W. CHU, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN, J.P. HINDERMANN  
Applied Catalysis, 1995, **121**, 95-111
- [24] A. KIENNEMANN, C. DIAGNE, J.P. HINDERMANN  
Applied Catalysis, 1989, **53**, 197-216
- [25] M.J. PEREZ, I.S. HENRIQUEZ, M.R. GOLDWASSER, M.L. CUBEIRO,  
G.C. BOND  
J. Mol. Catal., 1994, **88**, 213-222
- [26] M.A. VANNICE  
J. Catal., 1975, **37**, 449-461
- [27] D.L. KING  
J. Catal., 1978, **51**, 386-397
- [28] T. TERCIOGLU, J.F. AKYURTHU  
Applied Catalysis, 1996, **136**, 105-111
- [29] N.W. CANT, A.T. BELL  
J. Catal., 1982, **73**, 257-271
- [30] R.C. EVERSON, E.T. WOODBURN, A.R.M. KIRK  
J. Catal., 1978, **53**, 186-197

- [31] P.-Z. LIN, D.-B. LIANG, H.-Y. LUO, C.-H. XU  
Applied Catalysis, 1995, **131**, 207-214
- [32] R. BURCH, M.J. HAYES  
J. Catal., 1997, **165**, 249-261
- [33] M.M. BASHIN, W.J. BARTLEY, P.C. ELLGEN, T.P. WILSON  
J. Catal., 1978, **54**, 120-128
- [34] G.C. BOND, D.G. RICHARDS  
Applied Catalysis, 1986, **28**, 303-319
- [35] A. RAZZAGHI, J.P. HINDERMANN, A. KIENNEMANN  
Applied Catalysis, 1984, **13**, 193-210
- [36] J.S. RIECK et A.T. BELL  
J. Catal., 1986, **99**, 278-292
- [37] B.J. KIP, E.G.F. HERMANS, J.H.M.C. VAN WOLPUT, N.M.A. HERMANS  
Applied Catalysis, 1987, **35**, 109-139
- [38] F.G.A. VAN DEN BERG, J.H.E. GLEZER, W.M.H. SACHTLER  
J. Catal., 1985, **93**, 340-352
- [39] H.Y. LUO, A.G.T.M. BASTEIN, A.A.J.P. MULDER, V. PONEC  
Applied Catalysis, 1988, **38**, 241-253
- [40] T.P. WILSON, P.H. KASAI, P.C. ELLGEN  
J. Catal., 1981, **69**, 193-201
- [41] H. TREVINO, G.-D. LEI, W.M.H. SACHTLER  
J. Catal., 1995, **154**, 245-252

- [42] C.S. KELLNER, A.T. BELL  
J. Catal., 1981, **71**, 288-295
- [43] K.J. SMITH, R.C. EVERSON  
J. Catal., 1986, **99**, 349-357
- [44] Y.-W. CHEN  
J. Chin. Inst. Chem. Eng., 1986, **17**, 2, 137
- [45] M. INOUE, T. MIYAKE, Y. TAKEGAMI, T. INUI  
Applied Catalysis, 1987, **29**, 285-294
- [46] T. TATSUMI, A. MURAMATSU, H. TOMINAGA  
Applied Catalysis, 1987, **34**, 77-88
- [47] Y. AVILA, C. KAPPENSTEIN, S. PRONIER, J. BARRAULT  
Applied Catalysis, 1995, **132**, 97-109
- [48] M. JIANG, G.-Z. BIAN, Y.-L. FU  
J. Catal., 1994, **146**, 144-154
- [49] T. TATSUMI, A. MURAMATSU, H. TOMINAGA  
J. Catal., 1986, **101**, 553-556
- [50] X. YOUCHANG, B.M. NASSZ, G.A. SOMORJAI  
Applied Catalysis, 1986, **27**, 233-241
- [51] T. TATSUMI, A. MURAMATSU, K. YOKATA, H. TOMINAGA  
J. Catal., 1989, **115**, 388-398
- [52] M. INOUE, A. KURUSU, H. WAKAMATSU, K. NAKAJIMA, T. INUI  
Applied Catalysis, 1987, **29**, 361-374

- [53] V. PONEC  
Catalysis Today, 1992, **12**, 227-254
- [54] M. PIJOLAT, V. PERRICHON  
Applied Catalysis, 1985, **13**, 321-333
- [55] S. BRUNAUER, P.H. EMMET, E. TELLER  
J. Amer. Chem., 1938, **60**, 309
- [56] D.R. PENN  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1976, **9**, 29
- [57] J.H. SCOFIELD  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1976, **8**, 129

**- CHAPITRE II -**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

**- CHAPITRE II - PARTIE 1 -**  
**PREPARATION DES CATALYSEURS**

## - CHAPITRE II - PARTIE 1 - PREPARATION DES CATALYSEURS

### I- CHOIX DES PRÉCURSEURS

L'ensemble des catalyseurs a été préparé en utilisant comme précurseurs deux types de sel de ruthénium : le chlorure de ruthénium III et l'acétate de ruthénium. Le premier de formule  $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (à 38% de Ru) provient de chez FLUKA ; le second a été préparé au laboratoire selon A.W. Mond [1] de la façon suivante:

Une solution 2M de soude est versée dans une solution aqueuse de chlorure de ruthénium III (obtenue en dissolvant 1 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 20 ml d'eau distillée). On forme ainsi un précipité d'hydroxyde de ruthénium qui est filtré puis lavé jusqu'à disparition totale des ions chlorure (ceux-ci étant détectés par précipitation avec une solution aqueuse de nitrate d'argent). L'hydroxyde récupéré est placé dans un ballon auquel on ajoute 200 ml d'acide acétique concentré, on chauffe à reflux pendant 2 h, puis on tire sous vide à 45°C jusqu'à évaporation totale du solvant. Le sel obtenu a été caractérisé par analyse chimique et spectrométrie de masse.

Un troisième précurseur : l'acétylacétonate de ruthénium (ALDRICH) a été utilisé pour la préparation de nos catalyseurs, mais l'analyse chimique a révélé une très faible teneur en ruthénium (<250 ppm) probablement par suite de la volatilisation de ce sel, c'est pourquoi ce précurseur n'a plus été utilisé par la suite.

### II- 1% DE RUTHÉNIUM SUR ZIRCONE : 1Ru/ZrO<sub>2</sub>

Un premier catalyseur a été préparé par imprégnation du support commercial ZrO<sub>2</sub> (Rhône Poulenc) par une solution aqueuse de chlorure de ruthénium (III) de façon à obtenir 1% en poids de ruthénium. Pour préparer 5 g d'échantillon, on place 4,95g de zircone dans un ballon dans deux fois le volume de solide en eau distillée. Dans un bécher on dissout 0,13 g

de  $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  avec à peu près 5 ml d'eau. Cette dernière solution est versée dans le ballon, qui est ensuite séché sous vide à  $45^\circ\text{C}$  à l'évaporateur rotatif jusqu'à élimination complète du solvant. Enfin le solide est mis à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant 12h.

Un autre catalyseur,  $1\text{Ru}(\text{Ac})/\text{ZrO}_2$ , a été préparé par imprégnation du support zircone avec une solution d'acétate de ruthénium en utilisant le même protocole que précédemment. Ce catalyseur a été synthétisé dans le but d'étudier l'effet du précurseur sur ce type de support dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Les échantillons qui vont suivre ont tous été préparés par imprégnation à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure de ruthénium III. Pour tous ces solides, la méthode d'imprégnation et de séchage est la même que celle décrite pour le premier solide ruthénium sur zircone.

### **III- 1% DE RUTHÉNIUM SUR OXYDE DE MOLYBDÈNE : $1\text{Ru}/\text{MoO}_3$**

L'oxyde de molybdène commercial disponible a une aire spécifique faible d'environ  $1\text{m}^2/\text{g}$ . C'est pourquoi nous avons synthétisé le support au laboratoire d'après la méthode de Fransen décrite dans la littérature [2] :

On dissout 7,5g d'heptamolybdate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée. On ajoute ensuite 1 litre d'acétone. Immédiatement, un précipité blanc apparaît, celui-ci est filtré sur Büchner. Le solide récupéré est séché à l'étuve pendant 8h à  $110^\circ\text{C}$  puis calciné sous flux d'air à  $350^\circ\text{C}$  pendant 3h (avec une montée en température de  $0,5^\circ\text{C}$  par minute).

Des catalyseurs ont été préparés sur support commercial. Dans ce cas pour différencier les échantillons, nous avons noté le support  $\text{MoO}_{3\text{comm}}$ .

Selon le même mode opératoire nous avons également préparé des catalyseurs sur ces deux types de supports avec 0,5% en poids de ruthénium et 2%.

#### **IV- 1% DE RUTHÉNIUM SUR OXYDE DE TUNGSTÈNE : 1Ru/WO<sub>3</sub>**

L'oxyde de tungstène commercial présente également l'inconvénient d'être disponible seulement avec une aire spécifique très faible. Nous avons donc dû préparer un support de la façon suivante à partir du mode opératoire décrit par Chemseddine [3] :

On fait passer une solution 0,75 M de tungstate de sodium (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) sur une résine échangeuse de protons. La résine utilisée est la DOWEX 50 WX2 100-200 mesh. En sortie de colonne, on obtient une solution jaunâtre d'acide tungstique qu'on laisse évoluer à température ambiante jusqu'à formation d'un gel et d'un surnageant. Le surnageant est éliminé.

Le gel est placé à l'étuve à 110°C pendant 24h et il est ensuite calciné sous air à 350°C pendant 3h (avec les mêmes conditions de montée en température que précédemment).

Avant chaque préparation, on procède à une régénération de la résine par passages successifs de solution 2M de soude, d'eau et une solution 2N d'acide chlorhydrique. L'excès d'acide est éliminé par lavage à l'eau distillée.

#### **V- 1% DE RUTHÉNIUM SUR OXYDE DE TITANE : 1Ru/TiO<sub>2</sub>**

Ce catalyseur a été préparé au laboratoire par imprégnation du support commercial TiO<sub>2</sub> (DEGUSSA P25, 55 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) avec une solution aqueuse de trichlorure de ruthénium.

#### **VI- 1% DE RUTHÉNIUM SUR ALUMINE : 1Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

L'alumine C (DEGUSSA) a été imprégnée par une solution de chlorure de ruthénium

III.

**VII- 1% DE POTASSIUM SUR SOLIDE 1Ru/MoO<sub>3</sub> : 1K/1Ru/MoO<sub>3</sub>**

Le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub> (paragraphe III) a été imprégné par une solution aqueuse de carbonate de potassium. Pour cela, on utilise 4,95 g de catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub> et 0,088 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La technique d'imprégnation et de séchage est la même que pour le solide 1 Ru/ZrO<sub>2</sub> (paragraphe I).

**- CHAPITRE II - PARTIE 2 -**  
**TESTS CATALYTIQUES**

## - CHAPITRE II - PARTIE 2 - TESTS CATALYTIQUES

### I- LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL (figure II.1)

Le montage est en acier INOX 316L pour des raisons de contraintes liées au fait que la réaction s'effectue à pression élevée (50 bar) et que le monoxyde de carbone est corrosif.

Les points essentiels du montage expérimental sont les suivants :

- le système d'introduction des gaz,
- le mélangeur,
- le réacteur,
- le condenseur.

L'ensemble des canalisations du système est chauffé (à environ 100°C) afin d'empêcher la condensation éventuelle des produits de la réaction dans ces dernières.

#### I.1- Le système d'introduction des gaz

Il est constitué de trois circuits permettant le réglage des débits gazeux, ainsi que la purification du système.

##### I.1.a- Le circuit de dihydrogène

Il comporte la bouteille de dihydrogène de qualité U sur laquelle est branché un manomètre détendeur haute pression. Le gaz est ensuite purifié par passage dans un DEOXO (le palladium catalyse la réaction suivante  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ ). L'eau formée, ainsi que d'autres impuretés sont piégées par un filtre à tamis moléculaire 13X. Une électrovanne SKINNER sert de sécurité (permettant de stopper le débit en cas de fuite, de surpression, de température de réaction trop élevée). La régulation du débit est assurée par un débitmètre BROOKS de type 5810, protégé par un filtre NUPRO.

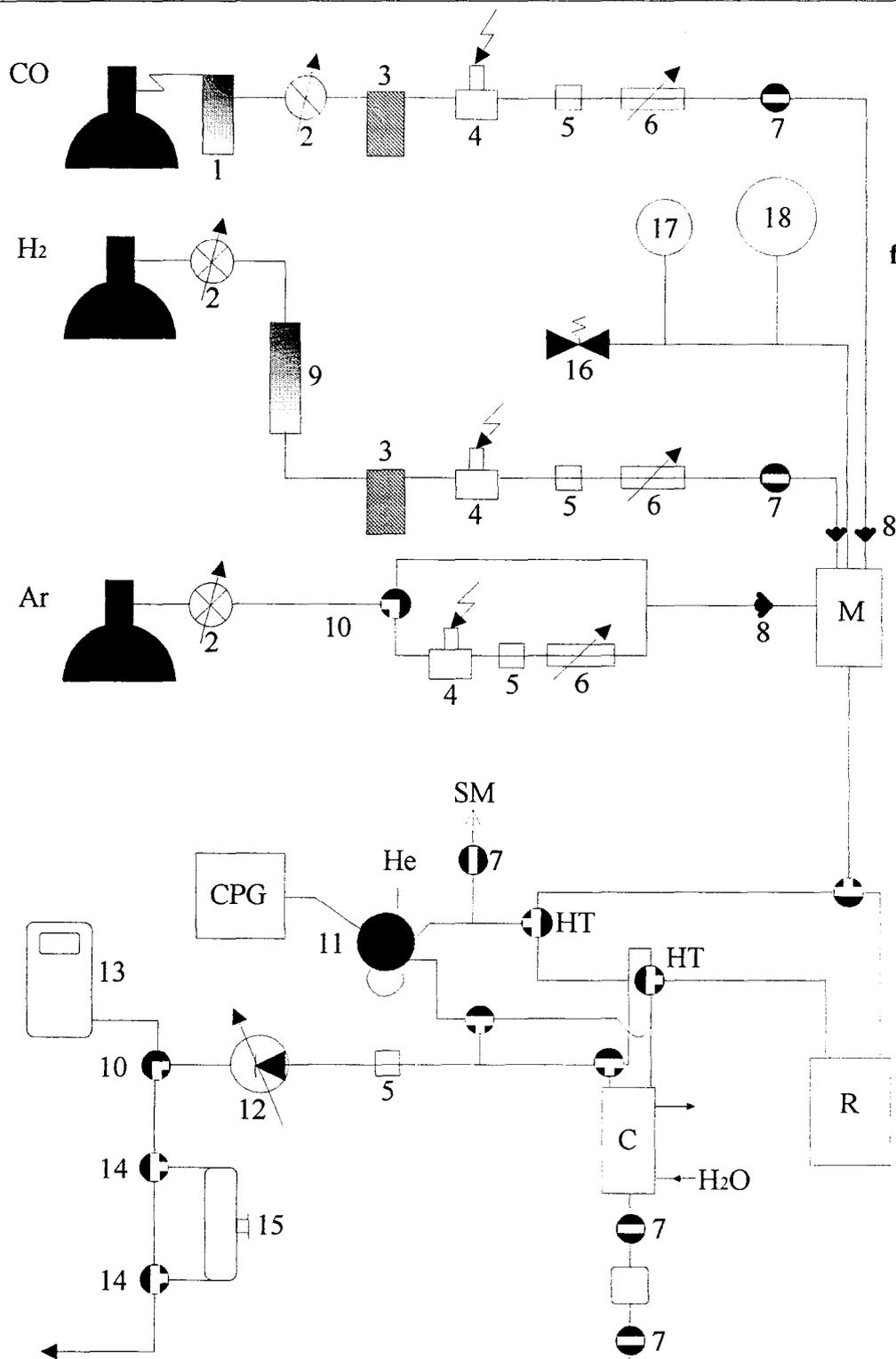


figure II.1

- |                           |                            |              |
|---------------------------|----------------------------|--------------|
| 1 Oxysorb                 | 11 Vanne d'injection       | C condenseur |
| 2 Manomètre détenteur     | 12 Déverseur GROVE         |              |
| 3 Tamis moléculaire       | 13 Débitmètre électronique |              |
| 4 Electrovanne            | 14 Vanne 3 voies en T      |              |
| 5 Filtre NUPRO            | 15 Ampoule à gaz           |              |
| 6 Débitmètre massique     | 16 Soupape de sécurité     |              |
| 7 Vanne WHITEY (2 voies)  | 17 Manomètre de sécurité   |              |
| 8 Clapet anti retour      | 18 Manomètre de mesure     |              |
| 9 Déoxo                   | M Mélangeur                |              |
| 10 Vanne WHITEY (3 voies) | R Réacteur                 |              |
| HT Haute température      | SM Spectromètre de masse   |              |

### I.1.b- Le circuit de monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est de qualité N34. Le circuit est identique au précédent, à l'exception du piège à oxygène qui est du type MESSER GRIEHEIM contenant de l'oxysorb.

### I.1.c- Le circuit à argon

Ce dernier assure deux rôles. Le premier est de purifier le système catalytique en balayant le montage par ce gaz, ce circuit ne comporte aucun système de régulation de débit. Le deuxième, le plus important, est de servir d'étalon interne ; cette branche identique aux deux précédentes est équipée d'un débitmètre BROOKS de type 5850.

En effet, il existe différentes manières d'évaluer la conversion en monoxyde de carbone : soit en utilisant le débit total (mesuré grâce à un débitmètre électronique ((13) figure II.1)) ou soit à partir d'un étalon interne. Dans un premier temps nous avons utilisé la première méthode, mais dans ce cas il ne nous était pas possible de connaître avec précision la conversion en CO pour les injections ayant lieu aux heures où la mesure manuelle du débit n'est plus possible, le calcul était donc effectué en supposant une évolution linéaire du débit entre la dernière injection le soir et la première le lendemain matin. C'est pourquoi nous avons opté pour un étalon interne permettant ainsi de s'affranchir de la mesure des débits. Les deux méthodes de calcul sont détaillées plus loin dans ce chapitre (partie V.1).

Cependant, il a été observé de grandes fluctuations du débit d'argon résultant d'un mauvais fonctionnement de ce débitmètre (de nombreuses pannes sont survenues lors de son utilisation).

Nous nous sommes donc rattachés à la première méthode de calcul (celle utilisant les débits).

## I.2- Le mélangeur

Le mélange du gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>) se fait dans un cylindre en acier INOX 316L au fond duquel aboutissent les trois arrivées de gaz (CO, H<sub>2</sub>, Ar). Des clapets anti-retour

sont fixés aux trois entrées, empêchant la rétrodiffusion des gaz vers les circuits d'introduction.

Sur ce mélangeur sont raccordés :

- un manomètre de vérification permettant la mesure de la pression totale.
- un manomètre de sécurité
- la soupape de sécurité

### **I.3- Le réacteur**

Le réacteur est de type tubulaire à lit fixe et à flux continu et a été usiné au laboratoire de catalyse par Mr Clément. Il est constitué de trois parties en acier INOX 316 L (figure II.2) :

- le corps du réacteur, en forme de U, formé d'un cylindre sur lequel est soudé la canalisation de sortie des gaz.
- un tube, muni d'un fritté (dans lequel sera placé le catalyseur) vient se glisser dans le corps du réacteur.
- un chapeau avec la canalisation d'entrée des gaz. Il se visse (serrage métal-métal) sur le corps.

Le réacteur est placé dans un four à résistance chauffante. Un thermocouple plongeant dans le lit catalytique est relié à un thermomètre numérique. Deux autres thermocouples sont placés entre les parois du réacteur et celles du four, l'un est relié à un régulateur de température STATICOR, l'autre au système de sécurité « haute température » (confère le paragraphe II intitulé : « Le système de sécurité »).

L'isolation thermique est assurée par de la laine de roche évitant ainsi toute déperdition de chaleur.

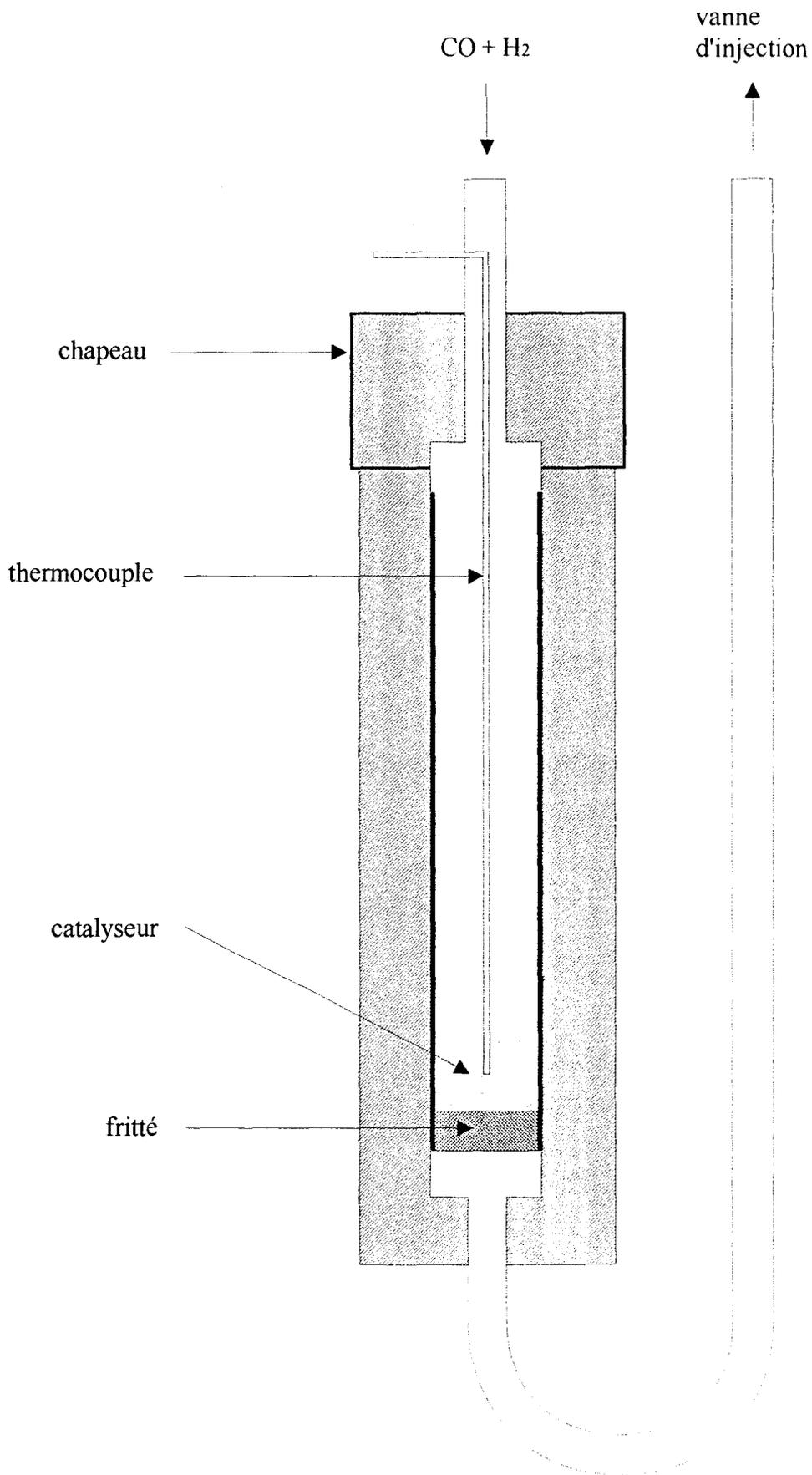


figure II.2

#### **I.4- Le condenseur**

Son rôle est double : piéger les produits de masse moléculaire élevée à des fins d'analyses et empêcher la présence de ces derniers dans les canalisations du système catalytique, dans le régulateur de pression GROVE, et dans la vanne d'injection automatique.

L'ensemble des éléments est en acier INOX 316L, il se compose d'un réservoir muni d'une canalisation d'entrée en forme de spirale, d'une canalisation de sortie des produits gazeux et d'un conduit de vidange. L'ensemble est placé dans une enceinte cylindrique en INOX dans laquelle circule de l'eau ; celle-ci pouvant être refroidie par passage dans un bain réfrigérant.

Le circuit de vidange est équipé d'un sas permettant de récupérer les produits liquides entre chaque injection. Le sas se compose de deux vannes WHITEY 2 voies entre lesquelles se trouve un réservoir de petit volume (environ 7 cm<sup>3</sup>).

#### **I.5- Modification du système catalytique**

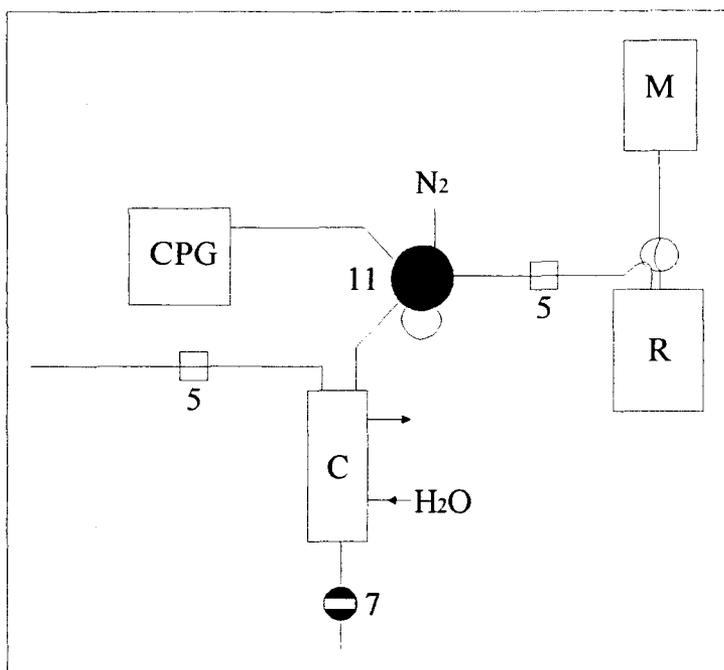
Dans sa conception initiale (figure II.3), le système catalytique permettait le piègeage des produits de masse moléculaire élevée uniquement pour empêcher leurs condensations dans le déverseur GROVE qui aurait pu être endommagé par la présence d'une phase liquide. Mais il s'est avéré que les produits lourds pouvaient également se condenser dans la vanne d'injection et les colonnes, entraînant ainsi des problèmes de fonctionnement de la dite vanne et des défauts dans le bilan matière.

Une première solution a consisté à chauffer l'ensemble des canalisations, ainsi que la vanne d'injection pour empêcher les condensations. Mais, d'une part les produits lourds étaient toujours détectés et d'autre part, on ne pouvait pas trop chauffer le système et la vanne, cette dernière pouvant se bloquer et provoquer une surpression au niveau du montage.

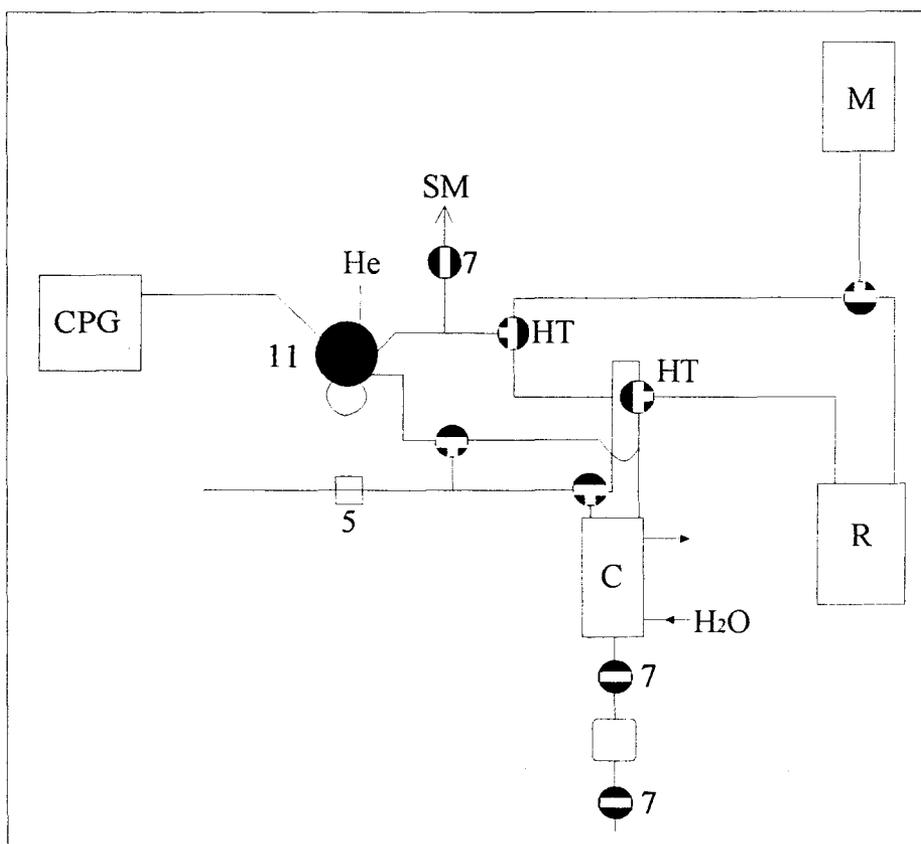
Il fallait donc pouvoir piéger les produits lourds avant l'injection. Nous avons donc modifié le système catalytique de telle manière à pouvoir changer la position du condenseur. Pour se faire, nous avons mis au point un système composé de quatre vannes WHITEY 3 voies. Il est désormais possible (grâce à une position adéquate des vannes 3 voies) de condenser les

figure II.3

système avant modification



système après modification



produits de masse moléculaire élevée avant la vanne d'injection. Ces derniers peuvent être récupérés à des fins d'analyse (injection par l'intermédiaire d'une seringue dans l'injecteur).

*Remarque : Dans pratiquement toutes les expériences le condenseur était placé après la vanne d'injection, les produits lourds étant peu souvent observés.*

## **II- LE SYSTEME DE SECURITE**

Un système de sécurité a été mis au point afin de faire face aux risques liés à l'utilisation du dihydrogène et du monoxyde de carbone à haute pression. C'est le monoxyde de carbone qui constitue le danger le plus important, puisque ce gaz incolore et inodore est très toxique ( en effet une exposition prolongée sous 4000 ppm est mortelle pour l'homme).

C'est pourquoi la bouteille de monoxyde de carbone et le montage se trouvent dans une enceinte en Plexiglas avec un extracteur puissant situé au-dessus. Ce dernier relié à la détection CO se met en marche en cas de fuite. Un déclenchement manuel de l'extracteur est également possible.

Le système est également pourvu d'une soupape de sécurité de type SAPAG, celle-ci permet de limiter la pression à l'intérieur du circuit.

Le système de sécurité a été établi pour faire face à 4 anomalies :

- a) - une température de réaction trop élevée.
- b) - une pression totale faible (cas d'une fuite).
- c) - une pression totale élevée (cas d'un bouchage).
- d) - la détection de CO dans la pièce.

a) - Dans le cas d'une température de réaction trop élevée, un relais permet de couper le chauffage ainsi que l'arrivée de CO.

b) et c) - Dans le cas d'un défaut de pression, la régulation de température est coupée. Les électrovannes des circuits CO et H<sub>2</sub> sont coupées de façon à empêcher l'accès des gaz au montage. L'électrovanne d'argon (du circuit purification) entre en service en cas de fuite, de

façon à balayer le système. Cette purge permet d'éviter la formation d'un mélange  $H_2/O_2$  qui au contact du catalyseur pourrait entraîner son inflammabilité.

d) - La détection de CO dans l'enceinte réactionnelle est réalisée par un analyseur DRAEGER AK 2 fonctionnant en permanence qui mesure la teneur en CO en ppm, le premier seuil de détection a été fixé à 20 ppm. L'alarme sonore de CO se déclenche lorsque ce seuil est atteint, entraînant la coupure de l'électrovanne de CO et le déclenchement du ventilateur-extracteur. L'alarme s'arrête lorsque le niveau de CO est redevenu acceptable dans l'enceinte, mais un réamorçage manuel du système est nécessaire afin de remettre en marche l'électrovanne de CO.

### **III- CONTROLE DES DIFFERENTS PARAMETRES**

#### **III.1- La régulation des débits**

Elle est assurée par des débitmètres massiques BROOKS du type 5810 (pour CO et  $H_2$ ) et 5850 (pour Ar), permettant l'obtention d'un débit de gaz constant. Ces débitmètres sont reliés à un boîtier de régulation de débit, fourni également par BROOKS.

#### **III.2- La régulation de la température**

La température du lit catalytique est maintenue constante par un régulateur STATICOR à une seule consigne et action P.I.D. (Proportionnelle Intégrale Dérivée). Il compare la tension donnée par un thermocouple Chromel-Alumel plongé dans le lit catalytique (correspondant à la température dans le réacteur) à une tension de consigne (correspondant à la température désirée). Le four, dans lequel est placé le réacteur, est alimenté par ce régulateur d'un signal proportionnel à l'écart entre ces deux tensions.

### III.3- La régulation de la pression

Elle est réalisée par un régulateur déverseur de type GROVE. Il est situé en fin de montage et permet de fixer la pression en amont jusqu'aux clapets anti-retour du mélangeur.

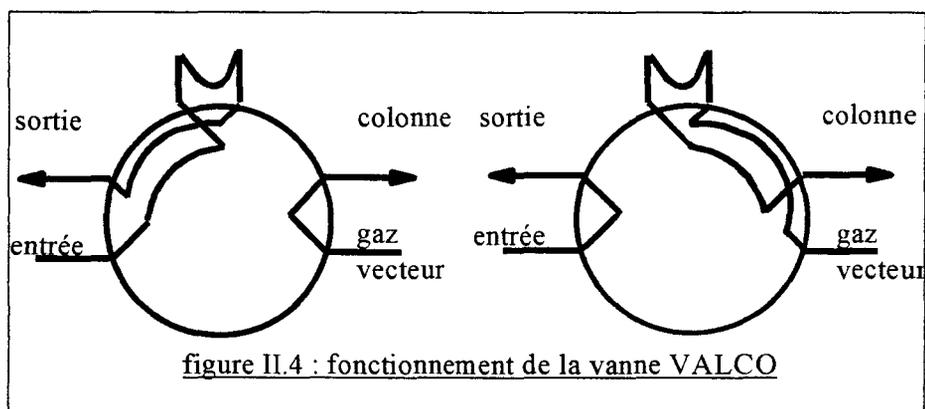
## IV- ANALYSE DES PRODUITS

### IV.1- Echantillonnage des produits (figure II.4)

Une vanne VALCO haute pression et haute température permet d'injecter un volume constant des produits venant du système dans le chromatographe en phase gaz. L'ouverture de cette vanne, commandée par le chromatographe, est réalisée par un vérin pneumatique.

Dans sa position initiale, les produits parcourent la boucle d'injection (de volume 10  $\mu$ l) puis sont évacués vers l'extérieur par le déverseur GROVE à pression atmosphérique.

Lorsque la vanne est actionnée, une rotation de 90° est effectuée. Les produits dans la boucle sont isolés et portés par le gaz vecteur (l'hélium) vers le chromatographe.



### IV.2- Instrumentation

La grande variété de produits obtenus lors de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone a été analysée par chromatographie en phase gaz (VARIAN 3400CX).

Ce chromatographe est doté de deux détecteurs :

- Un détecteur qui fonctionne par thermoconductivité (T.C.D.) couplé à une colonne du type CTR 1 fabriquée par la société ALLTECH. Elle est constituée de deux colonnes concentriques, la colonne interne contenant du Porapak Q (permettant la séparation de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O) et la colonne externe contenant du tamis moléculaire 5A (séparant CO, CH<sub>4</sub>, Ar). Les produits non séparés sur Porapak Q sortent sous la forme d'un pic composite en début d'injection.

- Un détecteur à ionisation de flamme (F.I.D.) avec une colonne remplie de Tenax GC de chez CHROMPACK pour l'analyse des hydrocarbures et des composés oxygénés.

La séparation des produits est également réalisée par une utilisation programmée de la température de chauffage du four dans lequel se trouvent les colonnes.

Les deux colonnes sont branchées en parallèle, par l'intermédiaire d'un té, à l'injecteur qui est relié à la vanne VALCO. Ce dispositif permet la séparation et l'analyse des produits sur les deux détecteurs en une seule injection.

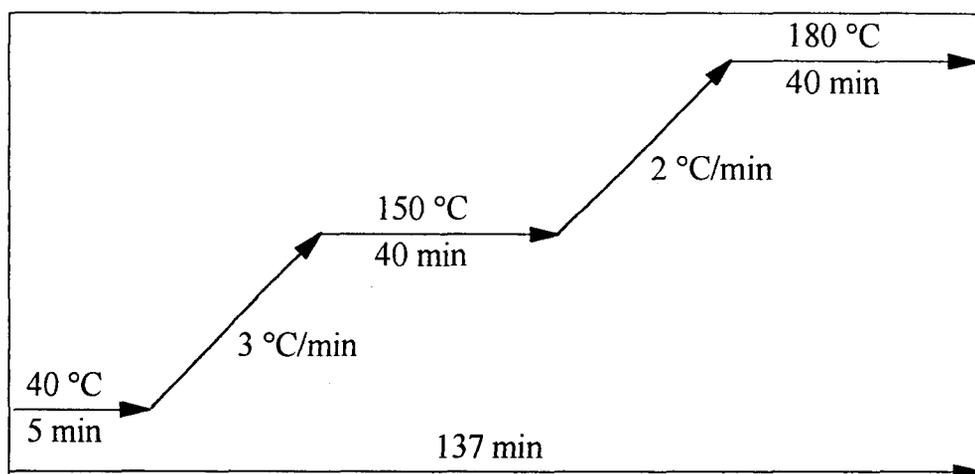
*Remarque : Les premiers tests ont été réalisés sur un chromatographe INTERSMAT 131 muni d'une colonne Porapak Q (sur le TCD) et d'une colonne Tenax GC (sur le FID) associé à un intégrateur Spectra Physics. Mais de nombreuses pannes des détecteurs et de l'électronique associées à une utilisation lourde de l'intégrateur nous ont amenés à changer de matériel. C'est pourquoi tous les tests exploités à basse température au chapitre IV ont été réalisés sur VARIAN CX 3400.*

### **IV.3- Les conditions expérimentales**

#### **IV.3.a- Les conditions générales**

- gaz vecteur : Hélium (30 cm<sup>3</sup>/min),
- durée de l'injection : 30 s,
- température des injecteurs : 220 °C,

- la programmation en température :



Une fonction du chromatographe permet d'injecter les produits issus du réacteur de façon cyclique. A la fin de chaque analyse, le four est refroidi à 40°C (durée du refroidissement d'environ 6 minutes, suivi de 2 minutes de stabilisation). Il s'écoule donc 145 minutes entre chaque injection.

#### IV.3.b- Les conditions aux détecteurs

Le détecteur catharométrique est chauffé à 220°C. Le filament chauffé à 251°C délivre un courant de 132 mA. Cette température a été choisie afin d'éviter toute saturation en intensité du pic de monoxyde de carbone.

### V- EXPLOITATION DES CHROMATOGRAMMES

Comme nous l'avons déjà dit précédemment les produits issus de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase gaz couplé un ordinateur faisant office d'intégrateur permettant de mesurer les surfaces des différents pics. Nous avons procédé ensuite à une assignation des pics (figures II.5 et II.6). Cette dernière a été rendue possible grâce à des séries d'injections manuelles de mélanges connus provenant de chez Chrompack. Ceci nous a permis de repérer les temps de rétention correspondant aux différents composés détectés.

Figure II.6 : Chromatographe des produits détectés par le F.I.D.

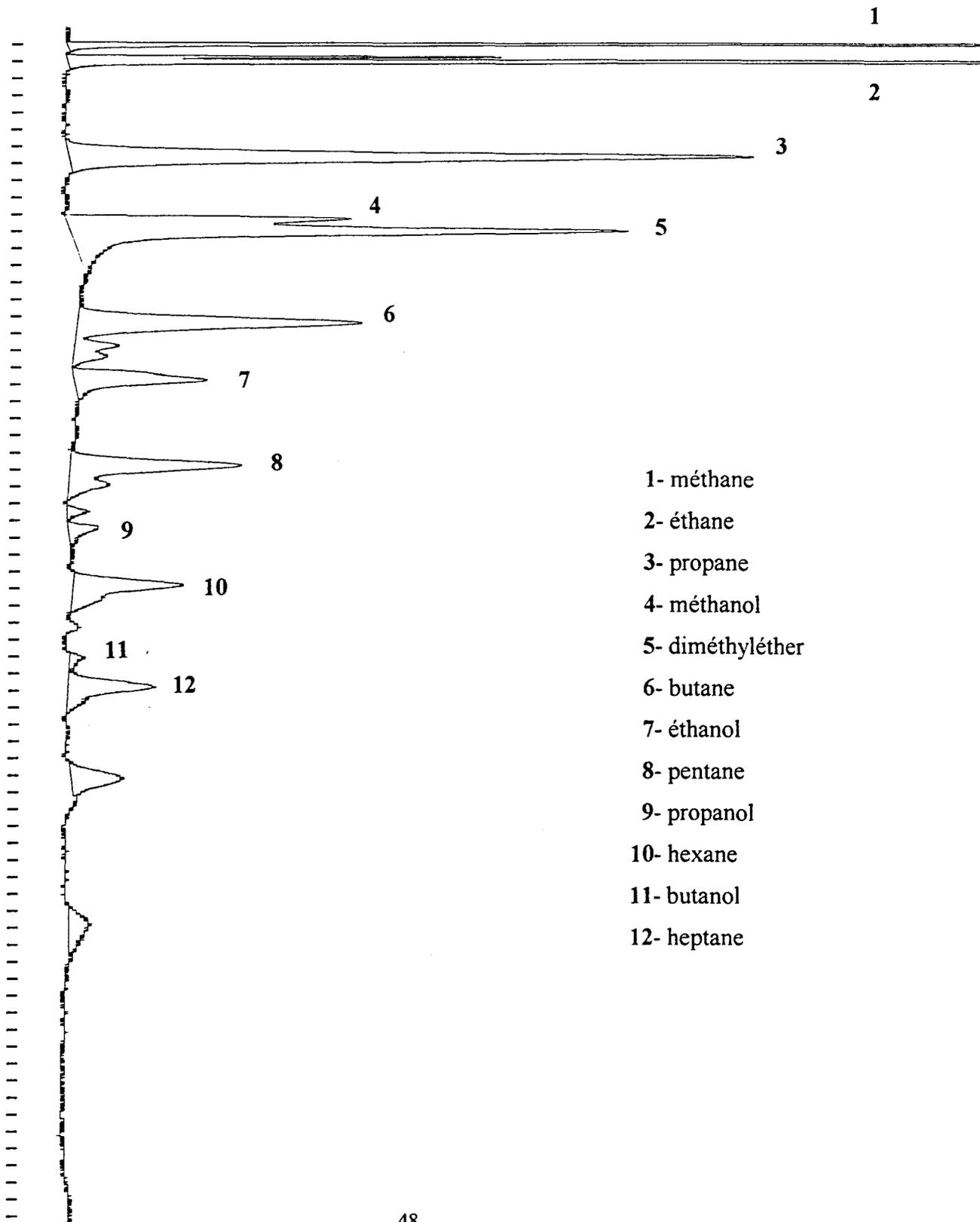
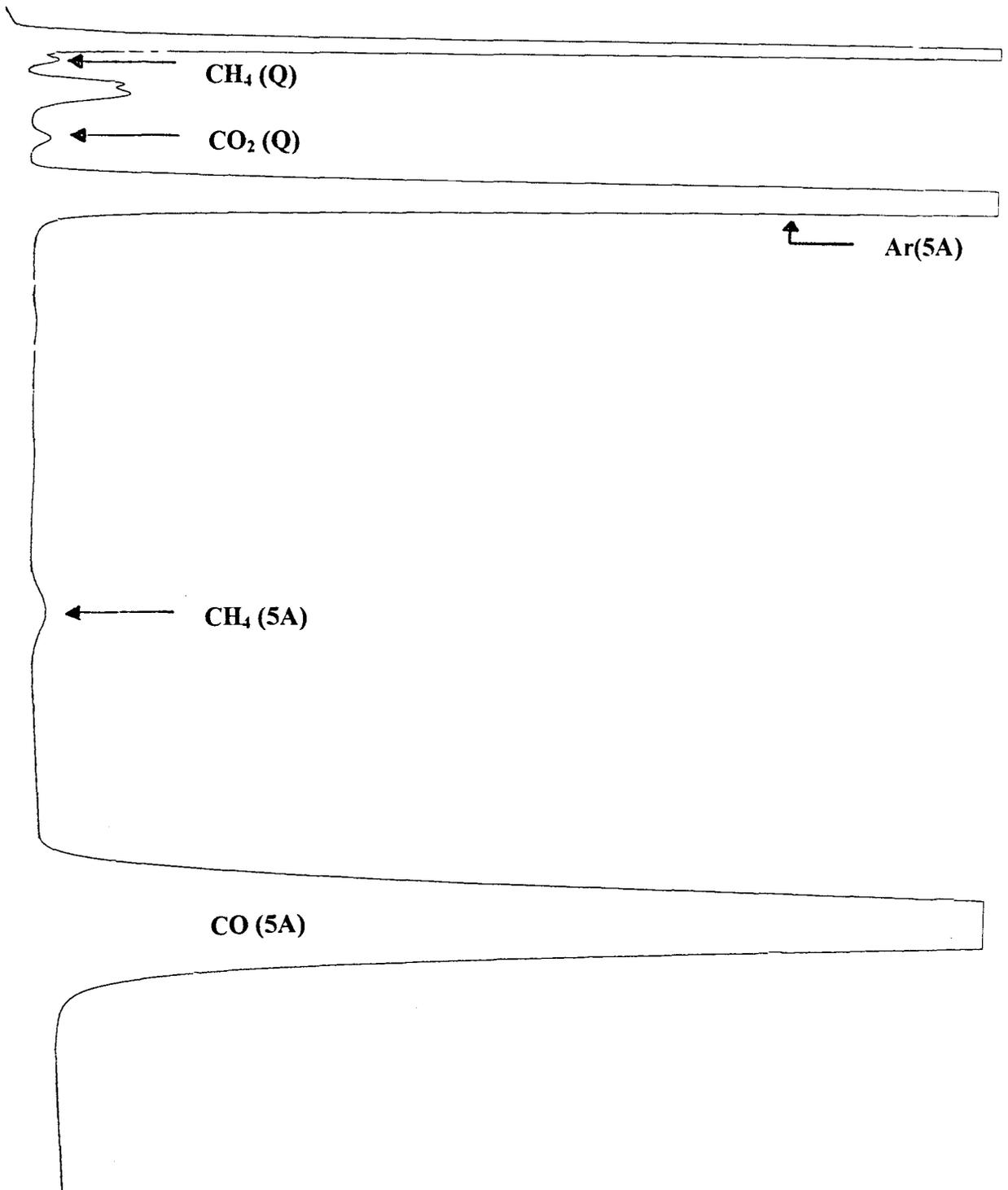


Figure II.5 : Chromatographe des produits détectés par le T.C.D.



### V.1- Le taux de conversion de CO

Le pourcentage de conversion est défini comme le rapport entre le nombre de moles de CO transformées sur le nombre de moles initiales. Le nombre de moles de CO transformées est calculé par la différence entre le nombre de moles entrant et celles sortant du réacteur.

Le nombre de moles de CO est proportionnel à la surface corrigée du pic de CO et au débit total.

$$\%Conv = \frac{(\text{Surf}_{\text{COe}} \cdot f_{\text{CO}} \cdot D_{\text{COe}}) - (\text{Surf}_{\text{COs}} \cdot f_{\text{CO}} \cdot D_{\text{COs}})}{(\text{Surf}_{\text{COe}} \cdot f_{\text{CO}} \cdot D_{\text{COe}})} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

$f_{\text{CO}}$  : facteur de réponse molaire de CO (confère tableau II.1)

$$\%Conv = 1 - \frac{(\text{Surf}_{\text{COs}} \cdot D_{\text{COs}})}{(\text{Surf}_{\text{COe}} \cdot D_{\text{COe}})} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

$\text{Surf}_{\text{COe}}$  : surface du pic de CO à l'entrée du réacteur,

$D_{\text{COe}}$  : débit de CO à l'entrée du réacteur,

$\text{Surf}_{\text{COs}}$  : surface du pic de CO en sortie de réacteur,

$D_{\text{COs}}$  : débit de CO en sortie de réacteur,

Dans le cas où un étalon interne a été utilisé, le taux de conversion du monoxyde de carbone a été défini de la façon suivante :

$$\%Conv = \frac{(\text{Surf}_{\text{COe}} / \text{Surf}_{\text{Are}}) - (\text{Surf}_{\text{COs}} / \text{Surf}_{\text{Ars}})}{(\text{Surf}_{\text{COe}} / \text{Surf}_{\text{Are}})} \times 100 \quad (\text{II.3})$$

$$\text{soit, } \%Conv = 1 - \frac{(\text{Surf}_{\text{COs}} \cdot \text{Surf}_{\text{Are}})}{(\text{Surf}_{\text{COe}} \cdot \text{Surf}_{\text{Ars}})} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Surf<sub>Ar<sub>e</sub></sub> : surface du pic d'argon à l'entrée du réacteur,

Surf<sub>Ar<sub>s</sub></sub> : surface du pic d'argon à la sortie du réacteur,

Tableau II.1 : Facteurs de corrections spécifiques pour le T.C.D.

Produit	Facteur de correction	Temps de rétention (minutes)
Méthane sur Porapak Q	1,167	1,16
Dioxyde de carbone sur Q	0,875	1,99
Argon sur tamis 5A	0,954	2,52
Méthane sur 5A	1,167	6,92
Monoxyde de carbone sur 5A	1,000	10,16

Nous avons utilisé les facteurs donnés par ROSIE [4] et DIETZ [5] en les mettant sous la forme de facteurs de corrections spécifiques relatif au monoxyde de carbone.

### V.2- Calcul des sélectivités

Nous avons utilisé plusieurs méthodes de calcul au cours de ce travail.

Dans un premier temps, sans étalon interne, la sélectivité en un produit donné C<sub>x</sub> a été définie comme étant le rapport entre le nombre de moles d'atomes de carbone dans le produit C<sub>x</sub> sur le nombre de moles de CO transformé.

Soit pour le T.C.D. :

$$\%SelC_x = \frac{Surf_{C_x} \cdot x \cdot f_{C_x} \cdot D_s}{(Surf_{CO_e} \cdot f_{CO} \cdot D_e) - (Surf_{CO_s} \cdot f_{CO} \cdot D_s)} \times 100 \quad (II.5)$$

Surf<sub>C<sub>x</sub></sub> : surface du pic de C<sub>x</sub>,

x : nombre d'atomes de carbone,

f<sub>C<sub>x</sub></sub> : le facteur de réponse de C<sub>x</sub> (tableau II.1).

La même formule est valable pour le F.I.D., mais il faut tenir compte d'un facteur de correction déterminé grâce au méthane, composé détecté à la fois par le T.C.D. et le F.I.D. :

$$\frac{(\text{Surf}_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4})_{\text{TCD}}}{(\text{Surf}_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4})_{\text{FID}}} \quad (\text{II.6})$$

Donc pour le F.I.D. on a :

$$\% \text{SelCx} = \frac{\text{Surf}_{\text{Cx}} \cdot x \cdot f_{\text{Cx}} \cdot D_s}{(\text{Surf}_{\text{COe}} \cdot f_{\text{CO}} \cdot D_e) - (\text{Surf}_{\text{COs}} \cdot f_{\text{CO}} \cdot D_s)} \times \frac{(\text{Surf}_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4})_{\text{TCD}}}{(\text{Surf}_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4})_{\text{FID}}} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

En présence d'un étalon interne la formule II.3 devient pour le T.C.D. :

$$\% \text{SelCx} = \frac{(\text{Surf}_{\text{Cx}} / \text{Surf}_{\text{Ar}}) \cdot x \cdot f_{\text{Cx}}}{(\text{Surf}_{\text{CO}} / \text{Surf}_{\text{Ar}})_e - (\text{Surf}_{\text{CO}} / \text{Surf}_{\text{Ar}})_s} \times 100 \quad (\text{II.8})$$

Le même facteur de correction est utilisé pour le F.I.D.

Enfin, il est possible de définir la proportion d'un composé avec x atomes de carbone (noté Cx) comme la quantité de ce composé formé par rapport à l'ensemble des composés obtenus.

La quantité d'un composé produit est proportionnel à  $S_{\text{Cx}} \cdot x \cdot f_{\text{Cx}}$ .

$S_{\text{Cx}}$  : surface du pic de Cx,

x : nombre d'atomes de carbone dans une molécule,

$f_{\text{Cx}}$  : le facteur de réponse de Cx (tableau II.2).

la sélectivité en Cx est donc :

$$\% \text{SelCx} = \frac{S_{\text{Cx}} \cdot x \cdot f_{\text{Cx}}}{\left( \sum_i S_{\text{C}_i} \cdot i \cdot f_{\text{C}_i} + \sum_j S_{\text{C}_j\text{OH}} \cdot j \cdot f_{\text{C}_j\text{OH}} + S_{\text{C}_1\text{OC}_1} \cdot 2 \cdot f_{\text{C}_1\text{OC}_1} \right)} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

$S_{\text{C}_i}$  : surface du pic du produit avec i atomes de carbone,

$f_{C_i}$  : facteur de correction de l'alcane  $C_iH_{2i+2}$

$S_{C_jOH}$  : surface du pic d'alcool avec j atomes de carbone,

$f_{C_jOH}$  : facteur de réponse de  $C_jOH$ ,

$S_{C_{10}OCl}$  : surface du pic de diméthyléther,

$f_{C_{10}OCl}$  : facteur de correction du diméthyléther.

Tableau II.2 : Facteurs de correction spécifiques molaires pour le FID.

Produits	Facteurs de correction f	Temps de rétention (min)
Méthane	1,000	1,07
Ethylène	0,5454	1,93
Ethane	0,5353	2,23
Propane	0,3599	8,30
Méthanol	1,3536*	12,28
Diméthyléther	0,8091	13,00
Butane	0,2455	18,12
Ethanol	0,7676*	21,41
Pentane	0,2073	26,48
Propanol	0,4511	30,28
Hexane	0,1752	33,56
Butanol	0,3326	37,79
Heptane	0,1552	39,51

\* Ces valeurs ont été déterminées par étalonnage à partir de l'analyse de solutions binaires dans l'hexane [6].

Pour la sélectivité en  $CO_2$ , il faut tenir compte d'un coefficient de correction supplémentaire.

En effet, la colonne CTR1 contient deux colonnes concentriques, entre lesquelles le flux de gaz se partage. Le flux dans la colonne où le produit est séparé doit donc être pris en compte pour le calcul de la sélectivité dans le mélange à analyser.

Sur Porapak Q, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> sont détectés. Les autres produits tels que CO et H<sub>2</sub> ainsi que CH<sub>4</sub> sont séparés sur Tamis moléculaire 5A.

On remarque donc que le méthane est présent sur les deux colonnes concentriques.

Nous avons défini le coefficient de correction comme étant le rapport de la surface de méthane sur 5A par rapport à sa surface sur Porapak Q.

Donc la sélectivité en CO<sub>2</sub> nous est donné par :

$$\%SelCO_2 = \frac{Surf_{CO_2} \cdot f_{CO_2} \cdot D_s}{(Surf_{COe} \cdot f_{CO} \cdot D_e) - (Surf_{COs} \cdot f_{CO} \cdot D_s)} \times \frac{Surf_{CH_4,5A}}{Surf_{CH_4,Q}} \times 100 \quad (II.10)$$

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.W. MOND,  
J. Chem. Soc., 1930,1247.
- [2] T. FRANSEN, P.C. VAN BERGE, P. MARS,  
React. Kinet. Catal. Letter, 1976, 5, 4, 445-452.
- [3] A. CHEMSEDDINE,  
Thèse de Doctorat : Université Pierre et Marie CURIE, PARIS VI : 1976.
- [4] D.M. ROSIE, A.E. MESSNER, J.W. AMY and P.A. ARGABRIGHT,  
Anal. Chem., 1959, 31, 2, 231-233.
- [5] W.A. DIETZ  
J. of Gas. Chrom., 1967, 31, 68-71.
- [6] D. BALLOY  
Etude des propriétés de catalyseurs à base de carbure de tungstène et molybdène dans  
les réactions  $\text{CO} + \text{H}_2$ .- 152  
Thèse de Doctorat : Spectrochimie : Lille I : 1986.

**- CHAPITRE III -**  
**CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES**

**- CHAPITRE III -**  
**CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES**

**I- ANALYSES CHIMIQUES ELEMENTAIRES**

Le dosage des différents éléments a été réalisé au service central d'analyse du CNRS. Les différentes techniques permettant la quantification des éléments sont détaillées au chapitre I page 15.

Les résultats figurent dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Analyses chimiques élémentaires des catalyseurs non réduits.

Solide	% Me	% O	% Ru	% Cl
1Ru/ZrO <sub>2</sub>	67,00	31,10	0,90	1,00
1Ru <sub>(Ac)</sub> /ZrO <sub>2</sub>	65,00	33,00	0,90	680 ppm
1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,00	51,00	0,70	1,20
1Ru/TiO <sub>2</sub>	58,40	39,75	0,80	1,05
1Ru/WO <sub>3</sub>	77,20	20,15	0,85	0,70
1Ru/MoO <sub>3</sub>	63,90	34,21	1,07	0,82
1Ru/MoO <sub>3comm</sub>	73,02	25,60	0,72	0,59
2Ru/MoO <sub>3</sub>	61,68	34,96	1,61	1,75
2Ru/MoO <sub>3comm</sub>	65,06	31,02	2,38	1,54
MoO <sub>3</sub>	65,40	34,60	-	-
MoO <sub>3comm</sub>	69,80	30,20	-	-

\* Me : élément métal du support : Zr, Ti, Al, W, Mo.

La teneur en oxygène a été calculée par complément aux autres teneurs.

Le pourcentage en ruthénium est généralement légèrement inférieur à la valeur attendue de 1%, ceci est probablement lié à la présence de traces d'eau due au caractère hygroscopique du précurseur sel de ruthénium.

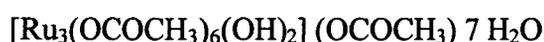
La teneur en chlore correspond approximativement à RuCl<sub>3</sub>.

Pour les échantillons sur support commercial, on a remarqué la présence de fer avec des teneurs de l'ordre de 100 ppm, celui-ci provient du support MoO<sub>3</sub> qui est pur à 99,5%.

L'échantillon Ru/WO<sub>3</sub> contient du sodium avec un pourcentage proche de 1,1%. Ce sodium provient de la préparation du support oxyde de tungstène. En effet, lors du passage de la solution de tungstate de sodium sur la résine échangeuse d'ions, tous les ions Na<sup>+</sup> ne sont pas remplacés par H<sup>+</sup> (échange permettant d'obtenir l'acide tungstique à l'origine de l'oxyde de tungstène).

Du carbone est présent dans le catalyseur 1Ru<sub>(Ac)</sub>/ZrO<sub>2</sub> avec un pourcentage de l'ordre de 0,5%.

Après la préparation de l'acétate de ruthénium la formule attendue du précurseur est la suivante [1] :



avec un pourcentage nominal en ruthénium de 35%.

Dans le tableau ci-dessous nous avons rassemblé les résultats donnés par l'analyse chimique et ceux concernant le pourcentage théorique de chacun des éléments.

	%C	%H	%Ru	%O	Ppm Cl
% théorique	19,2	4,2	34,6	42,0	-
Analyse chimique	12,9	2,1	25,7	59,3	975

Le chlore observé provient de la préparation de l'acétate de ruthénium qui a été réalisé à partir du trichlorure de ruthénium qui en contient.

Nous avons également caractérisé le sel par spectrométrie de masse (figure III.1).

Les masses et les proportions des isotopes stables de ruthénium sont :

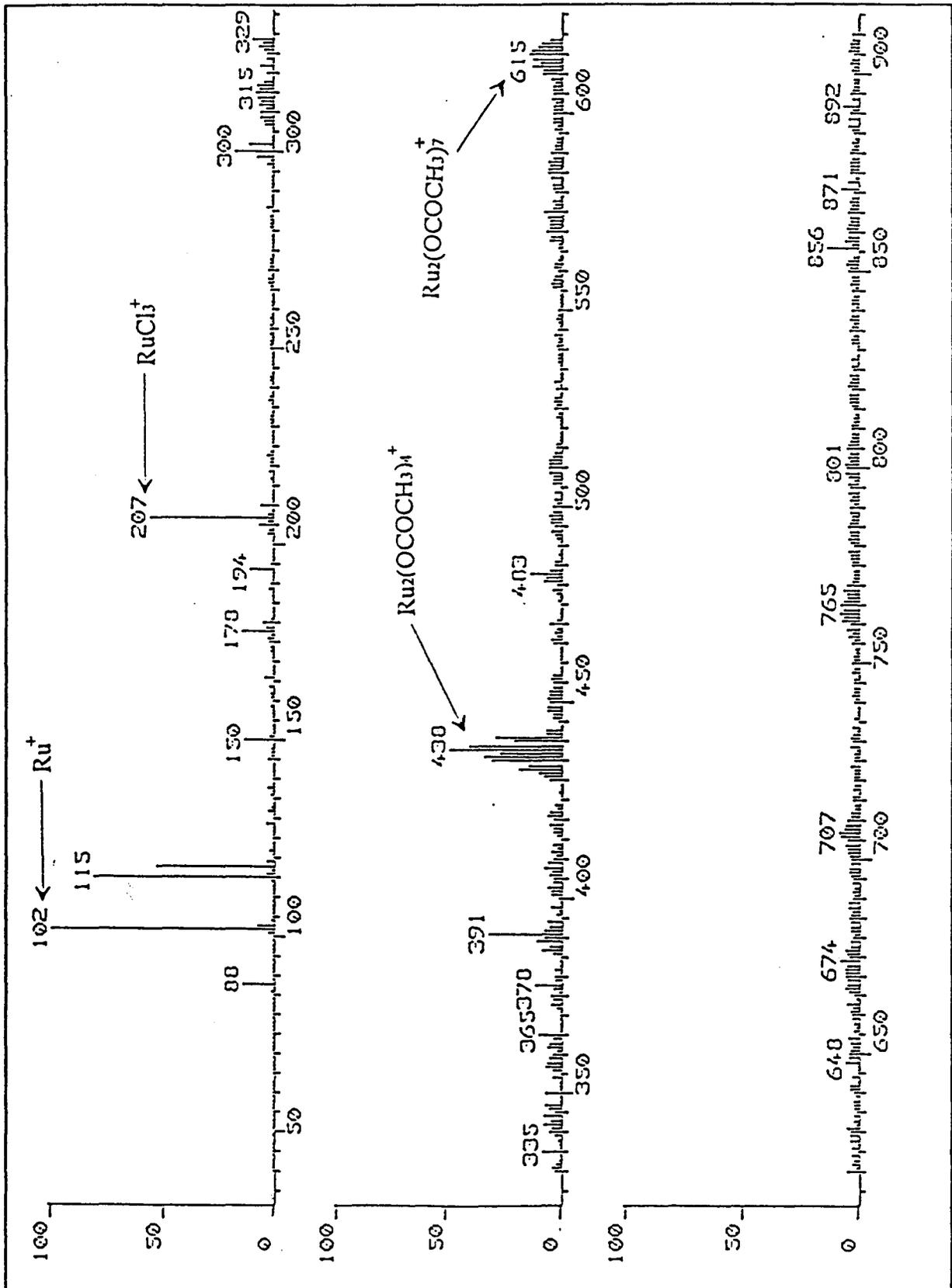
A	96	99	100	101	102	104
%	5	12	14	22	30	17

Pour le chlore, on considère deux isotopes avec leur abondance respective :

A	35	37
%	75	25

Ce qui a permis d'attribuer clairement les pics avec une masse m/e = 438 aux espèces Ru<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> et m/e = 207 au fragment RuCl<sub>3</sub><sup>+</sup> (figure III.1).

figure III.1 : Spectre de masse de l'acétate de ruthénium



## II- MESURES D'AIRES SPECIFIQUES

Les aires spécifiques ont été déterminées à l'aide d'un appareil QUANTASORB JR. en employant la technique d'adsorption et de désorption d'un gaz adsorbant à partir d'un mélange composé d'un adsorbant (le diazote) et d'un gaz porteur inerte non adsorbant (l'hélium).

Dans un premier temps, les échantillons ont été portés à 120°C pendant 30 minutes sous flux de diazote. L'échantillon est ensuite refroidi sous mélange 30% d'azote et 70% d'hélium. L'adsorption a été effectuée à la température de l'azote liquide, alors que la désorption s'est faite à la température ambiante. On suit le processus d'adsorption et de désorption en mesurant la variation de conductivité thermique du flux gazeux.

La méthode de calcul est explicitée au II du Chapitre I, Partie 2. Tous les résultats sont rassemblés dans le tableau III.2 ci-dessous.

Tableau III.2 : aires spécifiques des différents catalyseurs.

Catalyseur	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)	Catalyseur	Aire BET (m <sup>2</sup> /g)
ZrO <sub>2</sub>	60	1Ru/MoO <sub>3</sub>	7
1Ru/ZrO <sub>2</sub>	60	1Ru/MoO <sub>3comm</sub>	1,4
1Ru(Ac)/ZrO <sub>2</sub>	59	2Ru/MoO <sub>3comm</sub>	1,4
WO <sub>3comm</sub>	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
WO <sub>3</sub>	22	1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110
1Ru/WO <sub>3</sub>	15	TiO <sub>2</sub>	55
MoO <sub>3</sub>	13	1Ru/TiO <sub>2</sub>	45
MoO <sub>3comm</sub>	1,7		

La nature du précurseur ne semble pas avoir d'influence sur l'aire spécifique qui reste voisine de 60 m<sup>2</sup>/g pour les échantillons sur zircone.

Les supports commerciaux ainsi que les catalyseurs préparés à partir de ceux-ci présentent des aires spécifiques très faibles.

On observe une diminution de l'aire spécifique lors de l'imprégnation par le trichlorure de ruthénium des supports WO<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub> préparés au laboratoire. Ceci peut

correspondre à une réagglomération des particules de  $\text{WO}_3$  et de  $\text{MoO}_3$  lors du séchage qui suit l'imprégnation.

On peut classer les catalyseurs en trois groupes d'aires spécifiques différentes :

$1\text{Ru}/\text{MoO}_3$  et  $1\text{Ru}/\text{WO}_3$  d'aires spécifiques inférieures à  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ .

$1\text{Ru}/\text{ZrO}_2$  et  $1\text{Ru}/\text{TiO}_2$  d'aires spécifiques comprises entre 30 et  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ .

$1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  d'aire spécifique supérieure à  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### **III- SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X**

Les mesures ont été effectuées dans un spectromètre LEYBOLD HERAEUS. La source d'excitation utilisée est la raie de l'aluminium  $K\alpha_{1,2}$  à 1486.6 eV. Pour obtenir plus d'informations sur la technique utilisée et sur la méthode de calcul, on peut se reporter au chapitre I, partie 2, page 18.

Tous les catalyseurs ont été étudiés avant et après réduction in situ. Celle-ci a été faite de la façon suivante : l'échantillon dans le spectromètre a été placé sous un flux de mélange gazeux (6%  $\text{H}_2$  dans  $\text{N}_2$ ) pendant toute une nuit à  $340^\circ\text{C}$ .

Les valeurs des énergies de liaison pour les catalyseurs étudiés sont données dans le tableau III.3. Entre parenthèses sont indiquées les valeurs des largeurs des pics à mi-hauteur.

#### **III.1- $1\text{Ru}/\text{ZrO}_2$**

Le signal  $\text{Zr}_{3d}$  dans cet échantillon (figure III.2) ressemble fortement à celui obtenu avec la zircone seule (dont le spectre n'est pas représenté ici), on distingue parfaitement les deux pics :  $\text{Zr}_{3d5/2}$  (182,1 eV) et  $\text{Zr}_{3d3/2}$  (184,4 eV) [2].

Il ne semble pas que le support soit réduit, les énergies de liaisons après réduction du doublet  $\text{Zr}_{3d}$  ne sont pas modifiées. La largeur à mi-hauteur est identique (4,4 eV).

Dans les deux cas la présence du pic satellite de  $\text{Zr}_{3d}$  doit sans doute masquer le pic du chlore  $\text{Cl}_{2p}$  (à 198,6 eV).

Tableau III.3: Energies de liaisons de catalyseurs au ruthénium supportés sur différents oxydes.

Catalyseurs		Ru <sub>3d5/2</sub>	Zr <sub>3d5/2</sub> Ti <sub>2p3/2</sub> Al <sub>2p3/2</sub>	W <sub>4f7/2</sub> Mo <sub>3d5/2</sub>	O <sub>1s</sub>
1Ru/ZrO <sub>2</sub>	*	282,3 (3,1)	182,1(4,4)		530,1 (2,4)
	**	280,3 (2,2)	182,1 (4,4)		530,1 (2,6)
1Ru/TiO <sub>2</sub>	*	281,7 (2,8)	459 (1,8)		530,3 (2,0)
	**	280,2 (1,3)	459 (1,6)		530,2 (1,7)
1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	*	282,0 (2,6)	74,8 (2,7)		531,9 (3,2)
	**	280,3 (2,7)	74,8 (2,8)		531,7 (3,2)
1Ru/WO <sub>3</sub>	*	282,1 (2,1)		35,6 (3,6)	530,8 (1,8)
	**	280,4 (1,7)		35,6 (3,9)	530,8 (1,8)
1Ru/MoO <sub>3</sub>	*	282,4 (2,3)		233,1 (1,8)	531,2 (1,9)
	**	280,2 (1,8)		230	530,8 (2,2)
Ru <sup>0</sup>	***	280			
Ru <sup>4+</sup> (RuO <sub>2</sub> )	***	281-281,2			
Ru <sup>3+</sup> (RuCl <sub>3</sub> )	***	282			

\* échantillon non réduit

\*\* échantillon réduit

\*\*\* références [3,4,5]

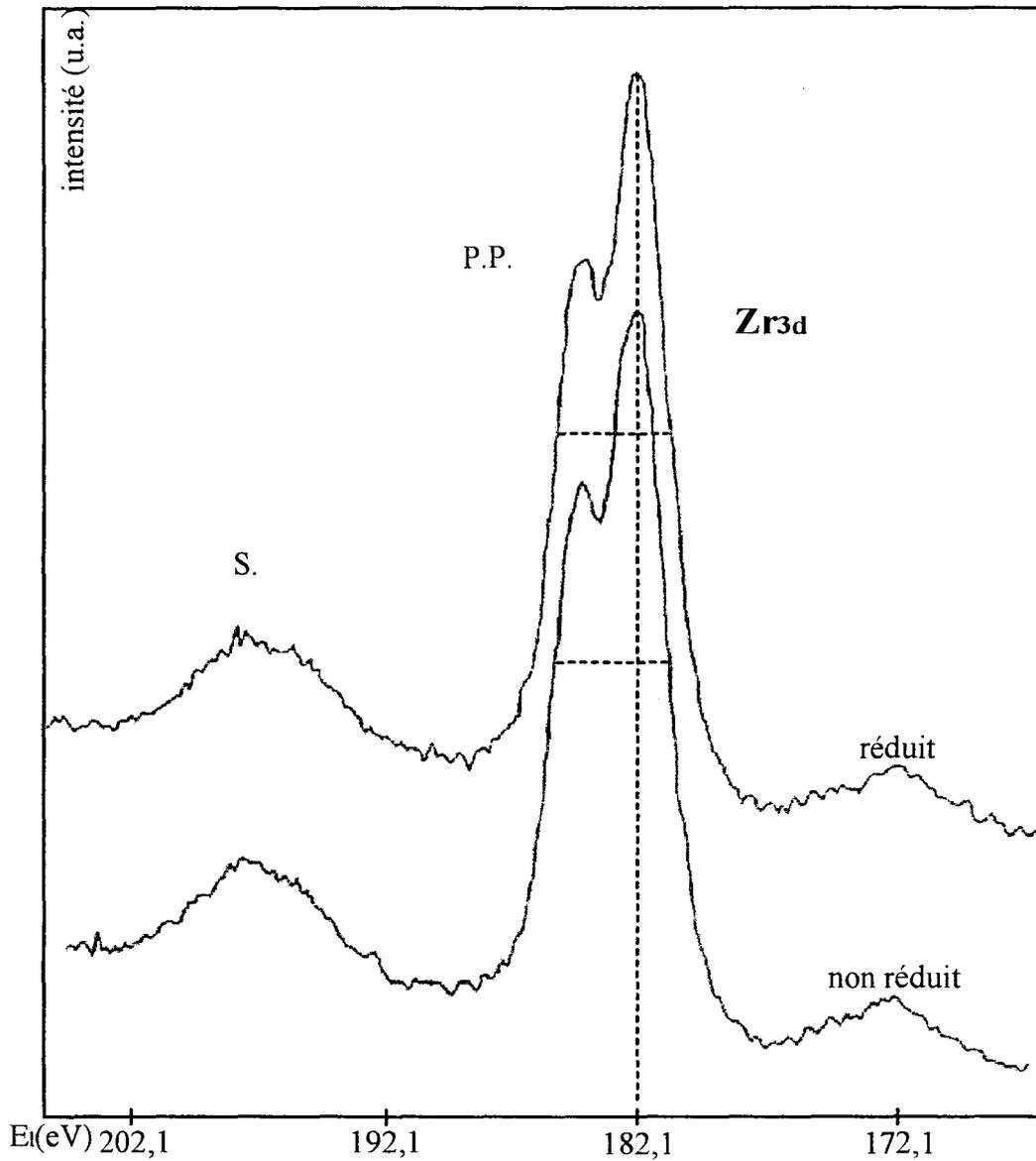


figure III.2 : spectre de  $Zr_{3d}$  dans  $1Ru/ZrO_2$ . P.P. : pic principal, S. : pic satellite.

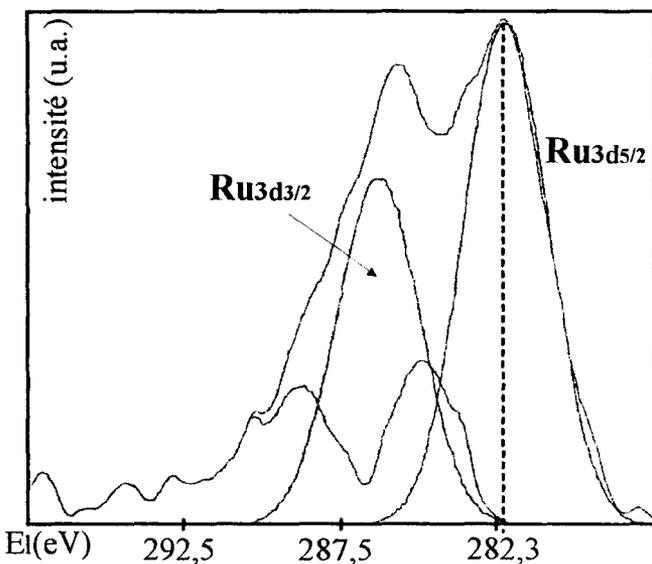


figure III.3 : spectre déconvolué de  $Ru_{3d}$  dans  $1Ru/ZrO_2$  non réduit

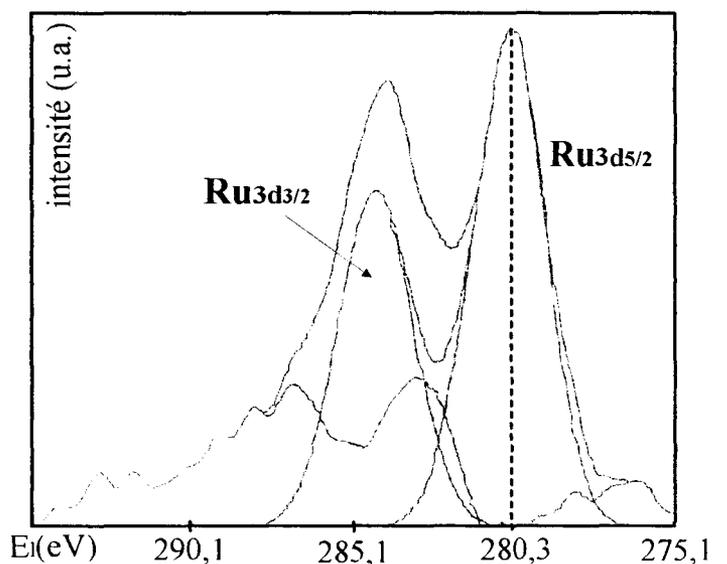


figure III.4 : spectre déconvolué de  $Ru_{3d}$  dans  $1Ru/ZrO_2$  réduit

La figure III.3 montre un pic très large contenant les signaux  $C_{1s}$  et  $Ru_{3d}$ . On détecte également le  $Cl_{2s}$  (277 eV) (pic non représenté). La déconvolution du pic large (figure III.3) montre les deux composantes du ruthénium  $Ru_{3d3/2}$  et  $Ru_{3d5/2}$  (282,3 eV), ainsi que la présence de deux types de carbone  $C_{1s}$  : le premier à 284,6 eV correspond au carbone de contamination, le second à 288,7 eV provenant probablement du carbone lié à l'oxygène dû à l'adsorption du carbone de contamination sur l'oxygène du support. L'énergie de liaison de 282,3 eV pour le  $Ru_{3d5/2}$  est caractéristique de  $Ru^{3+}$  (dans  $RuCl_3$ ) donné dans la littérature à 282 eV [3].

Après réduction, on retrouve les pics du carbone et on observe un glissement de  $Ru_{3d5/2}$  à 280,3 eV (figure III.4) qui dans la littérature est attribué au ruthénium à l'état métal [3,4,5].

#### III.2- 1Ru/TiO<sub>2</sub>

Les signaux de  $Ti_{2p}$  avant et après réduction (figure III.5) sont pratiquement identiques avec une énergie de liaison pour  $Ti_{2p3/2}$  à 459 eV (caractéristique de  $TiO_2$ ) [6,7,8]. On observe uniquement un très faible élargissement du signal  $Ti_{2p3/2}$  qui passe de 1,6 à 1,8 eV. Le support  $TiO_2$  ne se trouve donc pas réduit sous l'effet du traitement réducteur.

Dans l'échantillon non réduit (figure III.6), le ruthénium reste sous forme de  $RuCl_3$  : l'énergie de liaison de  $Ru_{3d5/2}$  égale à 281,7 eV est caractéristique de  $Ru^{3+}$  (dans  $RuCl_3$ ), la présence de chlore est détectée ( $Cl_{2p}$  à 198,6 eV). Après le traitement réducteur, (figure III.7) l'énergie de liaison de  $Ru_{3d5/2}$  diminue (280,2 eV) représentant ainsi le ruthénium à l'état métal.

#### III.3- Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cet échantillon se comporte comme  $Ru/TiO_2$ . En effet, l'énergie de liaison du photopic  $Al_{2p}$  est la même avant et après réduction et est de 74,8 eV avec une largeur à mi-hauteur quasi identique (figure III.8). Ces deux renseignements tendent à prouver que le support n'est pas réduit.

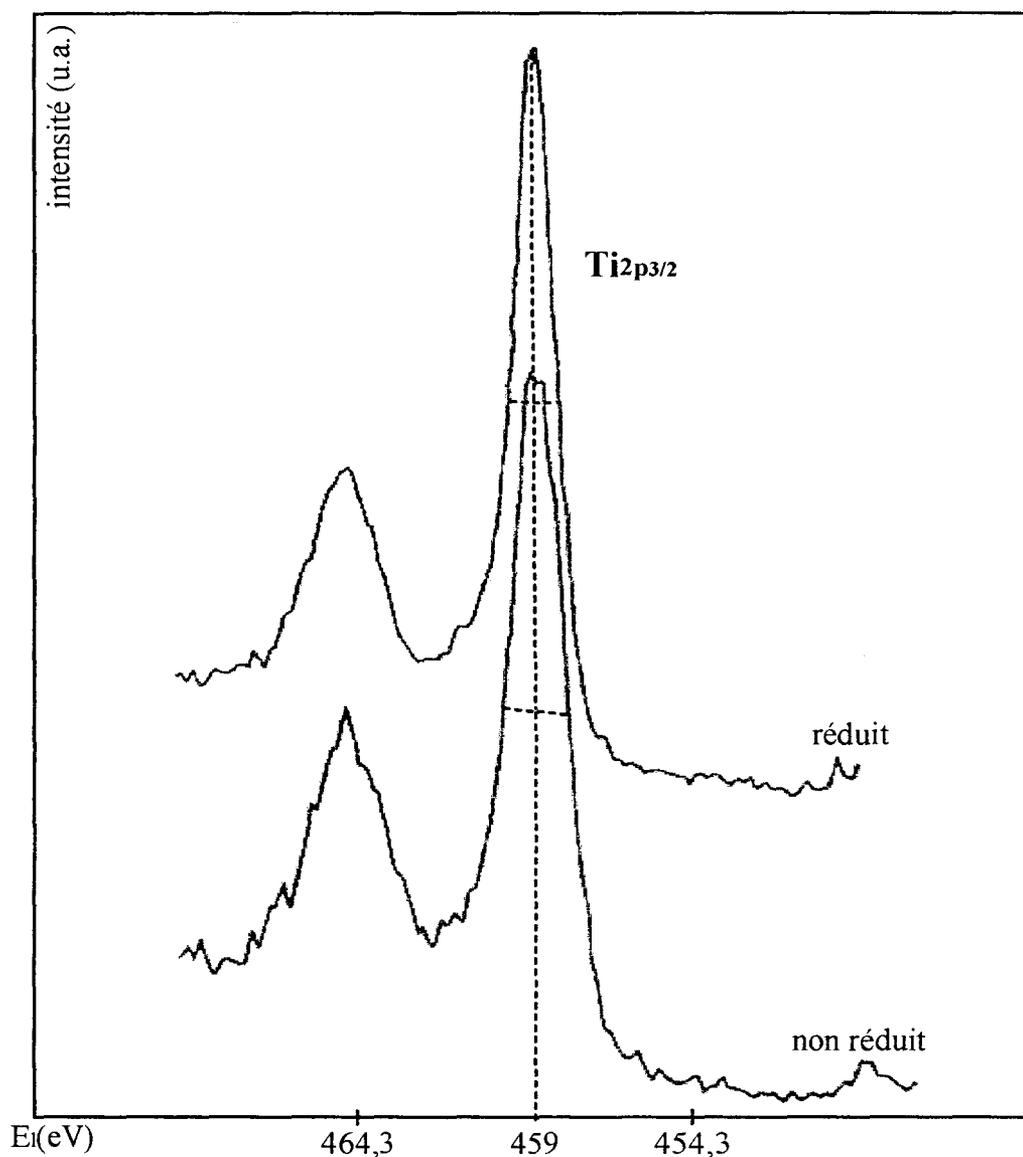


figure III.5 : spectre de Ti<sub>2p</sub> dans 1Ru/TiO<sub>2</sub> réduit et non réduit

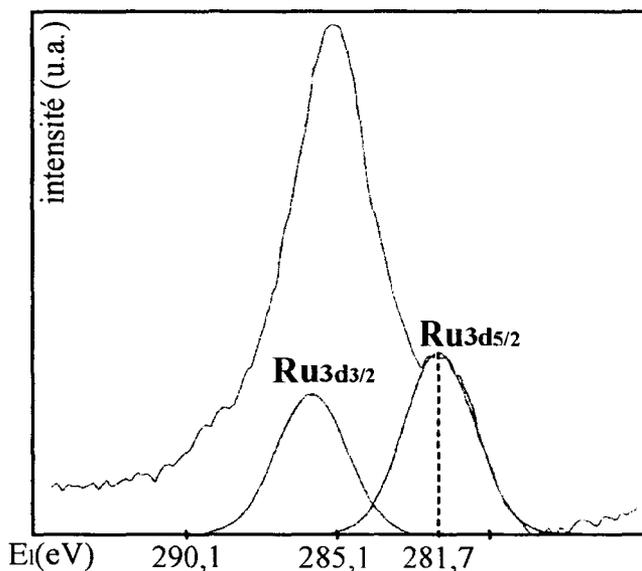


figure III.6 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1Ru/TiO<sub>2</sub> non réduit

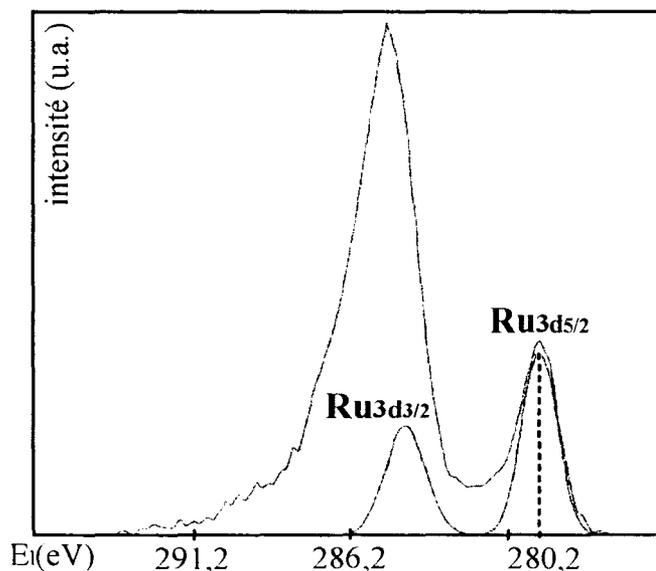


figure III.7 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1Ru/TiO<sub>2</sub> réduit

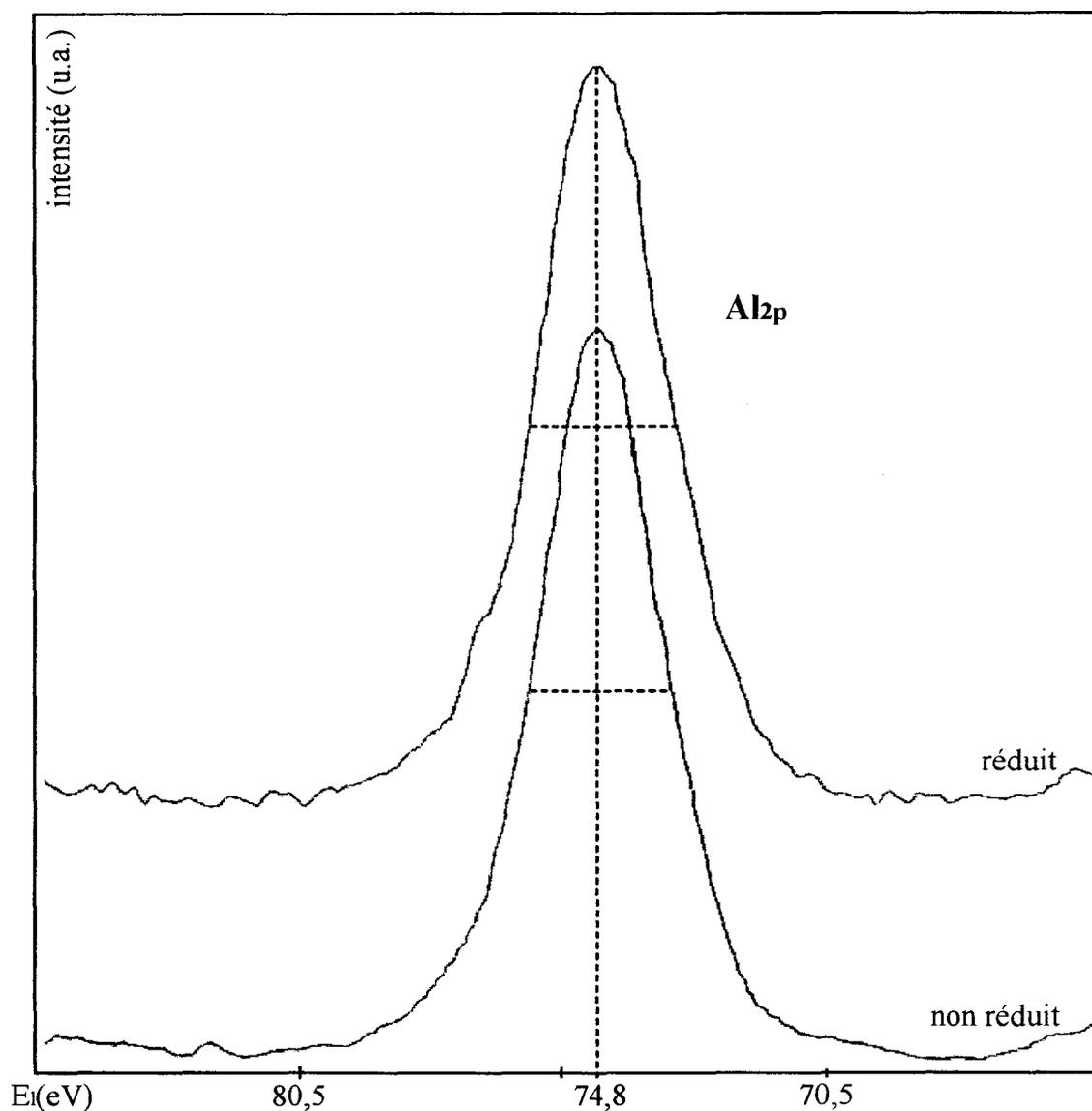


figure III.8 : spectre de Al<sub>2p</sub> dans 1Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit et non réduit

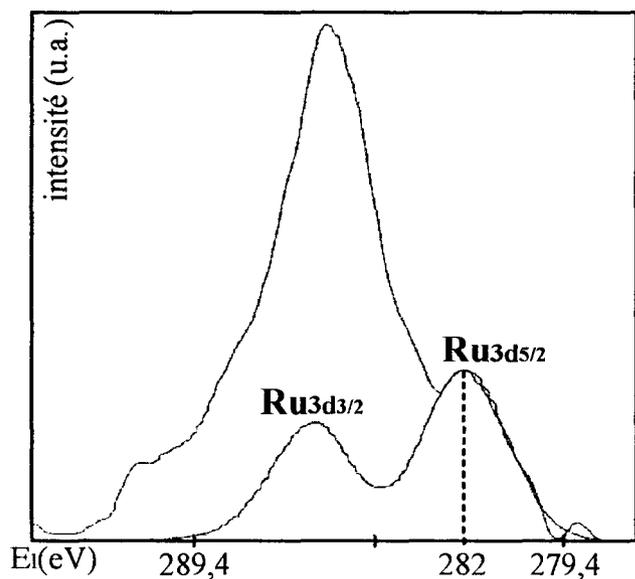


figure III.9 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non réduit

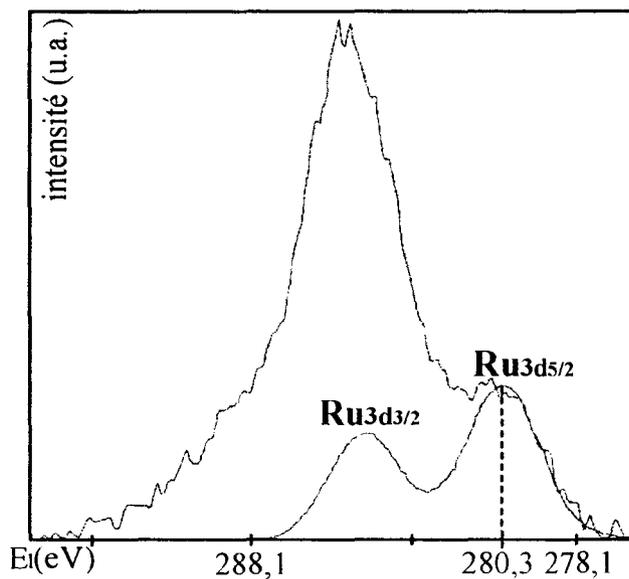


figure III.10 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réduit

Le ruthénium, avec son énergie de liaison à 282 eV (figure III.9) représentative de  $\text{Ru}^{3+}$  dans l'échantillon non réduit est réduit à l'état métal après le traitement réducteur sous  $\text{H}_2$  ( $E_f=280,3$  eV) (figure III.10).

#### III.4 - 1Ru/WO<sub>3</sub> et 1Ru/MoO<sub>3</sub>

Les pics correspondant au  $\text{C}_{1s}$ ,  $\text{Ru}_{3d}$ ,  $\text{W}_{4f}$ ,  $\text{Mo}_{3d}$  pour les deux catalyseurs non réduits et réduits sont visibles figures III.11 à III.16, les valeurs des énergies de liaisons sont données dans le tableau III.3.

Les signaux de  $\text{W}_{4f}$  ( $4f_{7/2}$ ,  $4f_{5/2} + 5p_{3/2}$ ) et  $\text{Mo}_{3d}$  ( $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$ ) des échantillons non réduits sont caractéristiques de  $\text{WO}_3$  [9] et  $\text{MoO}_3$  [10-14] (figures III.11 et III.14). Les signaux  $\text{Ru}_{3d}$  sont très proches de ce que l'on a observé pour l'échantillon non réduit  $\text{Ru/ZrO}_2$  avec des énergies de liaison de  $\text{Ru}_{3d_{5/2}}$  à 282,1 eV pour  $\text{Ru/WO}_3$  et 282,4 eV pour  $\text{Ru/MoO}_3$  caractéristiques de  $\text{Ru}^{3+}$  dans  $\text{RuCl}_3$  (figures III.12 et III.15).

Après réduction, le chlore a totalement disparu et le ruthénium est complètement réduit à l'état métal comme l'indique les énergies de liaison de  $\text{Ru}_{3d_{5/2}}$  à 280.4 eV et 280.2 eV (figures III.13 et III.16).

Pour le signal de  $\text{W}_{4f}$  (figure III.11) on peut observer une modification de la vallée  $\text{W}_{4f_{7/2,5/2}}$  sans modification en énergie de liaison qui résulte d'un faible élargissement des raies, ce qui pourrait indiquer une légère réduction de l'oxyde.

Par contre pour le molybdène (figure III.14), on observe un déplacement en énergie de liaison à 230 eV [11-14] qui correspond à une nette réduction du support en espèces  $\text{Mo}^{4+}$  (dans  $\text{MoO}_2$ ).

L'analyse SPX montre que les supports ne subissent pas le même degré de réduction : les supports zircone, alumine et oxyde de titane ne sont pas réduits ; l'oxyde de tungstène est légèrement réduit ; seul le trioxyde de molybdène est réduit en  $\text{MoO}_2$ .

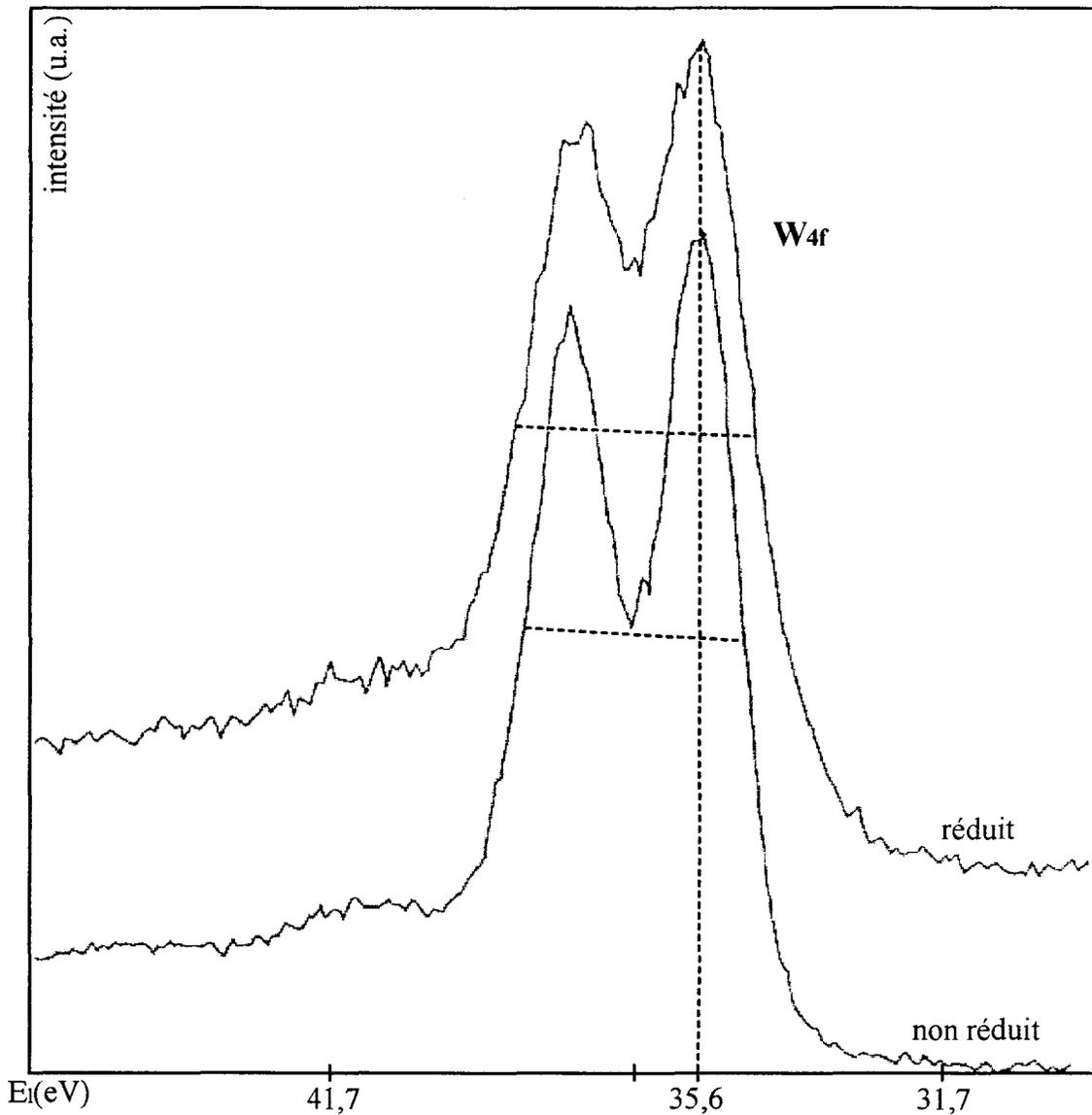


figure III.11 : spectre de W<sub>4f</sub> dans 1Ru/WO<sub>3</sub> réduit et non réduit

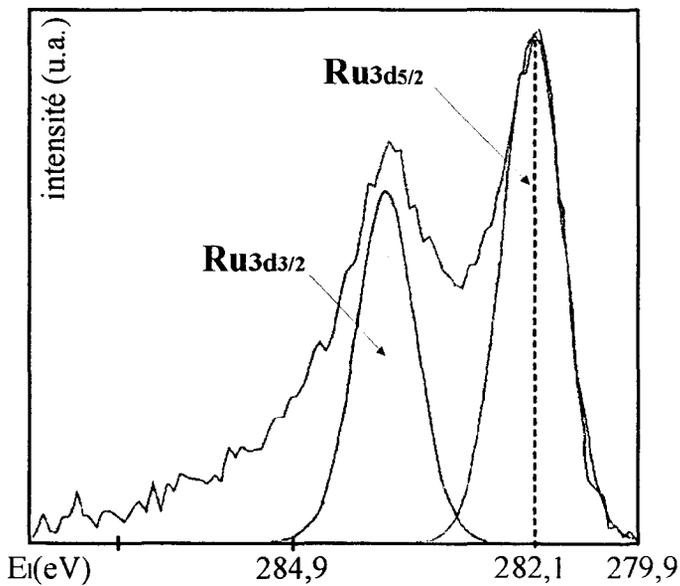


figure III.12 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1/RuWO<sub>3</sub> non réduit

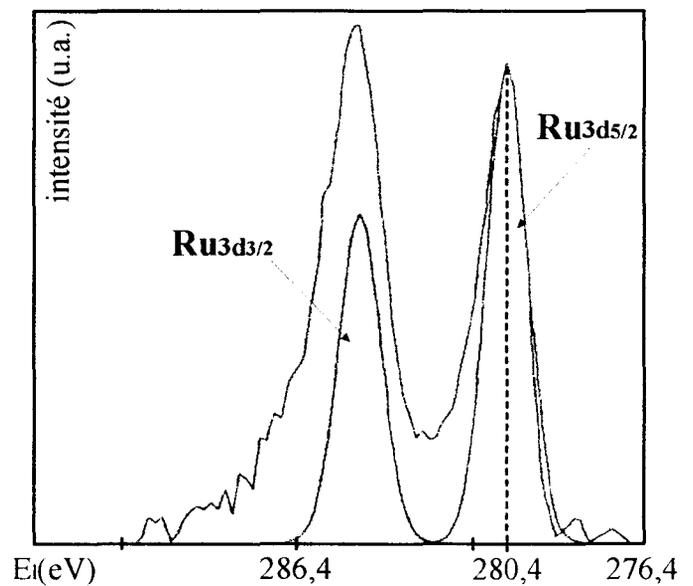


figure III.13 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1/RuWO<sub>3</sub> réduit

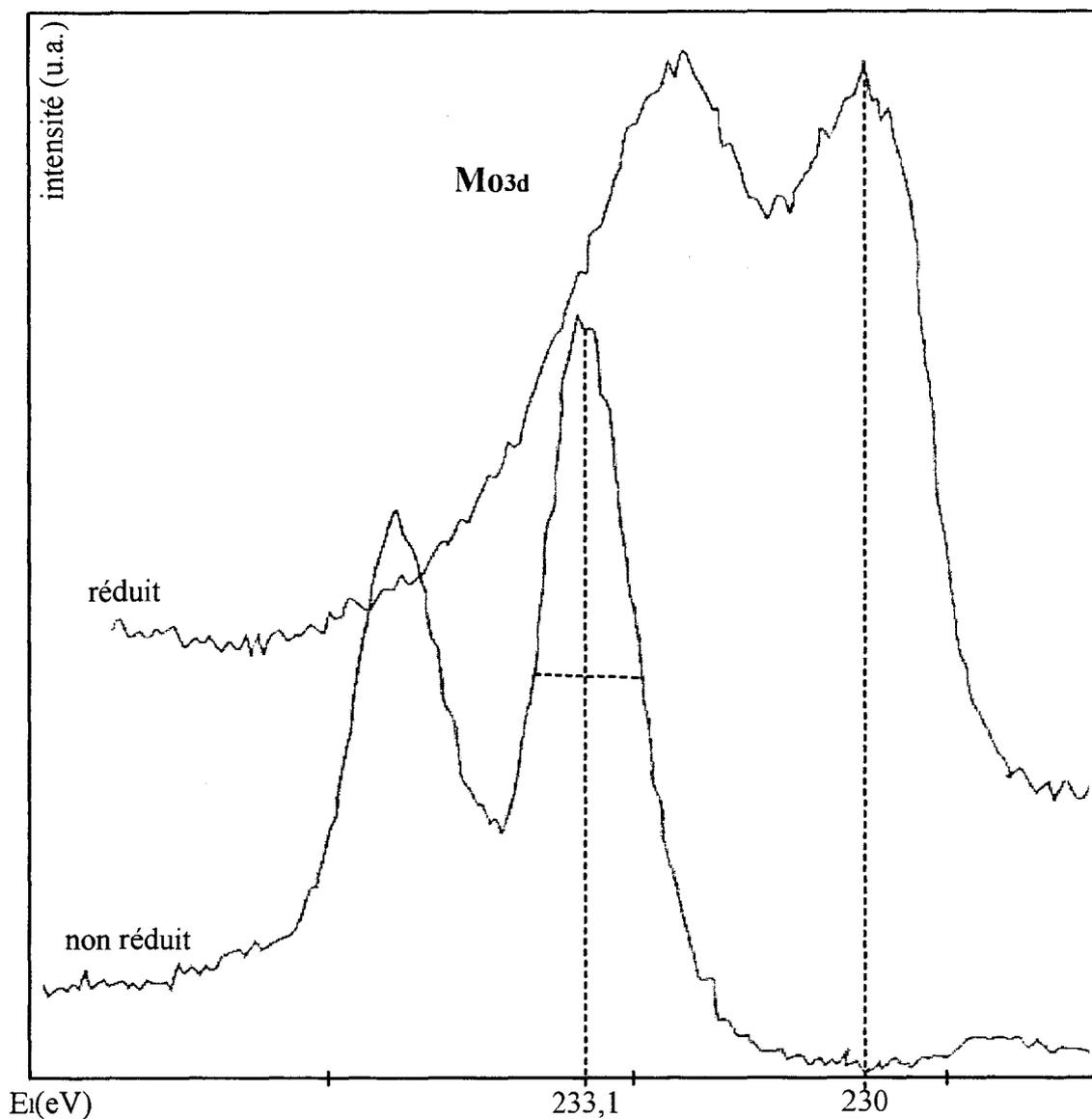


figure III.14 : spectre de Mo<sub>3d</sub> dans 1Ru/MoO<sub>3</sub> réduit et non réduit

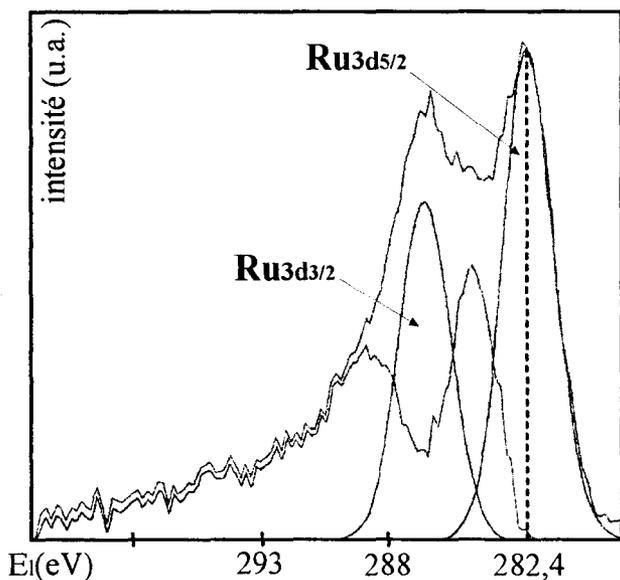


figure III.15 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1Ru/MoO<sub>3</sub> non réduit

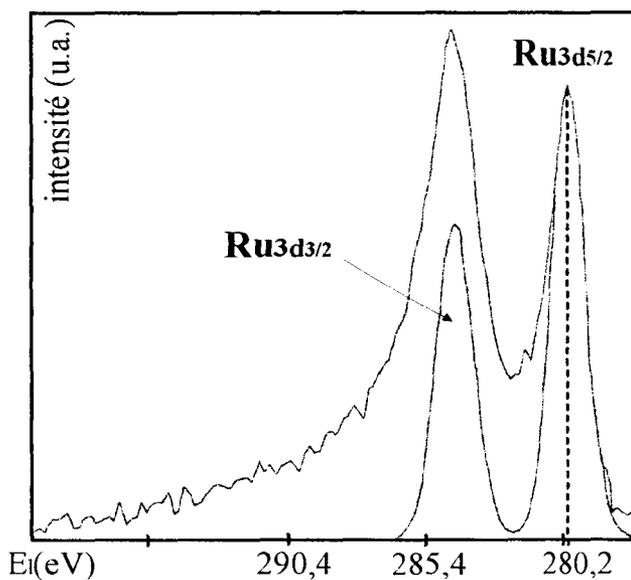


figure III.16 : spectre déconvolué de Ru<sub>3d</sub> dans 1Ru/MoO<sub>3</sub> réduit

### III.5- Analyse quantitative

L'analyse quantitative des solides étudiés n'est pas simple lorsque l'on travaille avec le ruthénium à cause du recouvrement entre les pics du  $C_{1s}$  et  $Ru_{3d}$ . Ce problème est en partie résolu grâce à la simulation informatique, mais il entraîne une incertitude notable sur les mesures d'intensité.

Un deuxième inconvénient résulte de la dissymétrie du signal du ruthénium, le programme ne peut en effet effectuer l'intégration que pour des pics symétriques. L'intégration a donc été réalisée à la main grâce à un planimètre. Le tableau III.4 rassemble les rapports atomiques obtenus.

Tableau III.4 : Rapports atomiques pour les différents éléments :

Catalyseurs		nRu/nMétal	nO/nMétal	nCl/nRu
1Ru/ZrO <sub>2</sub>	*	0,033	2,21	2,45
	**	0,028	2,20	1,46
1Ru/TiO <sub>2</sub>	*	0,030	1,79	2,41
	**	0,019	1,82	Trace
1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	*	0,0055	1,63	5,45
	**	0,0044	1,57	2,24
1Ru/WO <sub>3</sub>	*	0,176	3,50	2,90
	**	0,081	3,22	-
1Ru/MoO <sub>3</sub>	*	0,074	3,41	2,20
	**	0,080	2,07	-

\* échantillon non réduit    \*\* échantillon réduit

Métal = élément métal dans le support.

On peut classer les catalyseurs avant réduction en fonction de leur rapport  $n_{Ru}/n_{Me}$  :  
 $1Ru/WO_3 > 1Ru/MoO_3 > 1Ru/ZrO_2 > 1Ru/TiO_2 > 1Ru/Al_2O_3$ .

Une relation directe doit exister entre l'aire spécifique du support et le rapport  $n_{Ru}/n_{Me}$ .

Le rapport  $n_{Ru}/n_{Me}$  diminue après réduction (sauf dans le cas de  $1Ru/MoO_3$ ), cela peut s'expliquer par une agglomération des espèces ruthénium à la surface du catalyseur.

La diminution la plus importante du rapport  $n_{Ru}/n_{Me}$  est observée pour le catalyseur 1Ru/WO<sub>3</sub> (qui décroît de moitié). Un recouvrement possible des espèces ruthénium par le sodium (provenant de la préparation du support oxyde de tungstène) pourrait expliquer cette valeur. Il est possible également que l'effet fondant du sodium favorise le frittage du ruthénium.

Dans le cas de 1Ru/MoO<sub>3</sub> le rapport n'a pas évolué, ce qui pourrait traduire une interaction forte entre le ruthénium et le support.

Les rapports  $n_O/n_{Me}$  pour les trois premiers catalyseurs n'ont pas varié après le traitement réducteur, ce qui semble prouver que les supports ne sont pas réduits.

Par contre, on voit bien une perte d'oxygène en surface sur les échantillons supportés sur oxyde de tungstène et de molybdène. La perte est plus importante dans le cas de MoO<sub>3</sub>.

L'analyse quantitative vient donc renforcer les résultats de l'analyse qualitative, à savoir que seuls les oxydes de tungstène et de molybdène sont partiellement réduits après traitement sous hydrogène à 350°C. Le support le plus réduit étant MoO<sub>3</sub>.

Il a été observé que les supports ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conservaient plus de la moitié de la teneur en chlore après le processus de réduction tandis qu'il n'en était rien sur MoO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>. L'interaction entre le chlore et les supports MoO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub> est donc faible. TiO<sub>2</sub> occupe une position intermédiaire.

#### **IV- THERMOGRAVIMETRIE**

Il s'agit ici de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température de réduction afin de connaître le degré de réduction du support. L'étude thermogravimétrique nécessite la mise en œuvre d'une thermobalance SARTORIUS.

Tous les traitements ont été effectués dans les mêmes conditions :

- une montée en température de 150°C/h,
- un maintien à 350°C pendant 3 heures.

La montée linéaire de la température des fours est assurée par un régulateur type STATICOR. Le système est placé sous un flux gazeux de dihydrogène avec un débit de 3 l/h.

Deux traitements ont été appliqués à nos échantillons :

a- une réduction directe sous dihydrogène,

b- un traitement se déroulant en trois étapes successives : tout d'abord un séchage sous hélium suivi d'un refroidissement à température ambiante sous ce même gaz, puis une réduction sous dihydrogène.

Ces traitements ont été appliqués à l'ensemble de nos catalyseurs. Dans le cas des catalyseurs sur trioxyde de molybdène nous avons effectué une réduction sous dihydrogène jusque 500°C.

Le fonctionnement de la thermobalance a été expliqué au III du Chapitre I- Partie 2.

#### IV.1 - Etude du précurseur

Le tableau III.5 présente les résultats obtenus lors du suivi de la réduction des deux précurseurs trichlorure de ruthénium et acétate de ruthénium.

Tableau III.5 : Perte de masse en fonction du précurseur.

Echantillons	Perte de masse après réduction directe (%)	perte de masse après séchage (%)	perte de masse après réduction (%)	perte de masse totale (%)
RuCl <sub>3</sub>	63,0	19,5	42,5	62,0
Ru(Ac)	45,0	43,0	2,0	45,0

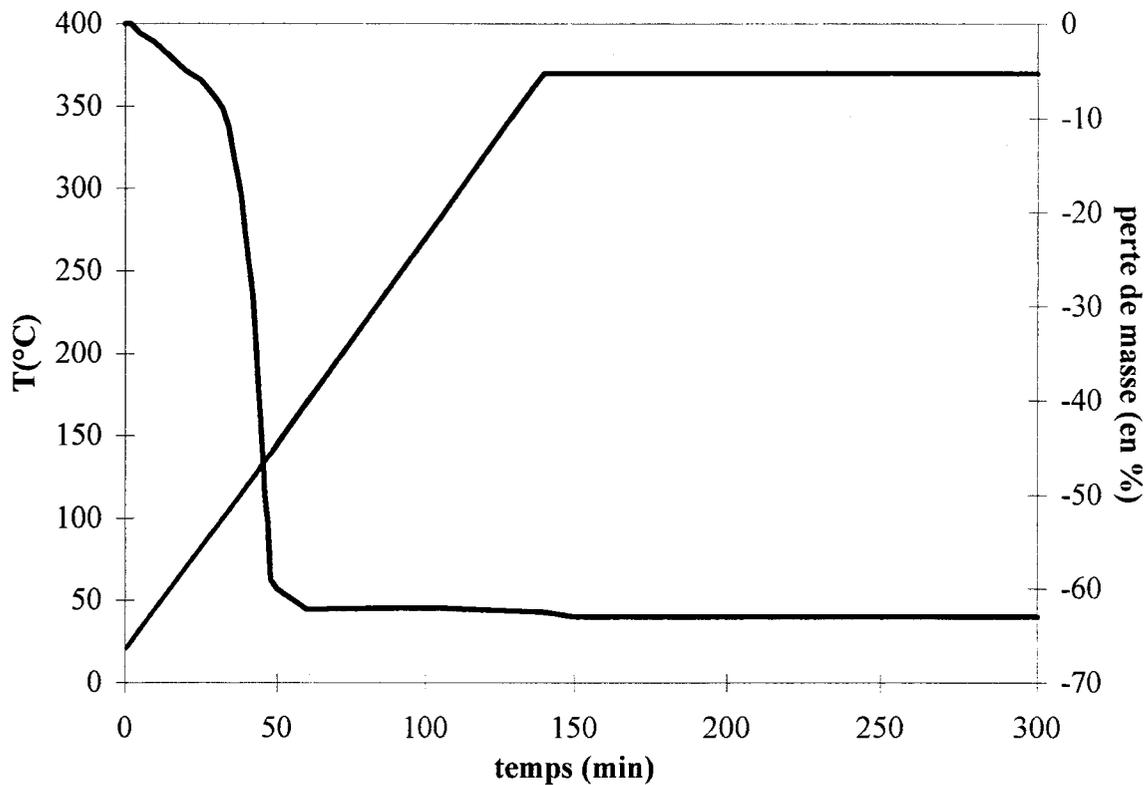
Ru(Ac) : acétate de ruthénium

Les résultats de perte de masse totale sont sensiblement les mêmes en réduction directe et en réduction consécutive au séchage.

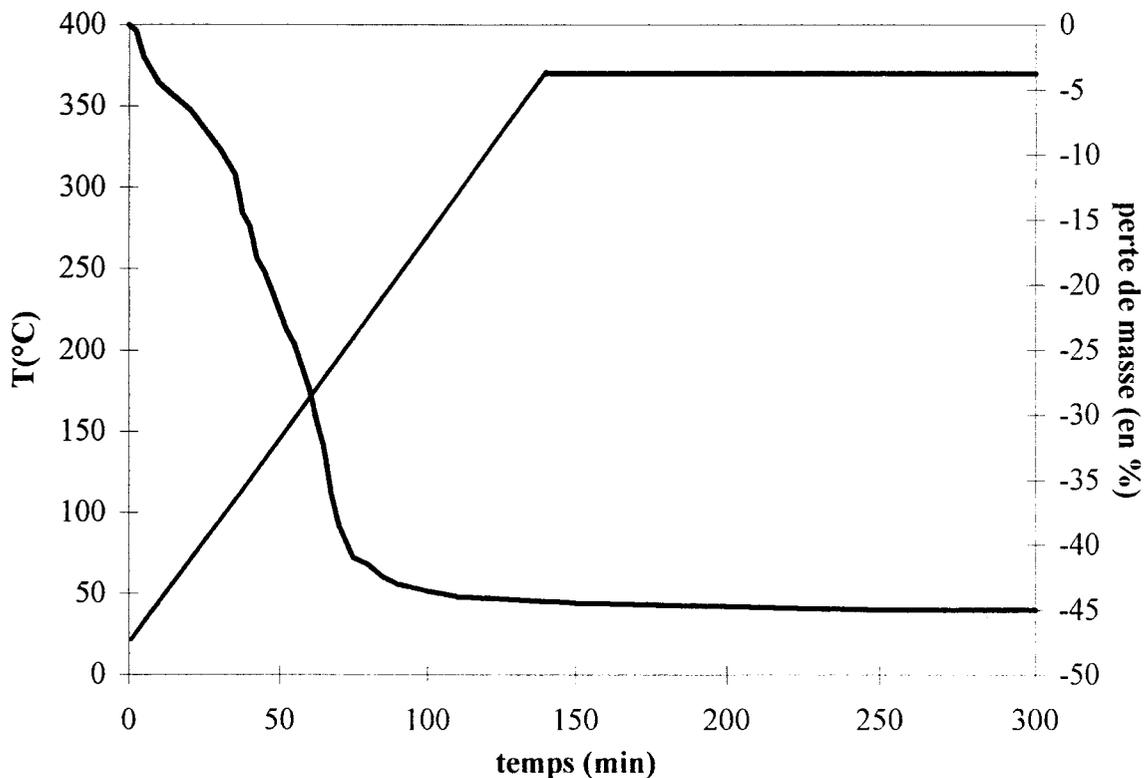
La décomposition complète du chlorure de ruthénium III (à 38% en Ru) sous flux de dihydrogène devrait conduire à une perte de masse de 62 % en théorie. Les résultats expérimentaux des deux traitements sont en accord avec cette hypothèse.

La réduction du chlorure de ruthénium III en ruthénium métal se produit entre 100 et 140 °C (figure III.17).

**Figure III.17 : Thermoréduction du trichlorure de ruthénium**



**Figure III.18 : Thermoréduction de l'acétate de ruthénium**



Par contre, l'acétate de ruthénium (à 25 % en poids de ruthénium) n'est pas entièrement décomposé après réduction puisqu'on a obtenu une perte de masse de 45 % (figure III.18) alors qu'on s'attendait à avoir 75 %.

#### IV.2- Influence du support

Suite au suivi par thermogravimétrie de la réduction sous dihydrogène des différents catalyseurs, on a pu remarquer que les pertes de masse obtenues étaient importantes et bien supérieures à la perte de masse de 1% correspondant à la réduction seule du ruthénium en ruthénium métal (tableau III.6).

Afin d'essayer de mieux comprendre les pertes de masse, nous avons procédé à une double étude thermogravimétrique : une réduction directe (laquelle a été décrite auparavant) et une réduction consécutive au séchage à 350°C sous hélium (afin d'éliminer toute trace d'eau). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.6 ci-après.

Tableau III.6 : Perte de masse des échantillons.

Catalyseurs	Perte de masse après réduction directe (%)	perte de masse après séchage (%)	perte de masse après réduction (%)	Perte de masse totale (%)
1Ru/ZrO <sub>2</sub>	5,4	4,7	1,4	6,1
1Ru/MoO <sub>3</sub>	16,8	4,1	13,0	17,1
1Ru/WO <sub>3</sub>	9,5	4,8	3,9	8,7
1Ru/TiO <sub>2</sub>	5,2	4,2	1,2	5,4
1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,8	7,5	0,6	8,1
1Ru(Ac)/ZrO <sub>2</sub>	6,7	6,5	0,9	7,4

Ru(Ac) : acétate de ruthénium

Comme nous l'avons déjà montré précédemment, la perte de masse après réduction directe est du même ordre de grandeur que celle obtenue à partir de l'expérience de réduction consécutive au séchage.

La perte de masse après séchage sous hélium correspond à l'élimination de l'eau de préparation et de constitution. Celle-ci est plus importante dans le cas de  $1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  car contrairement aux autres supports, l'alumine Dégussa est hydratée.

La réduction complète du ruthénium dans  $\text{RuCl}_3$  en ruthénium métal correspond à une perte de masse de 1% (pour une teneur en Ru dans le catalyseur de 1%).

En regardant les résultats de perte de masse après réduction qui suit le séchage sous hélium, il convient de différencier deux cas :

- si la perte de masse ( avant dernière colonne du tableau III.6) est de l'ordre de 1%. La perte de masse par réduction après séchage est attribuée à la réduction complète du ruthénium en ruthénium métal. Le support n'est pas réduit, c'est le cas des catalyseurs  $1\text{Ru}/\text{ZrO}_2$ ,  $1\text{Ru}/\text{TiO}_2$  et  $1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cependant dans le cas de l'échantillon sur alumine, la perte de masse est inférieure à 1% (0,6%). On serait donc tenté de dire que le ruthénium n'est pas complètement réduit, mais il n'en est rien, en effet, d'après l'analyse chimique on a seulement 0,7% de ruthénium dans le catalyseur  $1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  correspondant ainsi à une perte de masse de 0,7% pour réduire complètement le ruthénium. De plus, d'après l'analyse SPX le ruthénium était réduit à l'état métal.

- si la perte de masse est supérieure à 1%, non seulement on observe une réduction complète du ruthénium en ruthénium métal et de plus le support est partiellement réduit comme pour les catalyseurs sur oxyde de molybdène et de tungstène.

Pour résumer, le ruthénium dans  $\text{RuCl}_3$  est réduit en ruthénium métal. Les supports  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne sont pas réduits.  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$  sont partiellement réduits,  $\text{MoO}_3$  l'étant le plus (d'après les pertes de masse,  $\text{MoO}_3$  est réduit en  $\text{MoO}_{1,9}$  tandis que  $\text{WO}_3$  est réduit  $\text{WO}_{2,66}$ ).

En ce qui concerne  $1\text{Ru}(\text{Ac})/\text{ZrO}_2$ , les valeurs obtenues sont plus faibles que celles attendues, sans doute à cause de la décomposition partielle de l'acétate. Le support  $\text{ZrO}_2$  n'est pas non plus réduit.

### IV.3- Suivi par thermogravimétrie de la réduction des échantillons supportés sur trioxyde de molybdène

Les résultats précédents ayant mis en évidence une réduction plus importante de MoO<sub>3</sub> lors du traitement des catalyseurs par H<sub>2</sub>, il nous a semblé intéressant de préciser ce phénomène. Nous avons donc suivi la réduction des solides suivants :

- MoO<sub>3</sub> préparé au laboratoire,
- 1Ru / MoO<sub>3</sub> préparé au laboratoire,
- MoO<sub>3comm</sub> (de chez FLUKA),
- 1Ru / MoO<sub>3comm</sub>,
- 2Ru / MoO<sub>3comm</sub>.

La formule des sous-oxydes obtenus est calculée de la façon suivante :

On suppose que la formule de l'oxyde de molybdène est au départ MoO<sub>3</sub>.

MoO<sub>3</sub> se réduit donc en MoO<sub>3-x</sub> avec x obtenu de la façon suivante :

$$x = \left[ \frac{M_{\text{Mo}} + 3 \cdot M_{\text{O}}}{M_{\text{O}}} \right] \cdot \frac{\% \text{ perte de masse}}{100}$$

Avec M<sub>Mo</sub> : masse molaire du molybdène (=95,94 g.mol<sup>-1</sup>),

M<sub>O</sub> : masse molaire de l'oxygène (=16 g.mol<sup>-1</sup>).

#### IV.3.a- Thermogrammes relatifs au support MoO<sub>3</sub>

On distingue trois parties dans les courbes de thermogravimétrie (figures III.19 et III.20) :

- un palier sans perte de masse, jusque 375°C pour MoO<sub>3</sub> préparé et 420°C pour MoO<sub>3</sub> commercial,
- une perte de masse d'une dizaine de pourcent jusque 500°C,
- une décroissance continue lors de l'isotherme de 3 heures à 500°C.

Figure III.19 : Thermogravimétrie de MoO<sub>3</sub> commercial

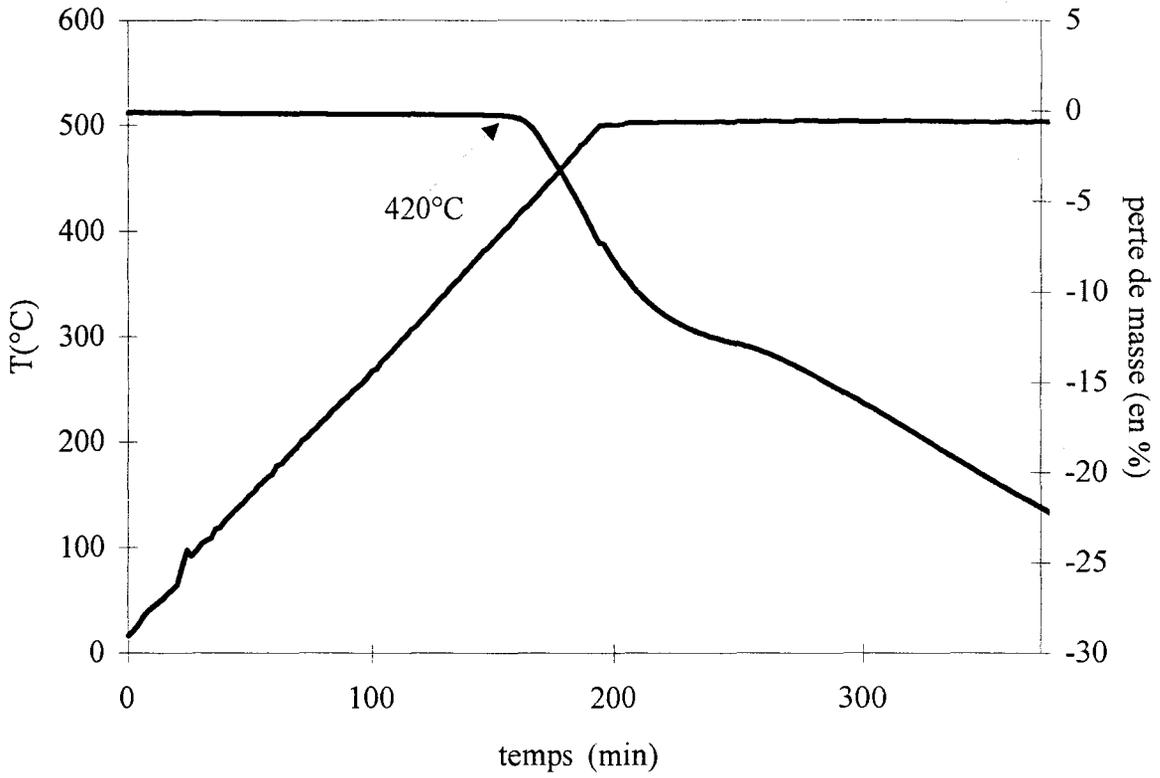
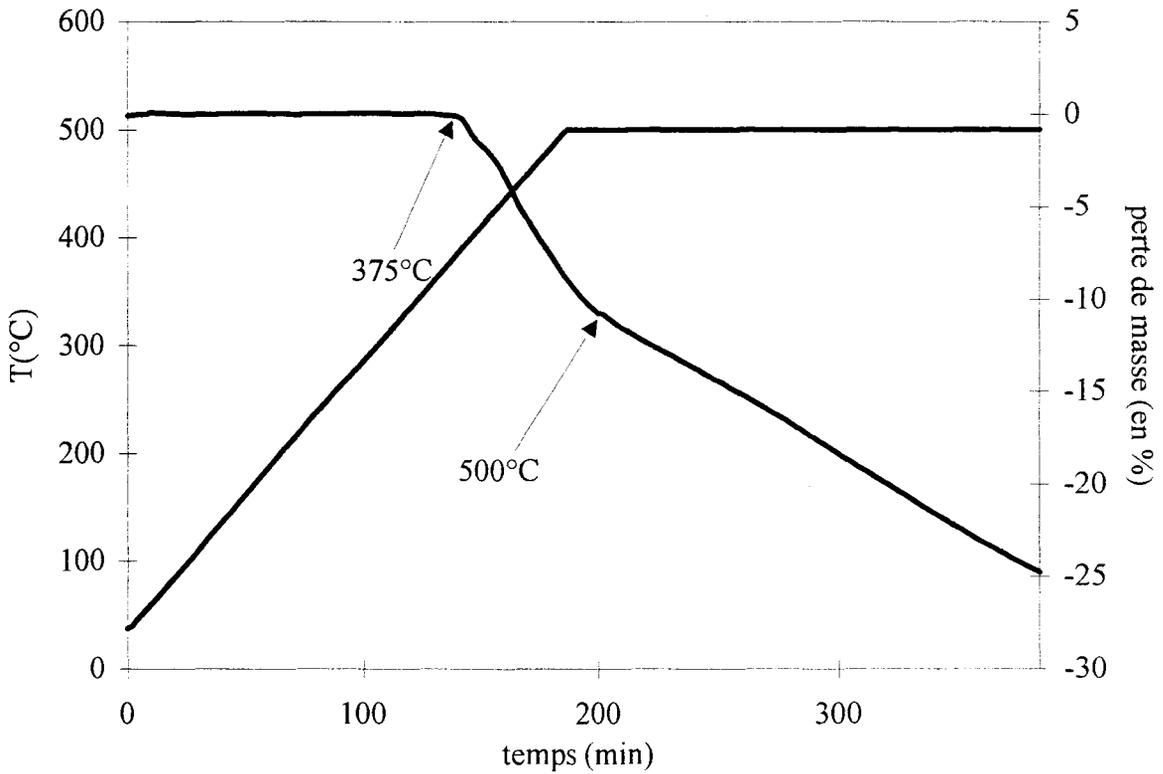


Figure III.20 : Thermogravimétrie de MoO<sub>3</sub>



Pour l'échantillon  $\text{MoO}_{3\text{comm}}$ , on peut observer un léger épaulement (au début de la décroissance sous l'isotherme à  $500^\circ\text{C}$ ) correspondant à la formation du sous-oxyde de stoechiométrie globale  $\text{MoO}_{1,5}$ .

#### IV.3.b- Description des thermogrammes relatifs aux solides Ru/MoO<sub>3</sub>

Les courbes de thermoréduction (figures III.21 et III.22) comportent quatre parties différentes :

- une très légère perte de masse entre  $25^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ ,
- une croissance mettant en évidence une faible prise de masse (inférieure à 0,5 %),
- une perte de masse brutale d'environ 6% sur à peu près 15 minutes,
- une décroissance plus lente jusqu'au début de l'isotherme à  $500^\circ\text{C}$ , suivie d'une dernière perte de masse plus faible de l'ordre de 3 à 5% pendant les 3 heures à  $500^\circ\text{C}$ .

Dans le tableau III.7 (page 78) sont reportées les stœchiométries de l'oxyde de molybdène pour les différents échantillons en fonction de la durée et de la température de réduction.

Sur les échantillons à base de ruthénium, la faible perte de masse observée dès le début de la réduction est attribuée à l'évaporation du solvant eau provenant de la préparation de l'échantillon et en partie de l'eau de constitution.

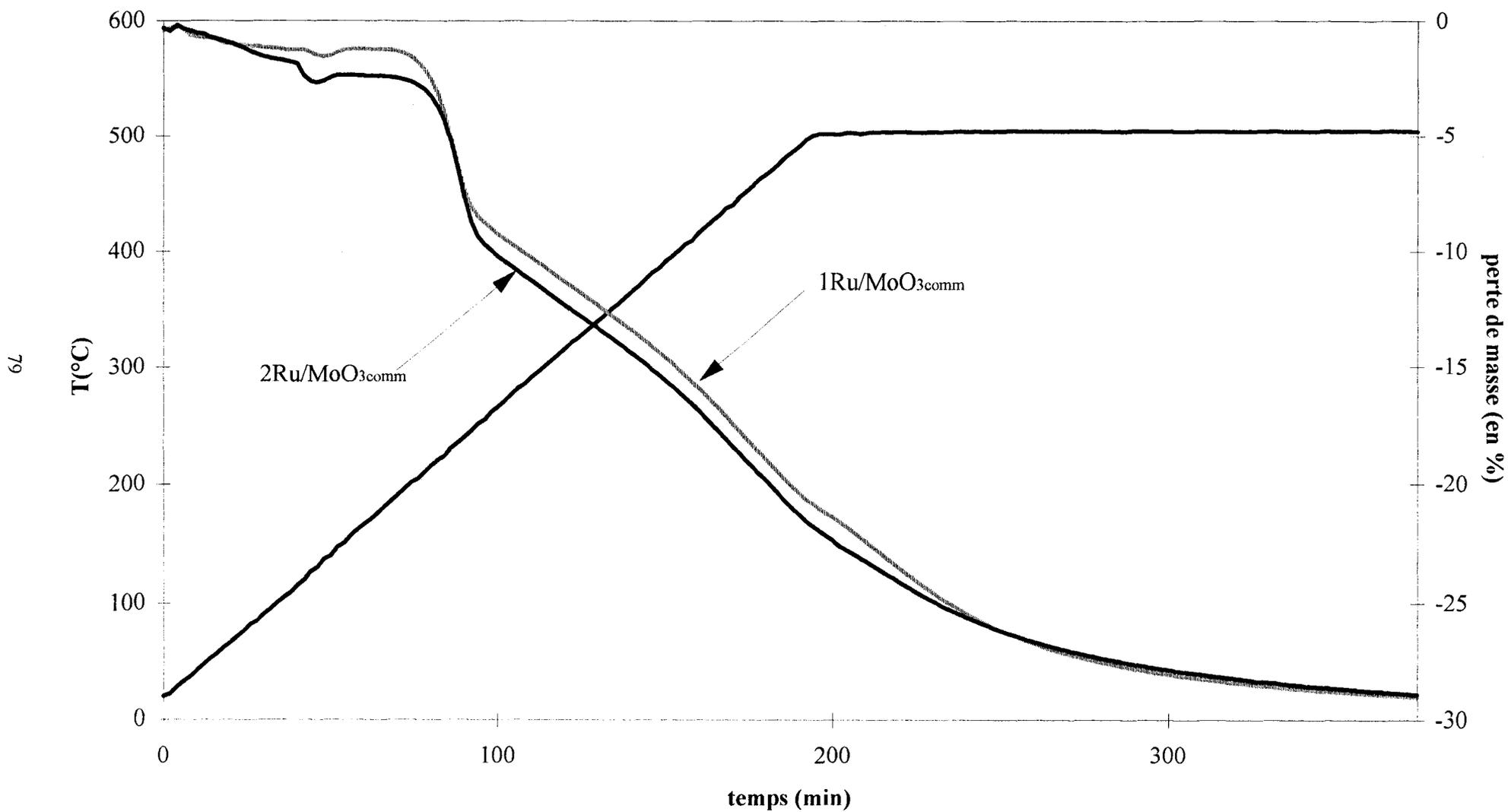
La prise de masse à basse température ( $T < 200^\circ\text{C}$ ) relevée pour tous les solides à base de ruthénium est due à la formation de bronze de molybdène et d'hydrogène de formule  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  [ 15, 16]. Ils sont identifiables également par diffraction des rayons X [17] (V, page 85). La stœchiométrie des différents bronzes et les gains en masse sont notés dans le tableau III.8 page 81.

Nous avons supposé que la stœchiométrie de l'oxyde était  $\text{MoO}_3$  avant la formation du bronze.

Tableau III.7 : Pertes de masse et stœchiométrie des oxydes d'après les résultats de thermogravimétrie

Solide	Température (°C)		Perte de masse en %		Formule de l'oxyde	
	<i>Temps (min)</i>		commercial	préparé	commercial	Préparé
	commercial	Préparé				
MoO <sub>3</sub>	420-500	375-500	9,5	11	MoO <sub>2,14</sub>	MoO <sub>2,01</sub>
	160-215	138-198				
	500	500	13,25	14	MoO <sub>0,95</sub>	MoO <sub>0,75</sub>
	215-370	198-370				
1% Ru/MoO <sub>3</sub>	210-250	168-235	6	6	MoO <sub>2,46</sub>	MoO <sub>2,46</sub>
	80-95	58-85				
	250-500	235-500	18	14,5	MoO <sub>0,84</sub>	MoO <sub>1,16</sub>
	95-250	85-200				
	500	500	3	4,8	MoO <sub>0,57</sub>	MoO <sub>0,72</sub>
	250-370	200-370				
2% Ru/MoO <sub>3</sub>	220-260	225-270	7	6,6	MoO <sub>2,37</sub>	MoO <sub>2,40</sub>
	80-95	80-96				
	260-500	270-500	14	12,1	MoO <sub>1,11</sub>	MoO <sub>1,32</sub>
	95-210	96-200				
	500	500	5,5	3	MoO <sub>0,61</sub>	MoO <sub>0,96</sub>
	210-370	200-370				

Pour déterminer la stœchiométrie de l'oxyde, on a supposé au départ qu'on avait trois oxygène pour un molybdène.

Figure III.21 : Thermogravimétrie de 1Ru/MoO<sub>3comm</sub> et 2Ru/MoO<sub>3comm</sub>

**Figure III.22 : Thermogravimétrie de 1Ru/MoO<sub>3</sub> et 2Ru/MoO<sub>3</sub>**

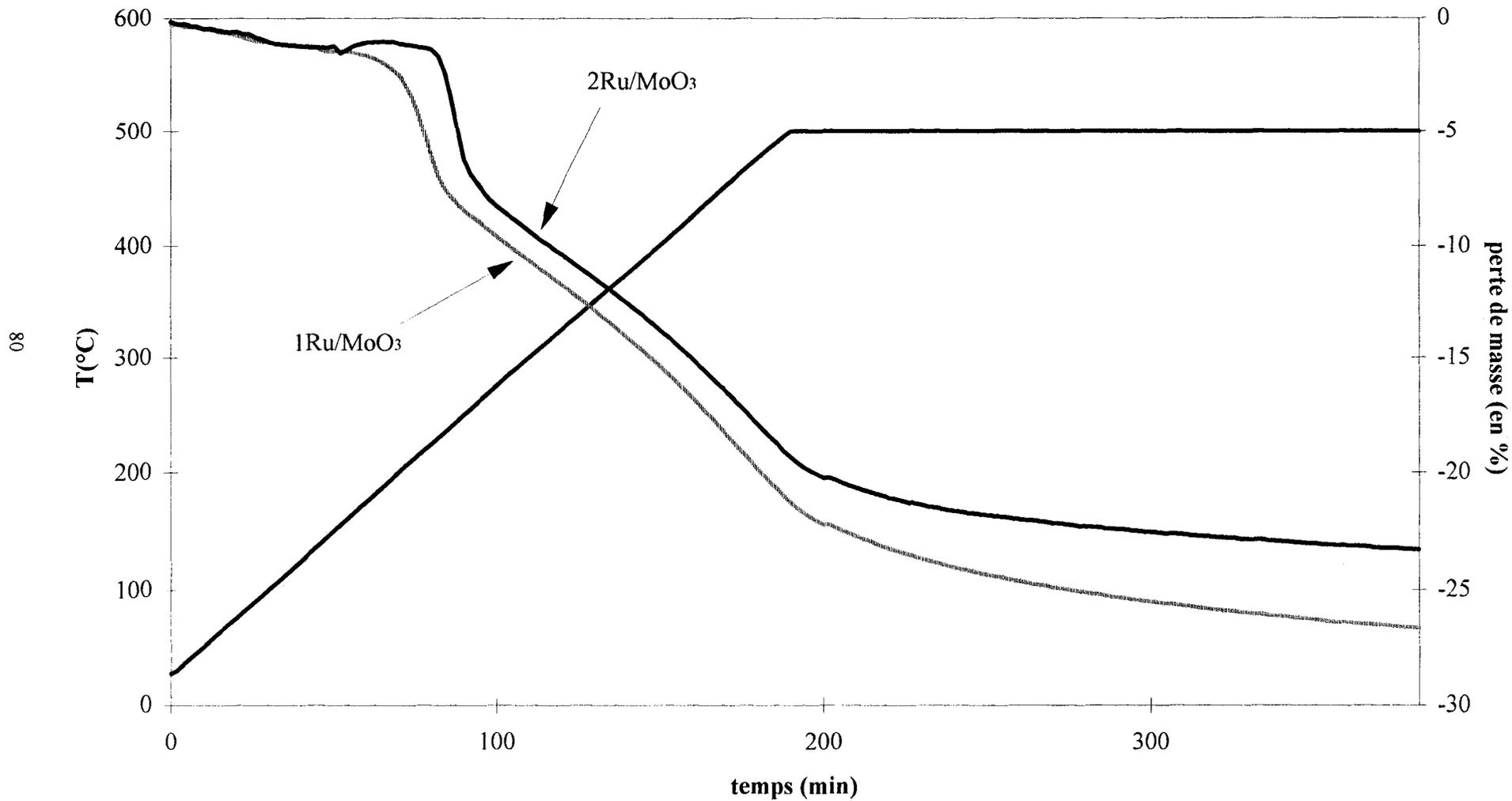


Tableau III.8 : composition des bronzes de molybdène et d'hydrogène

Solide	Gain en masse (%)		Formule du bronze $H_xMoO_3$	
	Températures (°C)			
	Commercial	préparé	commercial	Préparé
1% Ru/MoO <sub>3</sub>	0,3 <i>143-205</i>	0,1 <i>138-168</i>	H <sub>0,43</sub> MoO <sub>3</sub>	H <sub>0,14</sub> MoO <sub>3</sub>
2% Ru/MoO <sub>3</sub>	0,4 <i>129-202</i>	0,4 <i>155-225</i>	H <sub>0,58</sub> MoO <sub>3</sub>	H <sub>0,55</sub> MoO <sub>3</sub>

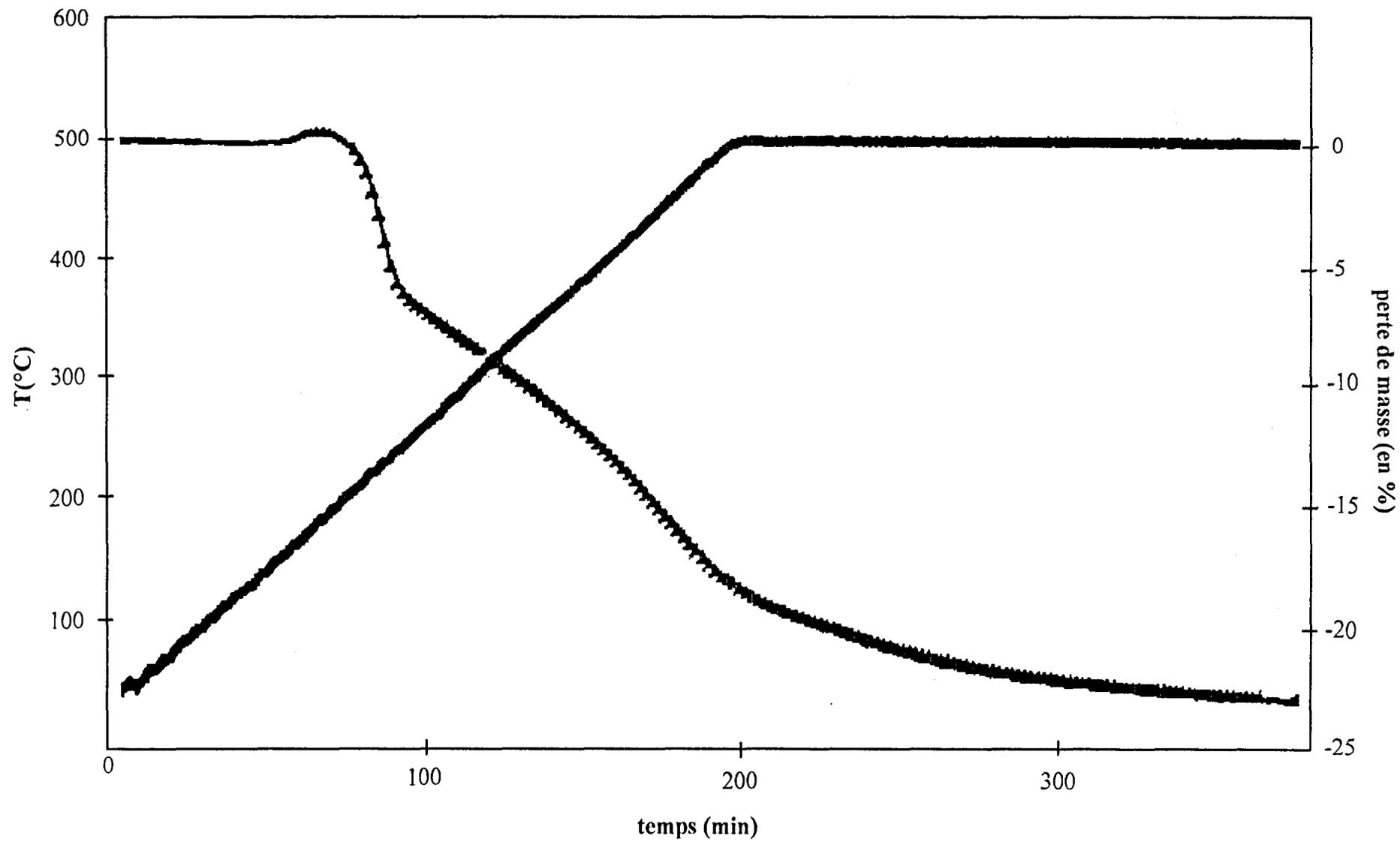
Bien que la température de début de réduction de RuCl<sub>3</sub> en Ru métal n'ait pu être mise en évidence sur ces échantillons, il est probable que celle-ci ait lieu aux environs de 100°C. La prise de masse liée à la formation des bronzes a permis d'évaluer cette température. En effet, pour permettre la formation de bronze à basse température, il est nécessaire que H<sub>2</sub> se dissocie, ce qui ne peut avoir lieu qu'en présence de métal (ici le ruthénium) qui joue le rôle de porte d'entrée de l'hydrogène, celui-ci, après dissociation migrant par spill-over vers le support pour donner lieu à la formation du bronze.

Il a été observé ensuite une perte de masse brutale de l'ordre de 6-7 %, celle-ci est commune aux solides sur ruthénium.

Afin d'expliquer l'origine de cette perte de masse nous avons procédé comme dans la première partie à une étude avec séchage sous hélium mais cette fois jusque 500°C. Cette dernière a également mis en évidence la perte brutale de masse d'environ 6% (figure III.23) ; celle-ci n'est donc pas imputable à l'élimination de l'eau de préparation et de constitution. De plus, on a supposé que le ruthénium était réduit à l'état métal avant la formation du bronze de molybdène.

On peut dans ces conditions, proposer une explication à la perte brutale de poids observée à partir d'environ 170°C seulement pour Ru/MoO<sub>3</sub>. Ceci est probablement relié à la décomposition rapide du bronze de molybdène et au début de la réduction du support MoO<sub>3</sub>.

Enfin, la décroissance plus lente est associée à la réduction des oxydes et sous oxydes de molybdène. Les formules des sous oxydes obtenus sont rassemblées dans le tableau III.7.

Figure III.23 : Thermogravimétrie de 2Ru/MoO<sub>3comm</sub> après séchage sous hélium

Les pertes de masse totales sur les catalyseurs Ru/MoO<sub>3</sub> après réduction consécutive au séchage sous hélium étant de l'ordre de 20 à 30% (tableau III.9) mettent en évidence une importante réduction du support MoO<sub>3</sub>.

Tableau III.9 : Perte de masse en fonction du mode de réduction sur les échantillons supportés sur support commercial.

Solide	Perte de masse (%)		Perte de masse totale (%)	
	Réduction directe	Séchage	Réduction après Séchage	
1% Ru/MoO <sub>3</sub>	27,5	2	27,3	
2% Ru/MoO <sub>3</sub>	26,5	3	22,8	

Des résultats du même ordre de grandeur ont été obtenus avec les catalyseurs sur support préparé.

#### IV.3.c- Rôle du ruthénium et du support

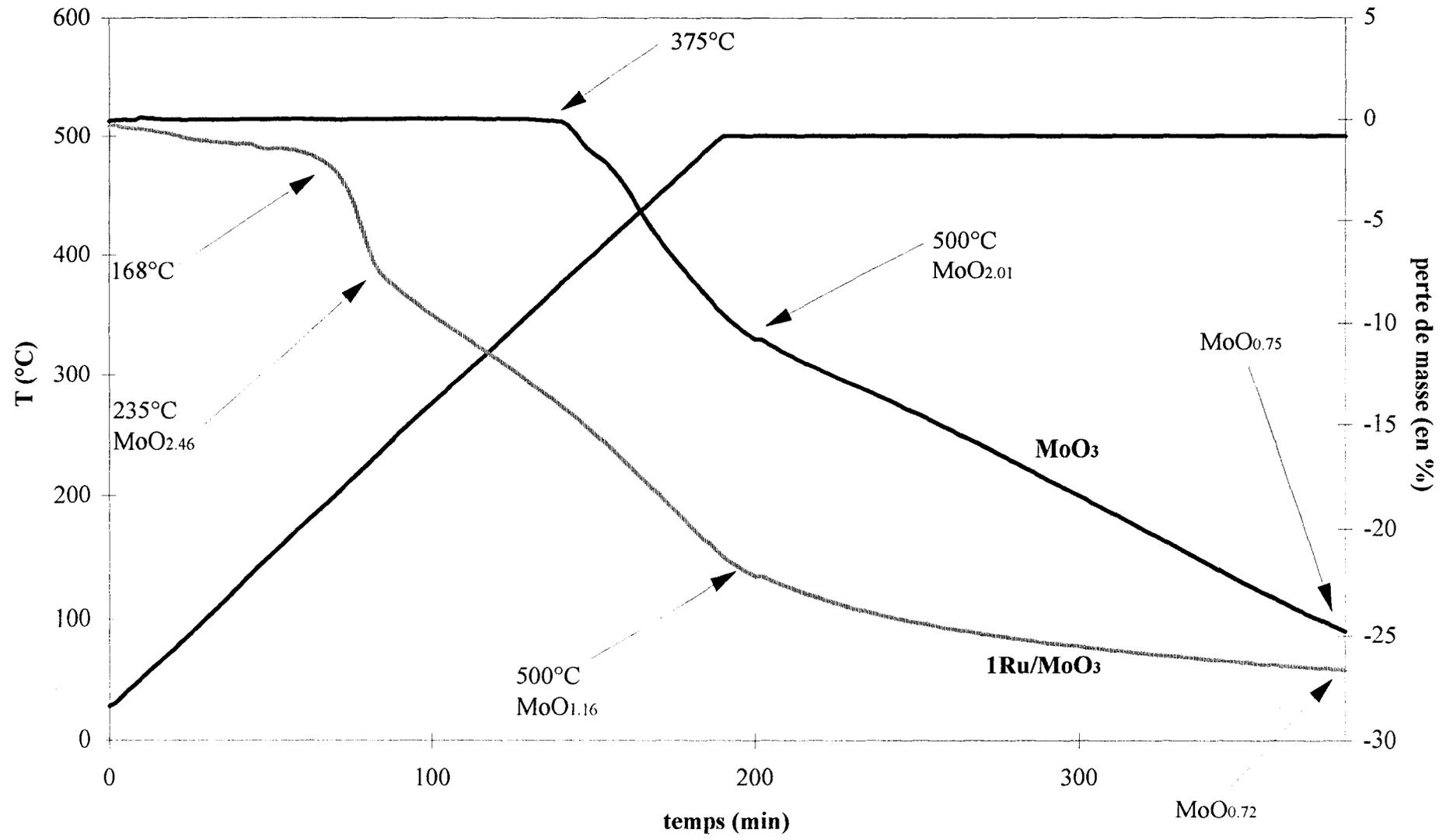
On peut observer (figure III.24) que le support MoO<sub>3</sub> se réduit à plus basse température en présence de ruthénium (168°C pour 1Ru/MoO<sub>3</sub>) que pour le support seul, qui est réduit aux environs de 375°C. Le même phénomène a été observé pour les échantillons sur support commercial. De plus, la légère prise de masse ainsi que la chute rapide qui suit pour les solides Ru/MoO<sub>3</sub> n'est pas observée avec MoO<sub>3</sub> seul.

Il apparaît donc que le ruthénium joue un rôle catalytique sur la réduction du support.

Une étude thermogravimétrique (réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment) sur le précurseur trichlorure de ruthénium seul (figure III.17), nous a montré que ce dernier commence à se réduire avant 100°C et que le ruthénium métal était obtenu dès 150°C.

Sur les échantillons à base de trioxyde de molybdène, nous avons évalué également que le ruthénium se réduisait à une température proche de 100°C.

**Figure III.24 : Thermogravimétrie de MoO<sub>3</sub> et 1Ru/MoO<sub>3</sub>**



La teneur en ruthénium ne semble pas être un facteur déterminant dans la gamme de teneur en ruthénium utilisé. Pour les solides sur support commercial, les deux courbes sont relativement similaires (figure III.21). Dans le cas des catalyseurs sur support préparé, on relève une petite différence (figure III.22). Néanmoins dans tous les cas, en fin de réduction au bout de 3 heures à 500°C, on a pu observer une réduction importante du support MoO<sub>3</sub> quelle que soit la teneur en ruthénium (1 ou 2%).

### **V- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X** **DE LA REDUCTION DE Ru/MoO<sub>3</sub>**

Les mesures de diffraction X ont été conduites dans un diffractomètre SIEMENS D5000 sous atmosphère réductrice et en programmation de température.

La réduction des échantillons sous flux de dihydrogène (3 l/h) a été suivie de la température ambiante à 650°C (vitesse de montée en température de 2°C/min) avec un diffractogramme tous les 50°C.

Les enregistrements ont été effectués avec un pas de mesure de 0,02°, un domaine en 2θ allant de 10° à 70° et un temps d'intégration de 4 secondes.

Le diagramme de diffraction X du support MoO<sub>3</sub> préparé au laboratoire (non reproduit) met en évidence la faible cristallinité de l'oxyde. C'est pourquoi nous avons mené cette étude uniquement sur les catalyseurs à base de MoO<sub>3</sub> commercial présentant une structure cristalline.

Les figures III.25 et III.26 représentent les diffractogrammes des échantillons MoO<sub>3comm</sub> et 2Ru/MoO<sub>3comm</sub> en fonction de la température de réduction. Les trois raies correspondant respectivement aux angles en 2 θéta à 39,76°, 46,24° et 67,46° sont celles du porte-échantillon en platine et sont présentes dans tous les diagrammes.

figure III.25 : analyse par DRX de MoO<sub>3comm</sub> au cours de sa réduction sous H<sub>2</sub> (3l/h, 2°C/min)

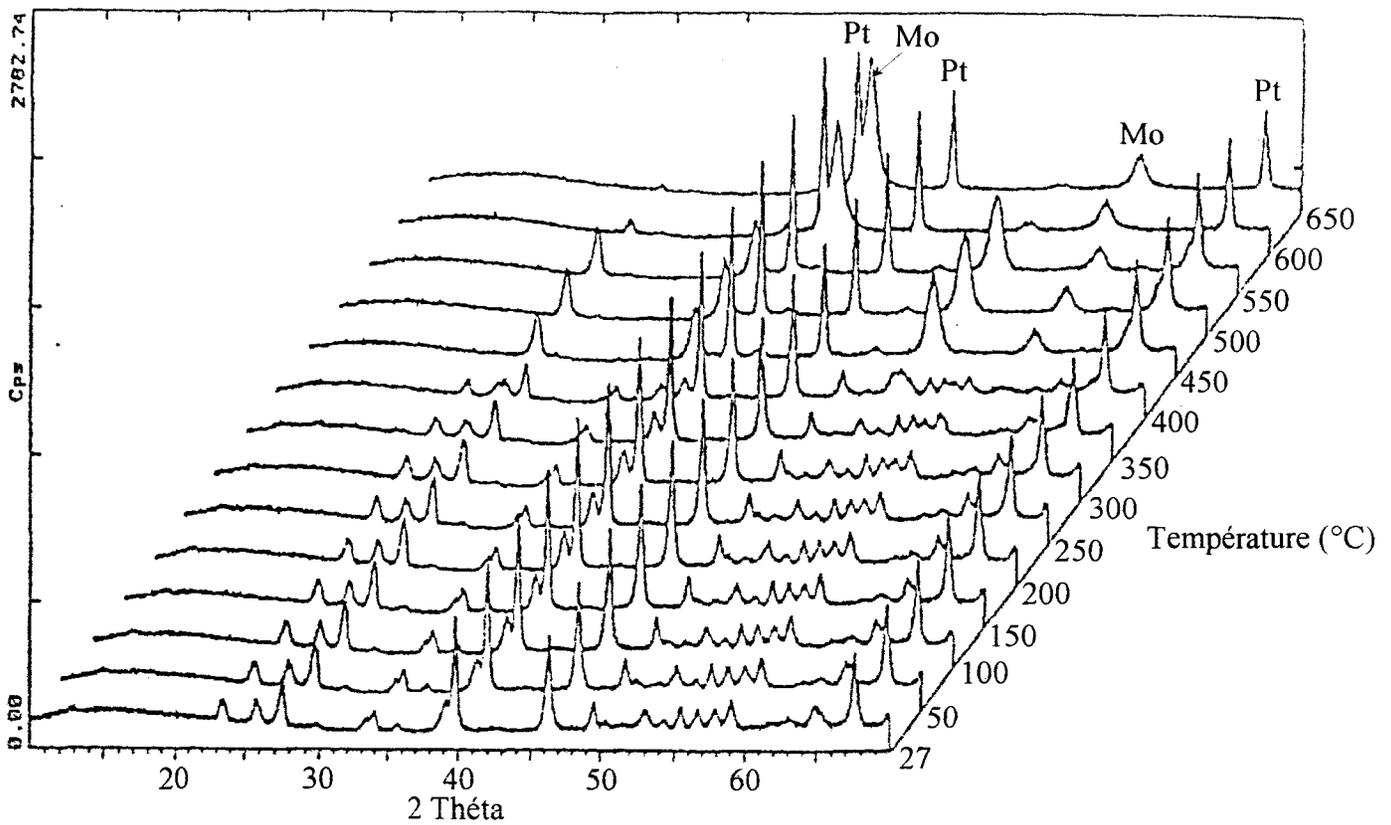


figure III.26 : analyse par DRX de 2Ru/MoO<sub>3comm</sub> au cours de sa réduction sous H<sub>2</sub> (3l/h, 2°C/min)

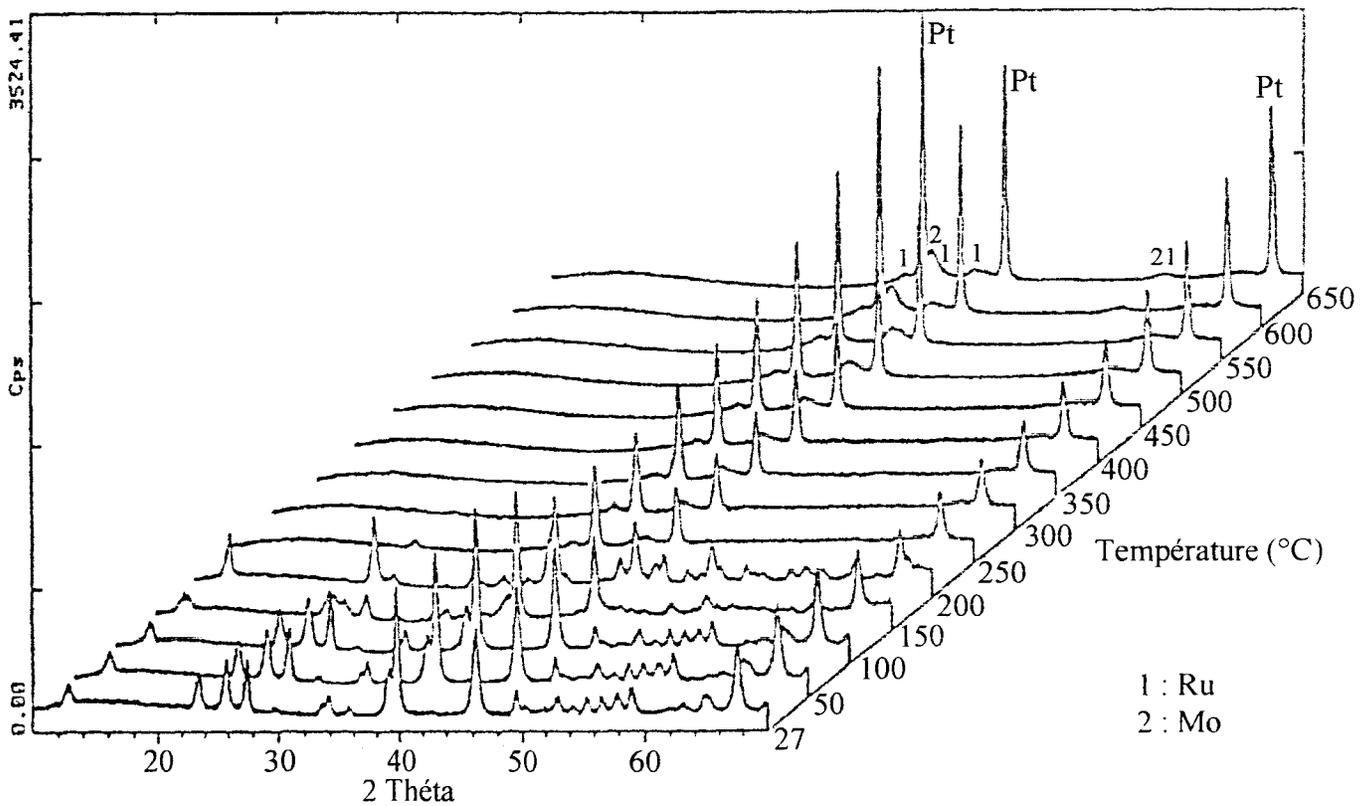


figure III.27 : analyse par DRX de  $\text{MoO}_3$ comm et  $2\text{Ru}/\text{MoO}_3$ comm à  $27^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$

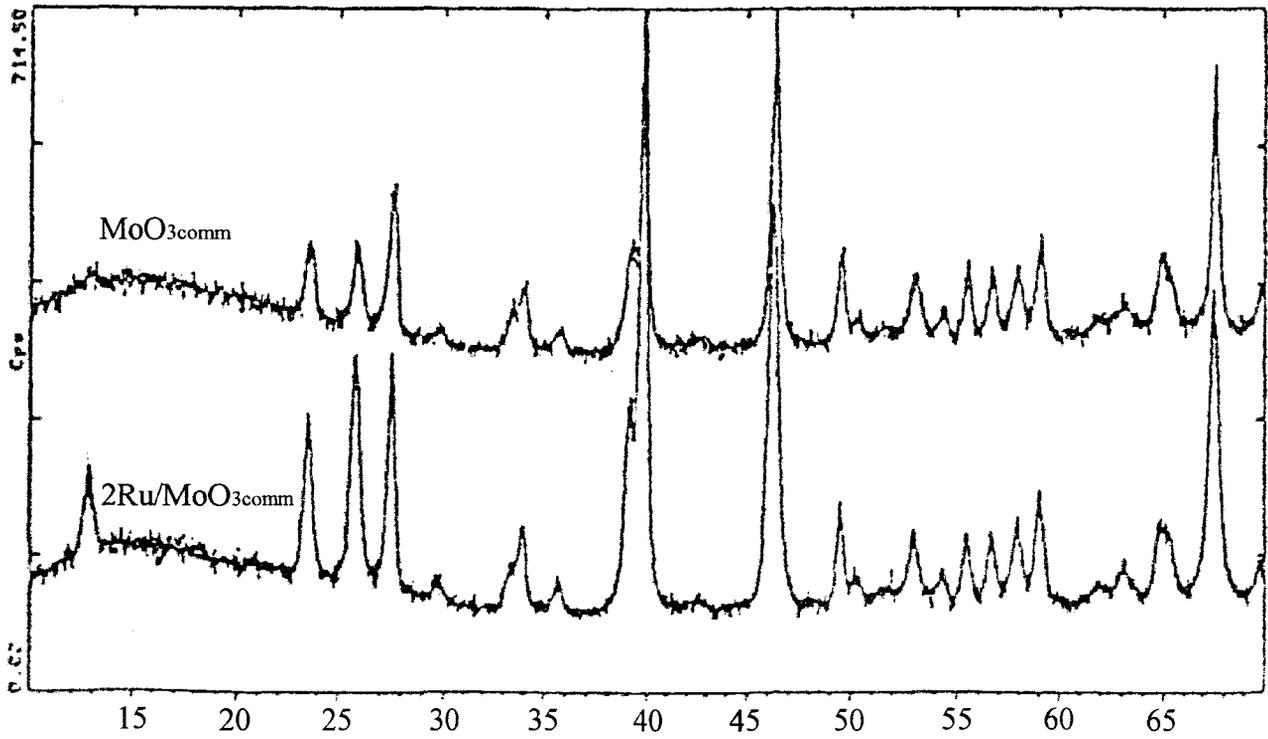
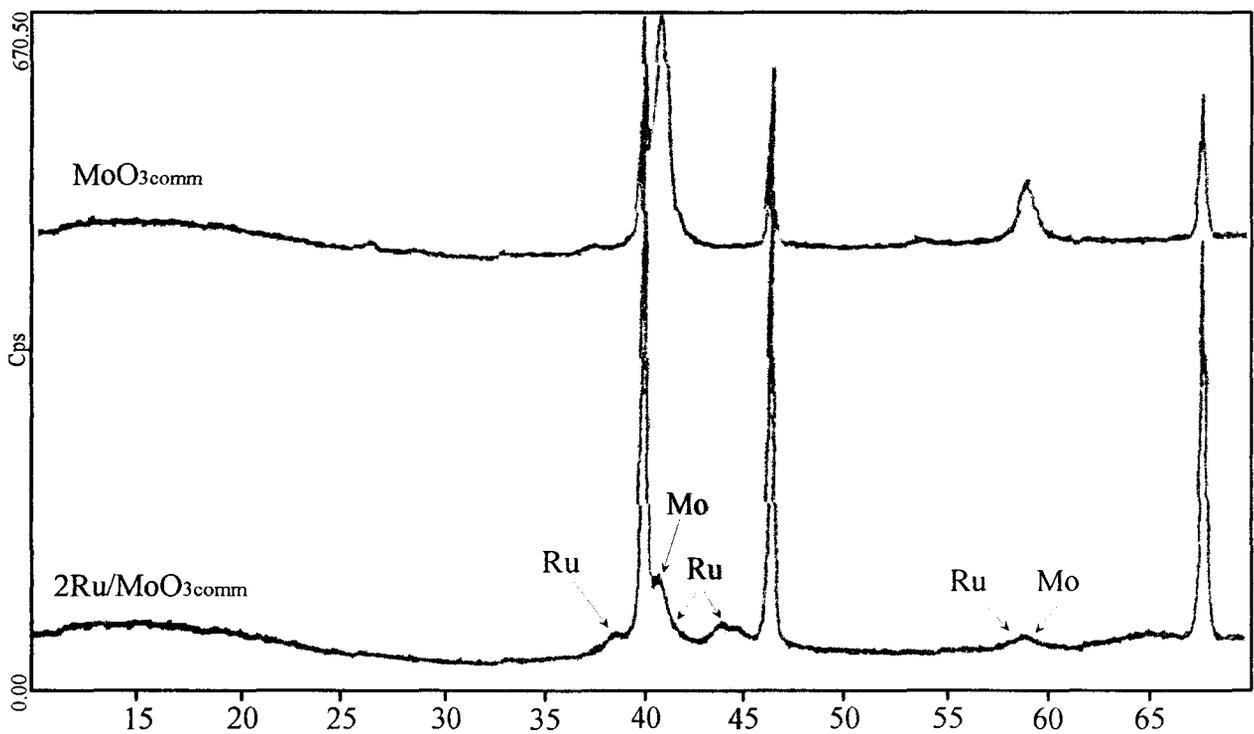


figure III.28 : analyse par DRX de  $\text{MoO}_3$ comm et  $2\text{Ru}/\text{MoO}_3$ comm après réduction sous  $\text{H}_2$  à  $600^\circ\text{C}$



### **V.1- Etude sur le support MoO<sub>3comm</sub> seul**

Avant réduction à 27°C sous dihydrogène les raies de diffraction observées (figure III.27) coïncident avec celle de MoO<sub>3</sub> phase orthorombique (fiche JCPDS n°35-0609) [17].

Sur la figure III.25 reproduisant le diagramme de diffraction en programmation de température de MoO<sub>3comm</sub> on ne constate aucune modification du spectre jusqu'à une température de réduction de 400°C, ce qui laisse penser que l'oxyde n'est pas réduit avant cette température. Ce qui est en bon accord avec les résultats de l'étude par thermogravimétrie.

A partir de 450°C, on note les raies caractéristiques de MoO<sub>2</sub> (figure III.29), phase monoclinique (fiche JCPDS n°32-0671). La phase molybdène métal n'apparaît qu'à partir de 600°C (figure III.25 et III.28).

### **V.2- Analyse par DRX de 2Ru/MoO<sub>3comm</sub>**

A 27°C, l'ensemble des raies de diffraction de 2Ru/MoO<sub>3comm</sub> (figure III.27) est attribuable à MoO<sub>3</sub> présent sous deux formes cristallines. En effet, si le diagramme ressemble fortement à ce que l'on a obtenu sur MoO<sub>3comm</sub> seul, on remarque cependant une augmentation de l'intensité des raies, en particulier celles en 2 $\theta$  à 12° (pratiquement pas visible sur MoO<sub>3comm</sub>), à 26° et à 39° qui s'explique par la présence de MoO<sub>3</sub> phase monoclinique (fiche JCPDS n°47-1320) qui se forme probablement en présence du ruthénium et après le chauffage à 120°C qui suit son imprégnation.

Les raies dues au ruthénium trichlorure sont inobservables car confondues avec celles de MoO<sub>3</sub> et sont de trop faible intensité.

A 200°C le diagramme de diffraction est très différent. Un certain nombre de raies sont caractéristiques d'un bronze de molybdène du type H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (fiche JCPDS n°38-0066), notamment celles en 2 $\theta$  à 25°, 37,8°, 48,6°, 51,5° et 55,5° (figure III.30). Les autres raies sont attribuables à un mélange de MoO<sub>3</sub> et de sous oxydes de ce dernier comme MoO<sub>2</sub>.

figure III.29 : analyse par DRX de  $\text{MoO}_{3\text{comm}}$  à  $450^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$

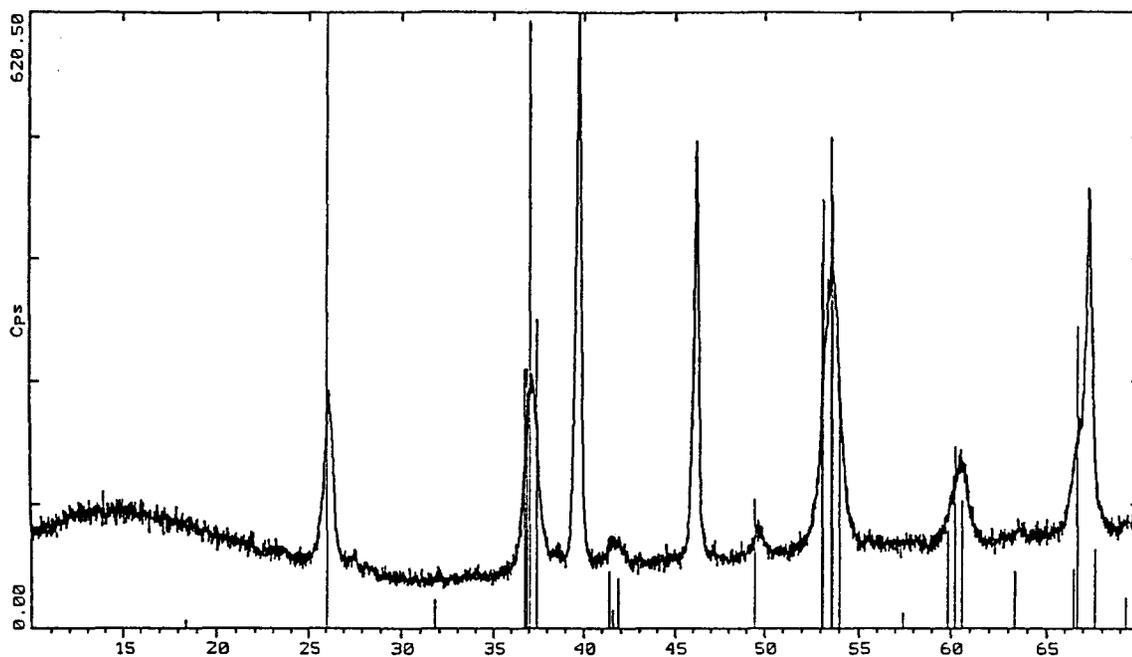
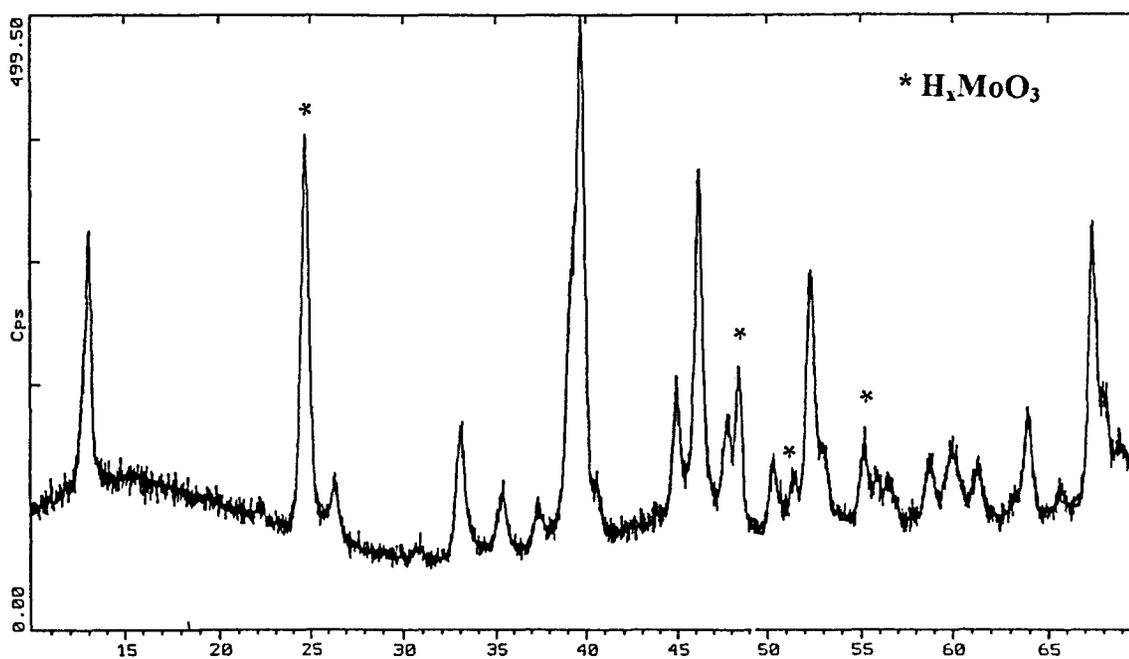


figure III.30 : analyse par DRX de  $2\text{Ru}/\text{MoO}_{3\text{comm}}$  à  $200^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$



Dès 250°C (figure III.26) les raies correspondant à la phase MoO<sub>3</sub> ne sont plus visibles et le diagramme est pratiquement plat. Deux hypothèses peuvent être émises :

- soit les particules de MoO<sub>x</sub> deviennent très petites et ne sont plus observables.
- soit un sous oxyde de MoO<sub>3</sub> amorphe s'est formé.

De ce fait, il est possible d'observer le ruthénium phase hexagonale (fiche JCPDS n°06-0663) avec ses raies en 2 théta à 38,3° et 44°.

Après réduction à 600°C (figure III.28) le diagramme de diffraction montre la présence de molybdène métal phase cubique (fiche JCPDS n° 42-1120) avec ses 2 raies à 40,7° et 58,8°, et celle de ruthénium métal phase hexagonale.

## **VI- CHIMISORPTION DE CO ET H<sub>2</sub>**

Les mesures de chimisorption ont été effectuées dans un montage volumétrique en pyrex (détaillé au V du Chapitre I - Partie2). Les conditions sont les suivantes : les solides ont été réduits sous flux de dihydrogène à 350°C pendant 3h, puis dégazés toute la nuit à 350°C sous un vide dynamique de 10<sup>-6</sup> Torr obtenu grâce à une pompe turbomoléculaire. Toutes les mesures d'adsorption ont été faites après refroidissement à température ambiante de l'échantillon. Après la chimisorption d'hydrogène, on a porté sous vide les solides à 400°C pendant 12h pour désorber l'hydrogène et procédé à l'adsorption du CO.

### **VI.1- Influence de la nature du support**

A partir de l'extrapolation à pression nulle des différentes isothermes, on détermine la quantité de gaz chimisorbé à la monocouche et on peut ainsi comparer les solides entre eux. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : Quantités de CO et H<sub>2</sub> chimisorbées et dispersion.

Solides	$\mu\text{mol H}_2/\text{g cata}$	$\mu\text{mol CO/g cata}$	H/Ru	CO/Ru
1Ru/ZrO <sub>2</sub>	7	187	0,14	1,87
1Ru/TiO <sub>2</sub>	8,5	100	0,17	1,00
1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	53	0,04	0,53
1Ru/WO <sub>3</sub>	0	trop faible	0	-
1Ru/MoO <sub>3</sub>	3,5	280	0,07	2,80
ZrO <sub>2</sub>	0	20	-	-

Les rapports H/Ru du nombre de moles d'atomes de H au nombre total d'atomes de Ru pour la chimisorption de l'hydrogène sont faibles (<0,17). Il semblerait qu'un faible pourcentage de ruthénium soit accessible à la phase gaz. Par contre, les quantités de CO chimisorbées sur 1Ru/ZrO<sub>2</sub>, 1Ru/MoO<sub>3</sub> et 1Ru/TiO<sub>2</sub> sont très élevées et correspondent souvent à un rapport CO/Ru supérieur à 1. Cela peut s'expliquer de différentes façons :

- soit CO chimisorbé peut conduire à une redispersion du ruthénium et un atome de Ru en surface peut adsorber plus d'une molécule de CO.

- soit les supports sont partiellement réduits sous une atmosphère de dihydrogène à 350°C ce qui entraîne la formation de lacunes d'oxygène où le CO peut être adsorbé.

Comme la thermogravimétrie et l'analyse SPX ont clairement montré que le degré de réduction de MoO<sub>3</sub> était beaucoup plus élevé que celui de ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est possible que la deuxième hypothèse soit la plus probable. Cependant dans le cas du catalyseur 1Ru/ZrO<sub>2</sub> où on a pu voir que le support n'était pas réduit suite au traitement sous H<sub>2</sub> à 350°C, on peut remarquer que les quantités de CO chimisorbées sont très importantes. Il est possible dans ce cas que le CO viennent se chimisorber dans les lacunes préexistantes du support ZrO<sub>2</sub> (tableau III.10).

Le catalyseur 1Ru/WO<sub>3</sub> semble un cas particulier. En effet, les résultats précédents ayant montré que le support semble être partiellement réduit, si l'hypothèse précédente est correcte on devrait obtenir un rapport CO/Ru élevé, ce qui n'est pas le cas. Il faut ici remarquer que ce solide ne chimisorbe pas l'hydrogène à basse pression et à température ambiante. Le ruthénium ne serait donc plus accessible à la phase gaz. Cela pourrait s'expliquer

par un recouvrement partiel des particules de ruthénium par des espèces  $W^{x+}$  qui empêcheraient la chimisorption du dihydrogène et du monoxyde de carbone. Ceci tendrait donc à montrer que, dans un premier temps, CO vient s'adsorber sur le ruthénium métal puis migre vers les sites réduits du support. Il est possible également que le ruthénium soit recouvert par le sodium, déposé lors de la préparation de l'oxyde de tungstène, hypothèse déjà émise précédemment lors de l'interprétation des résultats d'analyse quantitative en SPX (Chapitre III, page 70).

### **VI.2- Nature du précurseur**

Nous avons étudié deux échantillons supportés sur zircone, le premier à base de trichlorure de ruthénium et le second avec de l'acétate de ruthénium. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.11 ci-après.

Tableau III.11 : Quantités de CO et H<sub>2</sub> chimisorbées sur les échantillons supportés sur zircone

Catalyseurs	$\mu\text{mol H}_2/\text{g cata}$	$\mu\text{mol CO/g cata}$	H/Ru	CO/Ru
1Ru/ZrO <sub>2</sub>	7	187	0,14	1,87
1Ru(Ac)/ZrO <sub>2</sub>	17	150	0,34	1,50

Les quantités de monoxyde de carbone chimisorbé sont du même ordre de grandeur pour les deux catalyseurs. L'échantillon à base d'acétate de ruthénium adsorbe plus de dihydrogène que celui à base de trichlorure de ruthénium. Il est possible que les molécules d'acétate de ruthénium étant plus volumineuses, les atomes de ruthénium s'en trouvent mieux dispersés.

### **VI.3- Etude en fonction de la température de réduction**

Nous nous sommes intéressés ici à déterminer l'influence de la température du traitement réducteur sur les capacités de chimisorption de CO et H<sub>2</sub>. Cette étude a été faite sur deux échantillons supportés sur oxyde de molybdène commercial avec 0,5 et 2% en poids de

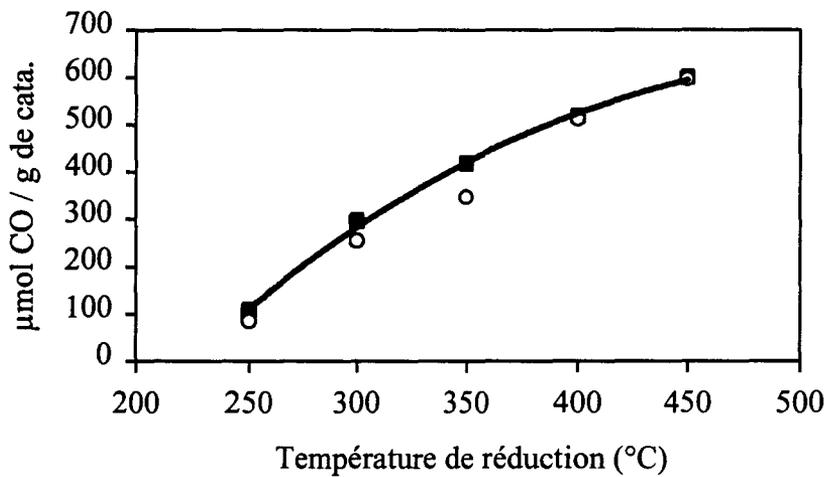
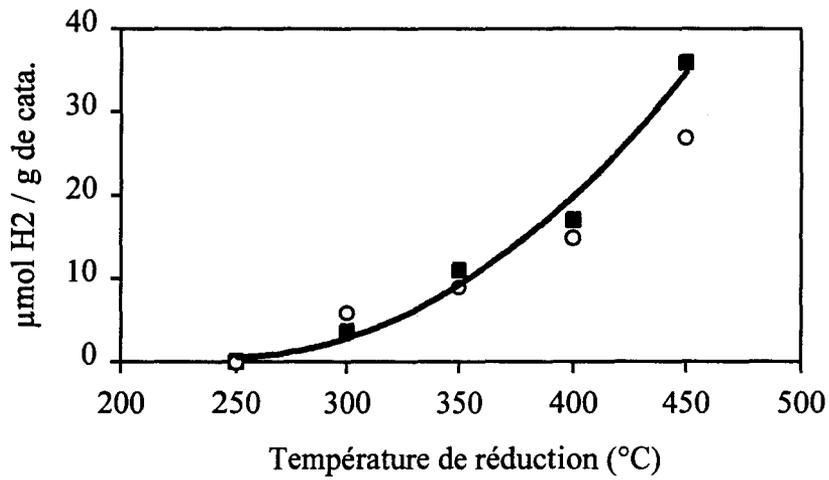
ruthénium : 0,5Ru/MoO<sub>3</sub> et 2Ru/MoO<sub>3</sub>. Nous avons fait varier la température de 250°C à 450°C avec une mesure tous les 50°C.

Les résultats ont été rassemblés dans les deux courbes figures III.31 et III.32.

Les quantités de CO chimisorbées sont toujours plus importantes que celles de H<sub>2</sub>.

Les quantités adsorbées augmentent avec la température de réduction. Ceci semble en accord avec l'hypothèse émise dans le premier paragraphe sur le lien entre les capacités de chimisorption et le degré de réduction du support. En effet, plus la température de traitement est élevée, plus le support MoO<sub>3</sub> est réduit (page 78) et plus la quantité de CO chimisorbé est importante. Le monoxyde de carbone s'adsorberait donc d'abord sur le ruthénium et migrerait vers les lacunes d'oxygène plus nombreuses lorsqu'on augmente la température de réduction où il s'adsorberait.

Il faut noter enfin que la teneur en ruthénium ne semble pas être un facteur déterminant en chimisorption puisque les valeurs obtenues pour les deux catalyseurs sont sensiblement du même ordre de grandeur.



Figures III.31 et III.32 : évolution des quantités chimisorbées en fonction de la température de réduction. ■ 2Ru/MoO<sub>3</sub>, ○ 0,5Ru/MoO<sub>3</sub>.

## CONCLUSION

L'analyse S.P.X. et la thermogravimétrie ont montré, après le traitement réducteur, que les supports  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  et  $Al_2O_3$  ne sont pas réduits. Au contraire  $MoO_3$  et  $WO_3$  sont partiellement réduits, l'oxyde de molybdène ayant subi la réduction la plus poussée.

Le suivi de la réduction des catalyseurs supportés sur  $MoO_3$  a été réalisé par thermogravimétrie et par diffraction des rayons X. Ces dernières ont permis de mettre en évidence la formation de différents sous oxydes, ainsi que l'existence de bronzes de molybdène de type  $H_xMoO_3$  sur les échantillons à base de ruthénium.

Quel que soit le catalyseur, la réduction du ruthénium en ruthénium métal est complète sous dihydrogène à  $350^\circ C$ .

La chimisorption a permis de montrer qu'à l'exception du catalyseur  $1Ru/WO_3$  qui chimisorbe des très faibles quantités de CO, les autres catalyseurs au ruthénium en chimisorbent de très grandes quantités notamment  $1Ru/MoO_3$ , ce qui laisse supposer que non seulement CO vient s'adsorber sur le ruthénium, mais également dans les lacunes provenant de la réduction partielle du support.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. MARTIN  
J. Chem. Soc. Ind., 1952, 2682
- [2] J. LIN, H.Y. CHEN, K.L. TAN, H.C. ZENG  
Applied Surface Science, 1996, **103**, 307-314
- [3] C. MALITESTA, G. MOREA, L. SABRATIN, P.G. ZAMBONIN  
Annali di Chimica, 1988, 473
- [4] K.S. KIM, N. WINOGRAD  
J. Catal., 1974, **35**, 66-72
- [5] Y.-C. CHEN, S.-C. HUANG, W.-J. WANG  
J. Chin. Inst. Chem. Eng., 1988, **19** (5), 263-268
- [6] K.D. SCHIERBAUM, S. FISCHER, M.C. TOQUERMADA  
Surface Science, 1996, **345**, 261-273
- [7] M.G. FABBA, D. GOMBEAU, G. PFISTER-GUILLOUZO  
J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom., 1995, **73**, 65-80
- [8] J.N. FIEDOR, A. PROCTOR, M. HOUALLA, D.M. HERCULES  
Surface and Interface Analysis, 1995, **23**, 204-212
- [9] L. BLANCHARD, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE  
J. Catal., 1986, **98**, 229-234
- [10] P.C.H. MITCHELL, C.E. SCOTT, J.P. BONNELLE  
J. Catal., 1987, **107**, 482-489

- [11] P.A. SPEVACK, S. Mc INTYRE  
Applied Catalysis, 1990, **64**, 191-207
- [12] J.E. DE VRIES, H.C. YAO, R.J. BAIRD, H.S. GANDHI  
J. Catal., 1983, **84**, 8-14
- [13] A. CIMONO, B.A. DE ANGELIS  
J. Catal., 1975, **36**, 11-22
- [14] K. JAGANNATHAN, A. SRINIVASAN, C.N.R. RAO  
J. Catal., 1981, **69**, 418-427
- [15] R. BENALI, C. HOANG-VAN, P. VERGNON  
Bull. Soc. Chim. Fr., 1985, **3**, 417
- [16] E. GUGLIELMINOTTI, E. GIAMELLO, F. PINNA, G. STRUKUL,  
S. MARTINENGO, L. ZANDERIGHI  
J. Catal., 1994, **146**, 422-436
- [17] C. HOANG-VAN, O. ZEGAOU  
Applied Catalysis, 1995, **130**, 89-103

**- CHAPITRE IV -**

**PROPRIETES CATALYTIQUES**

**DANS LA REACTION CO+H<sub>2</sub>**

**DES CATALYSEURS AU RUTHENIUM**

**DEPOSE SUR DIVERS SUPPORTS OXYDES**

L'objectif premier du projet de recherche était de développer un catalyseur au ruthénium capable de donner un bon rendement en alcools supérieurs dans la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Dans un premier temps nous nous sommes attachés à rechercher quels supports associés au ruthénium permettaient d'obtenir des produits oxygénés en quantité non négligeable. Cette étude préliminaire constitue la première partie de ce chapitre.

Nous avons ensuite essayé d'optimiser les performances du catalyseur conduisant à la meilleure production en alcools supérieurs en jouant sur les paramètres suivants :

- la teneur en ruthénium,
- la température de calcination du support,
- la température du traitement réducteur,
- la température de réaction,
- l'ajout de promoteurs alcalins tel que le potassium.

**- CHAPITRE IV - PARTIE 1 -**  
**ETUDE PRELIMINAIRE SUR LE RUTHENIUM**  
**DEPOSE SUR DIVERS OXYDES SIMPLES**

**CHAPITRE IV – Partie 1**  
**ETUDE PRELIMINAIRE SUR LE RUTHENIUM**  
**DEPOSE SUR DIVERS OXYDES SIMPLES**

Cette étude a été réalisée sur des catalyseurs préparés par imprégnation des supports zircone, alumine, oxyde de titane, de tungstène et de molybdène avec une solution aqueuse de trichlorure de ruthénium de façon à obtenir 1% en poids de ruthénium.

La procédure initiale adoptée dans les tests catalytiques était la suivante : le catalyseur ( $1 \text{ cm}^3$  dans le réacteur correspondant approximativement à 1g de catalyseur) était réduit sous flux de dihydrogène (50ml/min) à pression atmosphérique pendant 3 heures à  $350^\circ\text{C}$  (la vitesse de montée en température étant de  $150^\circ\text{C/h}$ ). Au bout des 3 heures, le réacteur était refroidi à température ambiante, avant que le monoxyde de carbone ne soit introduit (un débit total de 6l/h avec un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}=1,6$ ). La pression était ensuite augmentée jusque 50 bars (et dans le même temps la température est montée jusque  $275^\circ\text{C}$ ).

La première injection a lieu 1 heure après la mise en contact du mélange réactionnel avec le catalyseur.

Mais cette procédure conduisait à des catalyseurs très peu actifs, en particulier pour le catalyseur  $1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce que nous avons interprété par une élimination du ruthénium sous la forme de carbonyles de ruthénium volatils [1]. En effet, en fin de test catalytique, ce catalyseur qui initialement avait une teinte grise (provenant du précurseur ruthénium noir) était devenu pratiquement blanc. L'analyse chimique a confirmé le phénomène puisqu'elle a montré que la teneur restante en ruthénium après test n'était plus que d'une centaine de ppm. Le ruthénium avait donc été presque totalement éliminé.

Les résultats préliminaires obtenus à partir de cette méthode de démarrage nous ont montré une très forte désactivation avec le temps de réaction pour le catalyseur  $1\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pour empêcher la formation de ruthénium carbonyle nous avons modifié la procédure expérimentale de manière à éviter le contact du ruthénium avec le monoxyde de carbone sous pression à basse température, les carbonyles de ruthénium n'étant pas stables à température élevée.

Au lieu d'augmenter la température sous le mélange réactionnel à 50 bars, après réduction sous flux de dihydrogène à 350°C et à pression atmosphérique, le catalyseur est refroidi jusqu'à la température de réaction (entre 200°C et 220°C), puis la pression est augmentée sous flux de H<sub>2</sub> jusque 50 bars. Enfin le monoxyde de carbone est introduit. Nous avons conservé la même vitesse spatiale (600h<sup>-1</sup>), mais avons modifié le mélange réactionnel afin d'obtenir un rapport H<sub>2</sub>/CO=2.

Les conditions de tests adoptées par la suite pour tous nos catalyseurs sont donc les suivantes :

- 1 cm<sup>3</sup> de catalyseur,
- un rapport H<sub>2</sub>/CO=2,
- débit total de 6 l/h,
- pression totale de 50 bars.

### I- REACTION A HAUTE TEMPERATURE

Nous avons, dans un premier temps choisi de comparer les activités des différents catalyseurs à une même température de réaction de 275°C.

Dans le tableau IV.1 ci-dessous nous avons rassemblé les résultats obtenus avec les différents catalyseurs au ruthénium réduits à 350°C, au même temps de réaction (24 heures) et à 275°C.

Tableau IV.1 : Distribution des produits sur les catalyseurs au ruthénium.

Catalyseurs	1Ru/ZrO <sub>2</sub>	1Ru/WO <sub>3</sub>	1Ru/MoO <sub>3</sub>	1Ru/TiO <sub>2</sub>	1Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
% Conv	75,5	29,6	13,5	27,6	23,0
%SélCH <sub>4</sub>	75,3	26,8	27,5	40,5	25,6
%SélC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	3,1	18,3	16,8	40,3	27,8
%SélC <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2,5	52,6	48,2	17,6	30,9
% SélCO <sub>2</sub>	18,8	1,1	3,8	1,4	15,7
%SélOx.	0,3	1,2	3,7	0,2	---

A 275°C, les principaux produits obtenus sont des alcanes, avec parfois des proportions importantes en méthane (comme sur 1Ru/ZrO<sub>2</sub>).

Nous avons regroupé sous l'appellation C<sub>5</sub><sup>+</sup> les hydrocarbures lourds de plus de 5 atomes de carbone. Le plus souvent il s'agit essentiellement du pentane, de l'hexane et de l'heptane ; l'octane et le nonane ont été également observés, mais le plus souvent en très faible quantité.

Nous avons remarqué sur le catalyseur 1Ru/WO<sub>3</sub> (qui donne à peu près 50% en C<sub>5</sub><sup>+</sup>) la présence d'alcanes à chaîne plus longue jusque C<sub>20</sub>.

On peut classer les catalyseurs en fonction de leur activité à une température de réaction de 275°C, le plus actif étant 1Ru/ZrO<sub>2</sub>.



Le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub> donne la plus grande proportion en alcool (3,7%). Trois produits oxygénés ont été détectés. Il s'agit du diméthyléther, du méthanol et de l'éthanol.

Le catalyseur 1Ru/WO<sub>3</sub> produit également des produits oxygénés en plus faible quantité (1,2 %).

Les catalyseurs 1Ru/ZrO<sub>2</sub> et 1Ru/TiO<sub>2</sub> donnent très peu d'alcools (% inférieur à 0,5%). Sur ces deux derniers catalyseurs n'ont été observés que le méthanol et parfois l'éthanol. En début de test catalytique, avant 7 heures de réaction, il n'a pas été détecté de produits oxygénés sur 1Ru/ZrO<sub>2</sub> et 1Ru/TiO<sub>2</sub>, alors que sur 1Ru/WO<sub>3</sub>, dès le début de la réaction, on voit le méthanol en faible proportion (0,2%).

Etant donné que le catalyseur 1Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne donnait pas de produits oxygénés à 275°C comme à température moins élevée (250°C), nous n'avons pas retenu ce dernier catalyseur pour la suite de cette étude. Il en va de même pour le catalyseur 1Ru(Ac)/ZrO<sub>2</sub> sur lequel nous n'avons pas décelé de produits oxygénés. Remarquons simplement que le principal produit détecté est le méthane (avec une sélectivité de plus de 80%), que la sélectivité en CO<sub>2</sub> est très faible (inférieure à 1%) et que sa conversion est du même ordre de grandeur que le catalyseur 1Ru/ZrO<sub>2</sub>.

## II- TESTS CATALYTIQUES A PLUS BASSE TEMPERATURE

Les résultats à basse température confirment ce qui a été observé à haute température (275°C). Le tableau IV.2 montre les valeurs des sélectivités et de conversion obtenues.

Tableau IV.2 : Distribution des produits à une température de 200°C et après 5 heures de réaction.

Catalyseurs	1Ru/ZrO <sub>2</sub>	1Ru/TiO <sub>2</sub>	1Ru/MoO <sub>3</sub>
% Conv	71,4	59,8	9,9
%SélCH <sub>4</sub>	80,0	61,0	28,8
%SélC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	3,7	24,7	28,7
%SélC <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1,0	6,5	9,5
% SélCO <sub>2</sub>	15,2	7,3	1,2
%SélOx.	0	0	31,8
$\alpha$	0,49	0,55	0,59

Après 5 heures de réaction, le catalyseur le plus actif est 1Ru/ZrO<sub>2</sub> avec une conversion de 71 % (ce dernier se désactive au cours du temps pour atteindre une conversion de 65 % au bout de 24 heures de réaction).



En ce qui concerne la sélectivité de réaction nous n'avons pas observé de produits oxygénés à 200°C sur les catalyseurs 1Ru/ZrO<sub>2</sub> et 1Ru/TiO<sub>2</sub>. Il faut cependant remarquer que les conversions de CO sont élevées et il est possible que les alcools formés se soient transformés en alcènes et en alcanes. Néanmoins, on peut penser que si ces alcools avaient été formés initialement en quantité notable, ils auraient été décelés.

Le catalyseur 1Ru/WO<sub>3</sub> (non représenté ici) présente une activité très faible (0,2 %) à 200°C mais sa sélectivité en produits oxygénés à 200°C est assez importante (11 %). Aux températures de réaction de 200°C et 220°C, il a été détecté comme produits oxygénés le diméthyléther, le méthanol et l'éthanol (ces deux derniers étaient présents en faible quantité).

D'une façon générale, sur les catalyseurs donnant des produits oxygénés, la sélectivité en alcools augmente avec le temps de réaction (sur le catalyseur 1Ru/WO<sub>3</sub> on passe de 11 % en début de réaction à 19 % après 20 heures de test).

D'autre part, la sélectivité en oxygénés décroît lorsque la température de réaction augmente (elle passe de 11% à 200°C à 4% à 240°C sur 1Ru/WO<sub>3</sub>). Par contre, il semblerait qu'à haute température, la proportion en alcools lourds soit plus importante (52,5% de C<sub>2</sub><sup>+</sup>OH à 240°C contre 22% à 220°C sur ce même catalyseur).

Le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub>, présentant une sélectivité en alcools intéressante (32%), nous l'avons étudié plus en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

Examinons maintenant la répartition dans les alcanes.

Il est courant de considérer que la croissance de chaîne dans la synthèse d'alcanes à partir du mélange CO+H<sub>2</sub> obéit à une loi cinétique de type polymérisation et les catalyseurs peuvent être caractérisés par le paramètre  $\alpha$  qui représente la probabilité de croissance de chaîne pour un radical adsorbé.

Dans la plupart des réactions Fischer-Tropsch les catalyseurs obéissent à une loi de distribution de type Schulz-Flory, caractérisée par l'équation de Schulz-Flory sous sa forme simplifiée :

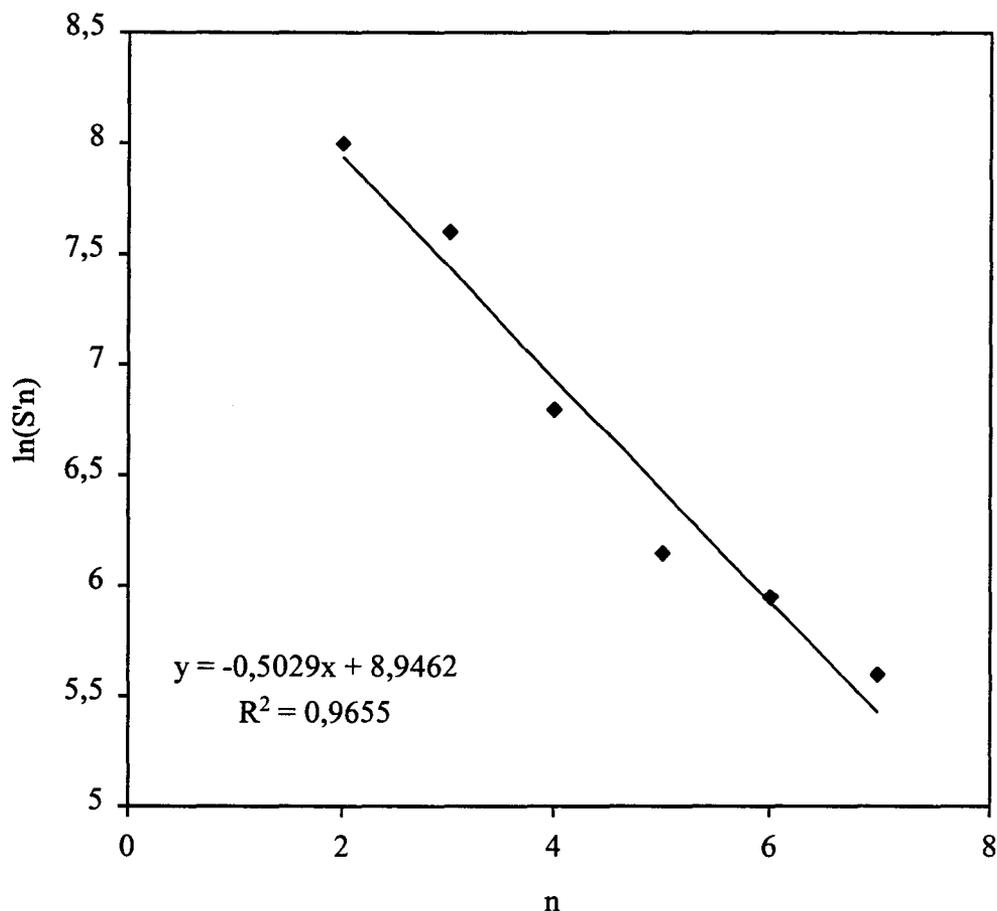
$$\ln(S'n) = n \cdot \ln \alpha + \ln \left[ \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \right]$$

Avec S'n : la surface du pic de l'élément à n atomes de carbone, corrigé de son facteur de correction.

On aura donc une distribution de type Schulz-Flory si le graphe  $\ln(S'n)$  en fonction de n est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la probabilité de croissance de chaîne :  $\alpha$ .

Nous avons tracé les courbes  $\ln(S'n)=f(n)$  pour les différents catalyseurs (par exemple la figure IV.1 correspond à la distribution des produits sur le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub>). Pour les trois catalyseurs, la répartition des alcanes obéit à la loi de distribution proposée par Schulz-Flory. En effet les points sont relativement bien alignés (coefficient de corrélation proche de 1), rappelons ici que le méthane ne rentre pas dans ce type de distribution.

Figure IV.1 : Répartition des alcanes sur Ru/MoO<sub>3</sub>, vérification de la loi de distribution de Schulz-Flory.



Les valeurs de  $\alpha$  obtenues sont reportées dans la dernière ligne du tableau IV.2.

C'est le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub> qui donne la croissance de chaîne la plus importante ( $\alpha=0,59$ ).

A la vue de ces premiers résultats, on peut conclure que les catalyseurs se comportent différemment au cours de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone. Ils ne présentent pas la même activité et n'engendrent pas tous des produits oxygénés.

On peut remarquer dès maintenant que les catalyseurs (1Ru/ZrO<sub>2</sub>, 1Ru/TiO<sub>2</sub>, et 1Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour lesquels nous n'avons pas mis en évidence de réduction du support jusqu'à une température de 350°C, ne donnent que peu ou pas de produits oxygénés. Au contraire

1Ru/WO<sub>3</sub> et 1Ru/MoO<sub>3</sub> dont les supports se réduisent partiellement au cours du prétraitement réducteur, donnent lieu à la formation d'alcools, et en quantité plus importante sur 1Ru/MoO<sub>3</sub> qui se réduisait davantage.

**Il semblerait donc qu'il y ait un lien entre le degré de réductibilité du support et la formation de composés oxygénés.**

La température de réaction semble être également un facteur important.

**- CHAPITRE IV - PARTIE 2 -**  
**INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES**  
**SUR LES PROPRIETES**  
**DU CATALYSEUR Ru/MoO<sub>3</sub>**  
**DANS LA REACTION CO+H<sub>2</sub>**

- CHAPITRE IV - Partie 2 -

**INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR LES PROPRIETES  
DU CATALYSEUR Ru/MoO<sub>3</sub> DANS LA REACTION CO+H<sub>2</sub>**

Comme on a pu le remarquer dans la première partie de ce chapitre, c'est le catalyseur supporté sur oxyde de molybdène qui donne le plus d'alcools. C'est donc sur ce dernier que s'est porté l'essentiel de nos efforts.

Nous avons donc fait varier différents paramètres de préparation de l'échantillon et des paramètres expérimentaux comme on l'a mentionné en introduction de ce chapitre.

Nous nous sommes intéressés en premier lieu à l'étude de l'activité catalytique sur le support seul, puis nous avons étudié l'influence du pourcentage de ruthénium.

Nous avons ensuite travaillé sur le rôle du support en comparant différents catalyseurs avec des supports de diverse provenance et calcinés à différentes températures. La température de réduction du catalyseur a également été modifiée pour en déterminer le meilleur prétraitement.

Enfin nous avons fait varier l'un des paramètres les plus importants (avec la pression et le rapport H<sub>2</sub>/CO) : la température de réaction.

## **I- ETUDE SUR LE SUPPORT SEUL**

Avant de commencer notre travail sur le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub>, nous avons testé le support seul préparé au laboratoire.

Ce support a été préparé suivant la méthode proposée par Fransen [2] comme décrit au chapitre II. Il a été calciné à 350°C. Le prétraitement réducteur a été effectué à 350°C pendant 3 heures sous flux de H<sub>2</sub>.

Les principaux résultats obtenus sur le support seul sont rassemblés dans le tableau IV.3.

On remarque que la conversion en CO (comme prévu) augmente avec la température de réaction (de 5,0% à 200°C à 13,6% à 280°C). A température constante, la conversion diminue au cours du temps (à 240°C, la conversion en CO passe de 9,2% à 6,3% en 8h30 de réaction, figure IV.2).

On ne détecte pas de produits oxygénés à 200°C, il est possible que le support MoO<sub>3</sub> soit faiblement réduit. Ils ne sont observables qu'à partir d'une température de réaction de 220°C avec une sélectivité très faible (0,3%). Les seuls produits présents sont le diméthyléther et l'éthanol.

Le méthanol n'apparaît qu'à plus haute température (à partir de 260°C). Il représente 25 à 30% des produits oxygénés (tableau IV.4). Le propanol n'a été observé qu'à 280°C, en quantité faible (4% des oxygénés). Le maximum d'oxygénés (3,9%) a été obtenu pour une température de 240°C. La sélectivité en produits oxygénés diminue ensuite lorsque la température de réaction est augmentée à 260 et 280°C.

La sélectivité en CO<sub>2</sub> augmente avec la température de réaction. A 280°C, la sélectivité en CO<sub>2</sub> est importante (28,4%).

Le facteur de croissance de chaîne des alcanes  $\alpha$  est de l'ordre de 0,4 quelle que soit la température de réaction (exemple à 280°C, figure IV.3).

Il faut retenir que la conversion reste faible et que les produits oxygénés sont présents en faible quantité (inférieur à 3,9%).

Tableau IV.3 : Distribution des produits et conversion sur support seul.

Temps (h)	T (°C)	%SC <sub>1</sub>	%SC <sub>2-C4</sub>	%SC <sub>5</sub> <sup>+</sup>	%SO <sub>x</sub> .	%SCO <sub>2</sub>	% Conv
2h25	200	47,7	47,8	3,5	0	1,0	5,0
4h50	200	40,8	52,9	5,3	0	1,0	4,3
7h15	220	36,5	49,7	5,2	0,8	7,8	8,5
9h40	240	34,0	38,7	8,1	3,9	15,3	9,2
19h20	260	34,0	34,2	5,3	3,2	23,3	13,8
21h45	260	32,3	32,1	4,7	3,4	27,4	11,2
24h10	280	37,7	28,1	3,3	2,6	28,4	13,6

Tableau IV.4 : Pourcentage des composés dans les produits oxygénés .

Temps (h)	T (°C)	% Conv	%SO <sub>x</sub> .	%C <sub>1</sub> OH	%C <sub>2</sub> OH	%C <sub>3</sub> OH	%DME *
2h25	200	5,0	0	0	0	0	0
4h50	200	4,3	0	0	0	0	0
7h15	220	8,5	0,8	0	40,6	0	59,4
9h40	240	9,2	3,9	0	40,4	0	59,6
19h20	260	13,8	3,2	25,8	27,8	0	46,4
21h45	260	11,2	3,4	28,0	31,1	0	40,9
24h10	280	13,6	2,6	25,7	24,1	4,1	46,1

\* DME : diméthyléther

Figure IV.2 : Evolution de la conversion en fonction du temps à une température de réaction de 240°C

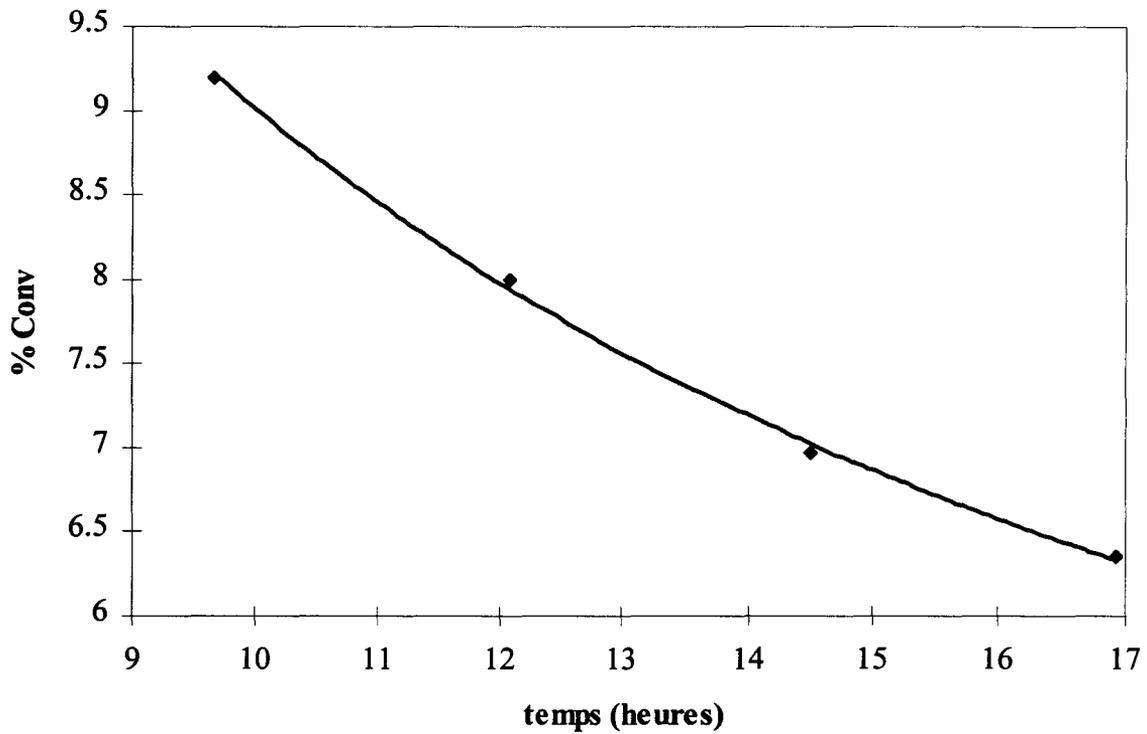
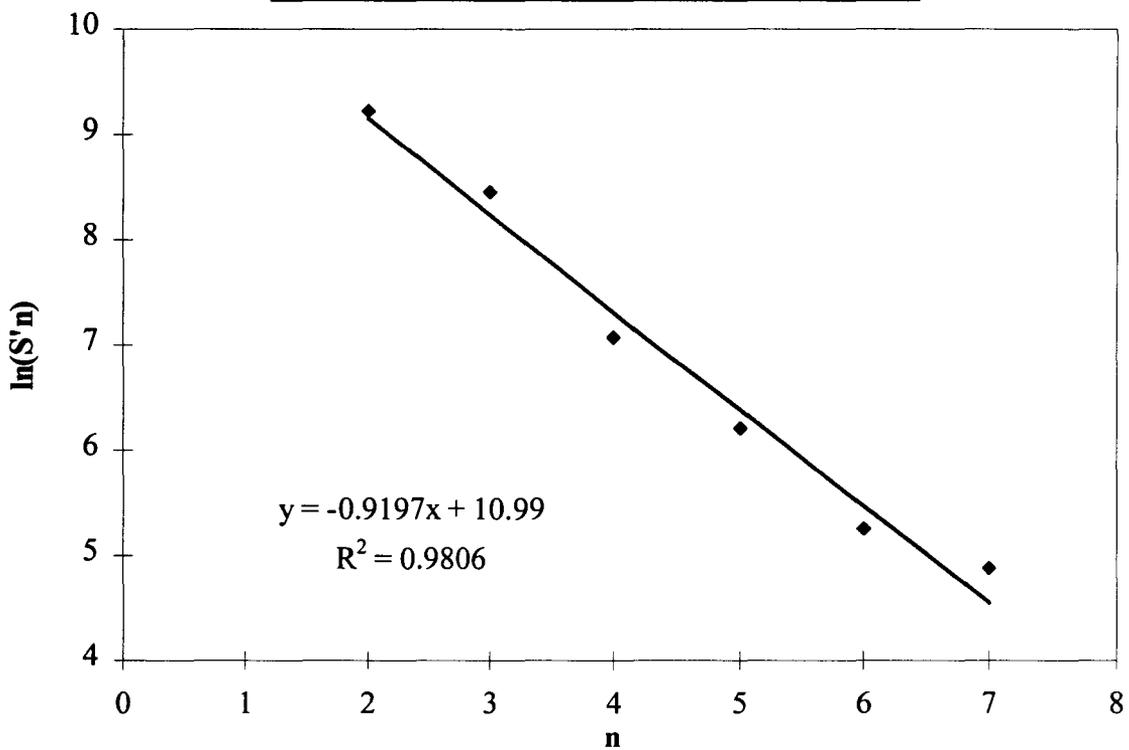


Figure IV.3 : Répartition des alcanes sur MoO<sub>3</sub>  
Vérification de la loi de Schulz-Flory



## II- ETUDE SUR LE CATALYSEUR 1Ru/MoO<sub>3</sub>

Le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub> préparé à partir du support précédent, a été étudié dans les conditions de réaction et de prétraitement identiques à celles utilisées pour le support seul.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.5.

Intéressons nous tout d'abord à l'évolution au cours du temps de la conversion et de la sélectivité des différents produits.

A température constante (200°C), on observe une diminution de la conversion au cours du temps pour atteindre une relative stabilité après 12 heures de réaction (figure IV.4).

Les sélectivités en alcanes diminuent avec le temps de réaction. Par contre on observe une augmentation de la sélectivité en produits oxygénés de 28,5% après 2h25 de réaction à 36,4% après 14h30 de réaction.

Une heure après la mise en contact du mélange réactionnel avec le catalyseur (ce que l'on appelle le temps de réaction 0), ne sont détectés comme produits oxygénés que le méthanol et le diméthyléther (présent à 97% dans les oxygénés). L'éthanol apparaît après 2 heures de réaction et sa quantité augmente au cours du temps. Le propanol et le butanol ne sont pas présents à 200°C.

L'augmentation de la température de réaction (de 200°C à 240°C) affecte très peu les sélectivités en alcanes comme on peut le voir dans le tableau IV.5. Par contre, on observe une augmentation de la sélectivité en CO<sub>2</sub> (1,4% à 200°C contre 10% à 240°C) au détriment de celle en produits oxygénés qui diminue (on passe de 36,4% à 200°C à 18,7% pour 240°C). Il semble qu'il y ait un lien entre la sélectivité en produits oxygénés et celle en CO<sub>2</sub>. A 240°C, le pourcentage en éthanol est plus important et on détecte la présence de propanol en faible quantité.

La conversion de CO quant à elle augmente avec la température de réaction

Au cours du temps la sélectivité en produits oxygénés augmente donc tandis que la conversion diminue. La température, quant à elle, permet d'augmenter la conversion ; la sélectivité en oxygénés diminue mais la proportion en alcools supérieurs dans ces derniers augmente.

Tableau IV.5 : distribution des produits et conversion sur 1Ru/MoO<sub>3</sub>

Temps (h)	T (°C)	%SC <sub>1</sub>	%SC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	%SC <sub>5</sub> <sup>+</sup>	%SO <sub>x</sub>	%SCO <sub>2</sub>	%Conv	%C <sub>1</sub> OH*	%C <sub>2</sub> OH*	%C <sub>3</sub> OH*	%C <sub>4</sub> OH*	%DME*
2h25	200°C	30,8	30,2	9,3	28,5	1,2	10,4	2,5	8,5	0	0	89,0
7h15	200°C	28,6	27,8	8,9	33,3	1,3	8,5	2,1	10,0	0	0	87,9
9h40	200°C	27,6	28,3	9,5	33,3	1,4	8,2	1,7	11,3	0	0	87,0
12h05	200°C	27,9	27,3	9,2	34,2	1,4	7,1	1,2	13,0	0	0	85,7
14h30	200°C	26,7	26,5	9,0	36,4	1,4	6,9	1,5	16,3	0	0	82,2
16h55	200°C	26,5	26,3	9,3	36,5	1,4	6,8	1,2	16,7	0	0	82,1
33h50	220°C	32,7	28,0	9,4	28,3	1,6	12,9	0,5	16,3	1,8	0	81,4
41h05	220°C	30,4	26,4	9,3	31,7	2,2	10,7	0,4	18,1	2,0	0	79,5
48h20	240°C	34,6	28,8	9,6	18,7	8,2	14,3	0,3	13,7	1,7	0	84,3
50h45	240°C	33,7	27,9	9,3	19,2	10,0	12,0	0,2	13,7	1,7	0	84,4
53h10	240°C	33,4	27,8	9,4	19,3	10,1	11,7	0,2	14,0	1,7	0	84,0
55h35	240°C	33,3	27,1	8,9	19,3	11,2	11,5	0,2	14,0	1,8	0	84,0

\* pourcentage du composé dans les oxygénés

Si on compare les performances de MoO<sub>3</sub> seul et de 1Ru/MoO<sub>3</sub>, on voit qu'à température et temps de réaction identiques, la conversion est plus importante pour 1Ru/MoO<sub>3</sub> (10,4%) que pour MoO<sub>3</sub> seul (5%) (surtout à basse température). De plus, alors que sur MoO<sub>3</sub>, les premiers produits oxygénés ne sont détectés qu'à partir de 220°C et de plus en faible quantité (0,8%), ces derniers sont présents dès 200°C sur 1Ru/MoO<sub>3</sub> en quantité plus intéressante (33%). Quelle que soit la température de réaction, la sélectivité en produits oxygénés est nettement plus importante sur le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub> que sur le support seul. Pour les alcanes, la présence de ruthénium sur le support MoO<sub>3</sub> augmente le facteur de croissance de chaîne qui était de 0,4 à 200°C, sur MoO<sub>3</sub> seul tandis que pour 1Ru/MoO<sub>3</sub>, ce facteur est de l'ordre de 0,6 pour la même température de réaction.

On conclut donc que la présence du ruthénium, améliore la conversion en CO mais surtout augmente la sélectivité en produits oxygénés.

Nous allons travailler par la suite à une température de réaction de 200°C et voir dans quelles conditions on pourrait augmenter la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup>OH.

### **III- INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN RUTHÉNIUM**

Comme nous avons pu le voir précédemment, le ruthénium joue un rôle important dans l'exaltation des sélectivités en produits oxygénés. Ici nous allons faire varier le pourcentage en poids de ruthénium sur MoO<sub>3</sub>.

L'étude a été réalisée sur support commercial (noté MoO<sub>3comm</sub>). Deux catalyseurs ont ainsi été préparés avec 1% et 2% en poids de ruthénium notés respectivement 1Ru/MoO<sub>3comm</sub> et 2Ru/MoO<sub>3comm</sub>. Nous avons (tableau IV.6) rassemblé les résultats sur ces deux catalyseurs à une température de réaction de 200°C. Le prétraitement (comme convenu) a été réalisé dans les conditions habituelles à 350°C.

Tableau IV.6 : Influence de la concentration du ruthénium sur la distribution des produits hors CO<sub>2</sub>.

Catalyseurs	Temps (h)	%SC <sub>1</sub>	%SC <sub>2-C4</sub>	%SC <sub>5</sub> <sup>+</sup>	%SO <sub>x</sub>	% Conv
1Ru/MoO <sub>3comm</sub>	2h25	37,8	27,9	6,1	28,3	3,8
2Ru/MoO <sub>3comm</sub>	2h25	28,7	32,3	18,5	20,5	4,0
1Ru/MoO <sub>3comm</sub>	9h40	33,9	27,7	6,9	31,4	2,0
2Ru/MoO <sub>3comm</sub>	9h40	27,4	32,5	17,4	22,6	2,0

L'augmentation du pourcentage de ruthénium permet une augmentation de la proportion en alcanes lourds et engendre au contraire une diminution de la proportion en produits oxygénés. Il s'agit à 90% de diméthyléther et 10% en moyenne d'éthanol. Il n'a pas été observé de produits oxygénés au tout début du test catalytique.

La conversion en CO est un peu plus importante sur le catalyseur 2Ru/MoO<sub>3comm</sub>. L'augmentation de la proportion d'alcane lourds et celle de la conversion sur 2Ru/MoO<sub>3comm</sub> est liée à la propriété bien connue du ruthénium : sa capacité à donner des hydrocarbures à chaîne longue et à sa bonne activité dans la synthèse Fischer-Tropsch.

A conversion proche, le catalyseur 2Ru/MoO<sub>3comm</sub> donne moins de produits oxygénés que 1Ru/MoO<sub>3comm</sub>. C'est pourquoi dans les tests catalytiques qui vont suivre, nous avons utilisé le catalyseur à 1% en poids de ruthénium.

#### **IV- INFLUENCE DE LA NATURE DU SUPPORT**

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé deux catalyseurs : l'un sur support préparé au laboratoire, l'autre sur support commercial imprégnés tous deux avec 1% en poids de ruthénium : 1Ru/MoO<sub>3</sub> et 1Ru/MoO<sub>3comm</sub>.

Les tests catalytiques ont été réalisés à 200°C avec un prétraitement à 350°C sous dihydrogène. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.7 ci-après.

Tableau IV.7 : Influence de la nature du support sur la distribution des produits hors CO<sub>2</sub>.

Catalyseurs	Temps (h)	%SC <sub>1</sub>	%SC <sub>2-C4</sub>	%SC <sub>5</sub> <sup>+</sup>	%SO <sub>x</sub> .	% Conv
1Ru/MoO <sub>3</sub>	2h25	31,2	30,6	9,4	28,8	10,4
1Ru/MoO <sub>3comm</sub>	2h25	37,8	27,9	6,1	28,3	3,8
1Ru/MoO <sub>3</sub>	9h40	28,0	28,7	9,6	33,8	8,2
1Ru/MoO <sub>3comm</sub>	9h40	33,9	27,7	6,9	31,4	2,0

Sur les deux catalyseurs, on peut observer à température de réaction constante une augmentation de la sélectivité en produits oxygénés au cours du temps.

La conversion diminue avec le temps. L'activité est plus importante sur 1Ru/MoO<sub>3</sub> que sur 1Ru/MoO<sub>3comm</sub>, cela peut s'expliquer par le fait que sur le support MoO<sub>3</sub> préparé qui présente une aire spécifique plus importante que le support commercial (17m<sup>2</sup>/g) le ruthénium est mieux dispersé.

Sur ces deux catalyseurs, la sélectivité en produits oxygénés est du même ordre de grandeur, l'éthanol et le diméthyléther ont été décelés dans les deux cas. Cependant, parmi les composés oxygénés détectés, le méthanol n'est visible que dans le cas de 1Ru/MoO<sub>3</sub>. Il est possible que pour 1Ru/MoO<sub>3comm</sub>, le méthanol soit présent en trop faible quantité et dans ce cas, il pourrait être masqué par le diméthyléther.

Le catalyseur sur support préparé au laboratoire donne donc de meilleures performances en terme de sélectivité en alcools et d'activité. C'est donc sur ce type de catalyseurs que nous effectuerons les travaux qui vont suivre.

## **V- INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION DU SUPPORT**

Comme nous l'avons déjà expliqué au chapitre II, le support trioxyde de molybdène a été synthétisé par la méthode de coprécipitation proposée par Fransen [2]. Le solide ainsi préparé a été séché sous vide puis à l'étuve à 120°C pendant 12 heures.

L'échantillon obtenu a ensuite été divisé en deux. La première partie a été calcinée sous flux d'air pendant 3 heures à 350°C (la vitesse de montée en température étant de 0,5°C/min). La seconde moitié a été calcinée dans les mêmes conditions mais à 400°C.

Ces deux supports, désignés respectivement Mo<sub>35</sub> et Mo<sub>40</sub>, ont été imprégnés de la même manière par une solution aqueuse de ruthénium III de façon à obtenir 1% en poids de ruthénium, on les a noté 1Ru/Mo<sub>35</sub> et 1Ru/Mo<sub>40</sub>. Les deux catalyseurs ont subi le même prétraitement réducteur (à 350°C) et ont été testés à une température de réaction de 200°C.

Dans le tableau IV.8 sont reportées les valeurs de sélectivité en alcanes, en oxygénés, ainsi que les taux de conversion en CO pour les deux catalyseurs.

Intéressons nous tout d'abord à la conversion. A température de réaction égale, l'activité est plus importante sur 1Ru/Mo<sub>35</sub> que sur 1Ru/Mo<sub>40</sub> (voir graphe IV.4).

A conversion proche, le catalyseur 1Ru/Mo<sub>35</sub> produit plus d'alcanes lourds que son homologue calciné à 400°C (en moyenne 9% contre 5%).

La sélectivité en produits oxygénés est plus importante sur 1Ru/Mo<sub>35</sub> et ceci quel que soit le temps de réaction. 1Ru/Mo<sub>40</sub> ne produit pas d'éthanol avant 4h50 de réaction, par contre sur 1Ru/Mo<sub>35</sub>, celui-ci est présent dès le début de la réaction (après 2h25 de test) et sa proportion dans les produits oxygénés est plus élevée. Dans les deux cas le diméthyléther est présent en grande quantité (plus de 80% des produits oxygénés) mais en plus forte proportion sur 1Ru/Mo<sub>40</sub>.

Il semblerait que l'augmentation de la température de calcination du support favorise la déshydratation des alcools en alcènes. En effet la proportion en éthanol est moins importante sur 1Ru/Mo<sub>40</sub>, de plus on a pu observer une augmentation de la sélectivité en éthylène sur ce dernier catalyseur. Cette déshydratation n'est possible que suite à une augmentation de l'acidité. L'augmentation de la température de calcination entraîne donc un changement d'acidité, mais on ne sait pas s'il s'agit d'un changement dans le nombre de sites acides ou si c'est la force de ces sites qui change. Il est difficile ici de discuter du rapport diméthyléther/méthanol (qui aurait pu venir appuyer l'hypothèse d'une différence d'acidité) car il existe une incertitude assez importante sur la détermination du pourcentage en méthanol.

Il est intéressant de noter que la sélectivité en CO<sub>2</sub> est plus importante sur 1Ru/Mo<sub>40</sub>, cela est sans doute à corréliser avec la différence de sélectivité en oxygénés renforçant ainsi l'existence d'un lien entre ces deux sélectivités.

Tableau IV.8 : Influence de la température de calcination du support sur les sélectivités et la conversion

catalyseurs	Temps (h)	%SC <sub>1</sub>	%SC <sub>2-C<sub>4</sub></sub>	%SC <sub>5</sub> *	%SO <sub>x</sub>	%SCO <sub>2</sub>	%Conv	%C <sub>1</sub> OH*	%C <sub>2</sub> OH*	%C <sub>3</sub> OH*	%C <sub>4</sub> OH*	%DME*
1Ru/Mo <sub>35</sub>	2h25	30,8	30,2	9,3	28,5	1,2	10,4	2,5	8,5	0	0	89,0
1Ru/Mo <sub>40</sub>	2h25	35,8	30,4	4,7	24,9	4,1	6,8	3,8	0	0	0	96,2
1Ru/Mo <sub>40</sub>	4h50	34,2	30,2	5,6	25,6	4,4	5,6	3,4	4,1	0	0	92,5
1Ru/Mo <sub>35</sub>	9h40	27,6	28,3	9,5	33,3	1,4	8,2	1,7	11,3	0	0	87,0
1Ru/Mo <sub>40</sub>	9h40	32,4	28,7	5,7	27,3	5,9	4,0	3,3	5,6	0	0	91,1
1Ru/Mo <sub>35</sub>	12h05	27,9	27,3	9,2	34,2	1,4	7,1	1,2	13,0	0	0	85,7
1Ru/Mo <sub>40</sub>	12h05	30,9	29,2	6,0	27,8	6,1	3,8	3,0	5,8	0	0	91,2
1Ru/Mo <sub>35</sub>	16h55	26,5	26,3	9,3	36,5	1,4	6,8	1,2	16,7	0	0	82,1
1Ru/Mo <sub>40</sub>	16h55	30,4	29,2	5,4	28,5	7,0	3,4	3,0	5,9	0	0	91,2

\* pourcentage du composé dans les oxygénés

figure IV.4 : Evolution de la conversion en fonction du temps sur 1Ru/Mo<sub>35</sub> et 1Ru/Mo<sub>40</sub> à une température de réaction de 200°C

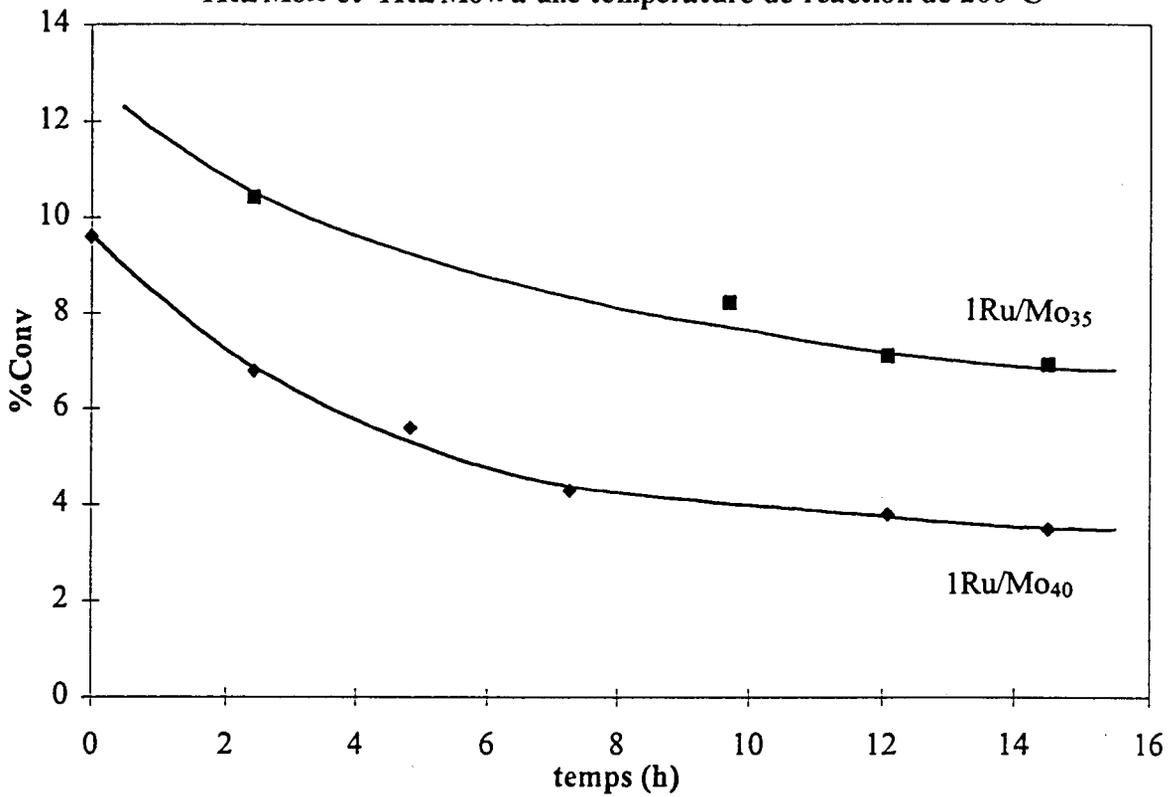
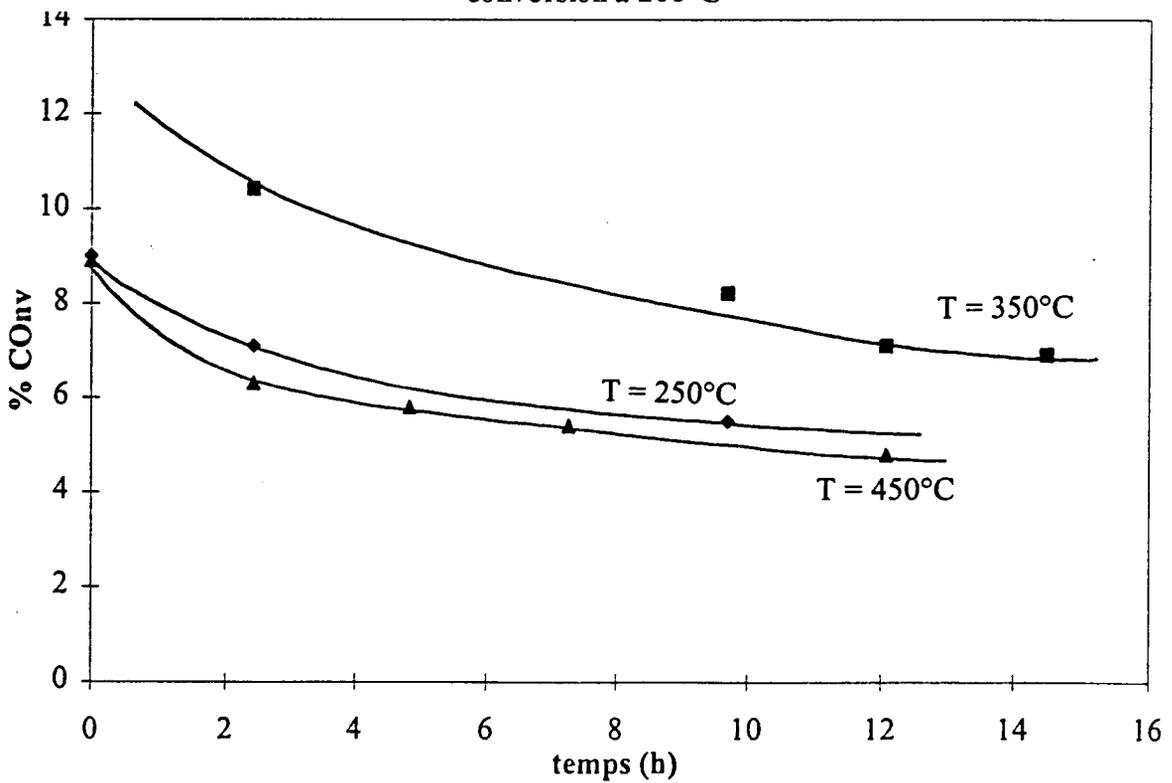


figure IV.5 : Influence de la température de réduction sur la conversion à 200°C



Il s'agit ici d'une étude faite après prétraitement réducteur à 350°C, nous avons également mené ce travail à d'autres températures de prétraitement notamment à 250°C et 450°C (tableau IV.9) et il s'est avéré que les mêmes phénomènes étaient observables : une meilleure sélectivité en alcools sur les catalyseurs supportés sur MoO<sub>3</sub> calciné à 350°C ainsi qu'une meilleure conversion en CO. Pour la suite, nous avons donc retenu le support calciné à 350°C.

Tableau IV.9 : Influence de la température de calcination sur les sélectivités en produits oxygénés et conversion à 200°C et 2h25 de réaction.

Catalyseurs	Température de réduction					
	250°C		350°C		450°C	
	%Conv	%Sox.	%Conv	%Sox.	%Conv	%Sox.
1Ru/Mo <sub>35</sub>	7,1	39,0	10,4	28,5	6,3	19,5
1Ru/Mo <sub>40</sub>	4,0	35,2	6,8	24,9	3,2	9,6

## **VI- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE PRETRAITEMENT**

Parallèlement à l'étude de l'influence de la température de calcination, nous avons effectué des tests catalytiques à différentes températures de prétraitement réducteur : 250°C, 350°C, et 450°C.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.10.

Une diminution de la température de réduction contribue à augmenter la sélectivité en produits oxygénés : après 2h25 de réaction, elle est de 39% pour le catalyseur réduit à 250°C et 19,5% pour celui à 450°C.

En début de test catalytique, le catalyseur réduit à 450°C ne donne que du diméthyléther, l'éthanol n'apparaît qu'après 5h00 de réaction en quantité très faible. Par contre sur le solide réduit à 250°C, la sélectivité en produits oxygénés est importante et après 2h25 de test, on détecte les alcools jusqu'au butanol (ce dernier étant présent en très faible quantité).

Le catalyseur réduit à 350°C est un cas intermédiaire, sa sélectivité en produits oxygénés est meilleure que celle du solide réduit à 450°C, mais inférieure à celle après réduction 250°C.

Tableau IV.10 : Influence de la température de prétraitement réducteur sur les sélectivités et la conversion

Température de réduction	Temps (h)	%SC <sub>1</sub>	%SC <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	%SC <sub>3</sub>	%SO <sub>x</sub>	%SCO <sub>2</sub>	%Conv	%C <sub>1</sub> OH*	%C <sub>2</sub> OH*	%C <sub>3</sub> OH*	%C <sub>4</sub> OH*	%DME*
250°C	2h25	31,9	21,9	5,0	39,0	2,2	7,1	0	18,6	2,9	0,5	78,0
350°C	2h25	30,8	30,2	9,3	28,5	1,2	10,4	2,5	8,5	0	0	89,0
450°C	2h25	41,1	31,1	3,4	19,5	4,8	6,3	0	0	0	0	100
250°C	9h40	30,3	19,6	6,2	41,5	2,4	5,5	0	16,3	4,9	2,4	76,5
350°C	9h40	27,6	28,3	9,5	33,3	1,4	8,2	1,7	11,3	0	0	87,0
250°C	12h05	30,0	18,9	6,8	41,8	2,5	5,3	0	16,0	4,3	3,7	76,0
350°C	12h05	27,9	27,3	9,2	34,2	1,4	7,1	1,2	16,3	0	0	82,2
450°C	12h05	35,9	29,6	4,9	24,3	5,3	4,8	0	4,7	0	0	95,3

\* pourcentage du composé dans les oxygénés

La conversion en CO ne suit pas la même loi, le catalyseur réduit à 350°C présente la conversion la plus élevée quelque soit le temps de réaction (figure IV.5).

## **VII- EFFET DE L'AJOUT DE PROMOTEUR**

Comme décrit dans la littérature [3,4], il a été prouvé que l'ajout de potassium permettait d'exalter la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup>OH. C'est pourquoi nous avons préparé un catalyseur à 1% en poids de potassium sur 1Ru/MoO<sub>3</sub> préalablement préparé comme expliqué au chapitre II.

Un test catalytique préliminaire a donc été mené sur 1K/1Ru/MoO<sub>3</sub> réduit à 350°C pendant 3 heures à des températures de réaction de 200°C, 220°C et 240°C.

Nous avons pu remarquer dans un premier temps une augmentation de la sélectivité en alcanes lourds (12%). Par contre, l'ajout de 1% de potassium réduit l'activité du catalyseur, elle varie de 9,3 (en début de réaction) à 6,4 (après 9h40).

La sélectivité en produits oxygénés est plus faible que celle calculée sur le catalyseur 1Ru/MoO<sub>3</sub> (22% contre 34%). Mais les alcools lourds sont présents en quantité plus importante (22,4% pour le catalyseur promu contre 16,3% pour 1Ru/MoO<sub>3</sub>).

## CONCLUSION

L'étude des différents catalyseurs à base de ruthénium dans la réaction  $\text{CO} + \text{H}_2$  a permis de montrer que ceux supportés sur zircone, oxyde de titane et alumine ne donnaient pas ou très peu de produits oxygénés. Nous avons pu déterminer par différentes techniques de caractérisations physico-chimiques que ces supports n'étaient pas réduits suite au traitement à  $350^\circ\text{C}$  sous dihydrogène. D'autre part, il a été observé que sur les catalyseurs  $\text{Ru}/\text{WO}_3$  et  $\text{Ru}/\text{MoO}_3$  des produits oxygénés étaient formés en quantité non négligeable, catalyseurs sur lesquels on a pu mettre en évidence une réduction partielle des supports  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$ , le catalyseur  $\text{Ru}/\text{MoO}_3$  pour lequel le support est le plus réduit donne le plus d'alcools. A la vue de ces premiers résultats un lien semble exister entre la sélectivité en produits oxygénés et le degré de réduction du support.

Une série d'études comparatives entre catalyseurs supportés sur oxyde de molybdène permet de tirer les conclusions suivantes :

La présence du ruthénium est nécessaire à la fois pour améliorer la conversion et la sélectivité en produits oxygénés. Par contre l'augmentation du pourcentage en poids de précurseur (passant de 1 à 2%) ne semble pas avoir d'effet sur la conversion et de plus on observe une augmentation de la sélectivité en alcanes lourds au détriment de la sélectivité en produits oxygénés qui diminue.

La température de réaction joue un rôle important. Bien qu'elle affecte très peu les sélectivités en alcanes, une augmentation de la température de réaction permet d'exalter la sélectivité en  $\text{CO}_2$  tandis que celle en produits oxygénés diminue (cependant, les alcools lourds sont présents en quantité plus importante). La conversion quant à elle augmente avec la température.

Apparemment, la surface du support ne joue un rôle que sur la conversion puisque la diminution de l'aire spécifique du support  $\text{MoO}_3$  (par utilisation du support commercial) entraîne une diminution de la conversion sans modification de la sélectivité en produits oxygénés.

Suite à une étude entre catalyseurs dont les supports ont été calcinés à différentes températures (350°C et 400°C), on a montré que le catalyseur 1Ru/Mo<sub>35</sub> donne de meilleurs résultats en terme de conversion et de sélectivité en produits oxygénés. Lorsque la température de calcination du support augmente, on observe non seulement une diminution de la sélectivité en produits oxygénés mais également une diminution de la proportion en éthanol. Il semblerait qu'il y ait déshydratation des alcools en alcènes, hypothèse qui est renforcée par le fait que pour le catalyseur 1Ru/MoO<sub>40</sub> on a décelé une quantité plus importante en éthylène. Cette déshydratation est liée à une augmentation de l'acidité du support MoO<sub>3</sub>. L'augmentation de la température de calcination entraîne donc un changement de l'acidité, mais comme il a déjà été signalé, on ne sait pas s'il s'agit d'un changement dans le nombre de sites acides ou si c'est la force de ces sites qui change.

Un autre moyen de mettre en évidence l'augmentation de l'acidité du support est de comparer les rapports diméthyléther/méthanol. En effet, l'utilisation d'un support acide entraîne la formation de diméthyléther due à une réaction secondaire du méthanol sur les sites acides du support [5,6,7]. Il ne nous a pas été possible ici de comparer les rapports diméthyléther/méthanol puisqu'il existe une grande incertitude sur la détermination du pourcentage en méthanol. Cependant la dépendance du diméthyléther par rapport au méthanol est facilement visible puisqu'on observe au cours des tests catalytiques une diminution du diméthyléther au profit du méthanol comme décrit par Ali et ses collaborateurs [5].

Le degré de réduction du support joue également un rôle important puisque le maximum de sélectivité en produits oxygénés a été relevé pour le catalyseur réduit à 250°C, celui réduit à 450°C donnant le moins d'alcools. Rappelons ici que plus on augmente la température de prétraitement, plus le support est réduit. Les résultats obtenus sont à associer au degré de réduction du support, pour obtenir des produits oxygénés, il est nécessaire que le support soit partiellement réduit mais pas trop. Le degré de réduction du support induit un comportement catalytique différent du ruthénium.

Nous avons observé également lors de l'étude en fonction de la température de prétraitement que la diminution de la sélectivité en produits oxygénés s'accompagne d'une augmentation de la sélectivité en CO<sub>2</sub>.

Enfin, bien qu'une seule expérience ait été réalisée avec une teneur en potassium de 1%, on peut tout de même remarquer l'augmentation de la proportion en alcools lourds dans les produits oxygénés. Le potassium vient neutraliser les sites acides du support [3], cela pourrait donc expliquer le fait que l'on ait moins de diméthyléther comme discuter précédemment [5,6].

Toutes nos observations, en particulier : le lien entre le degré de réduction du support et la sélectivité en produits oxygénés et le lien de cette dernière sélectivité avec celle en CO<sub>2</sub>, nous ont permis de proposer un modèle (figure IV.6) permettant d'expliquer les différents phénomènes.

- Suite au traitement réducteur sous dihydrogène à 350°C, les supports WO<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub> ont été partiellement réduits entraînant la formation de lacunes d'oxygène.

- Le CO vient s'adsorber de façon non dissociative dans une lacune voisine de la particule de ruthénium métallique. Une espèce formiate est alors formée due à l'insertion de ce CO dans une liaison hydroxyl [8], adsorbé à la surface du ruthénium (**étape A**) (ce groupement –OH est formé par adsorption dissociative de CO et H<sub>2</sub>). L'intermédiaire formiate a été utilisé par de nombreux auteurs [8,9,10] pour expliquer la formation des produits oxygénés.

- Il y a alors deux possibilités en fonction de la stabilité de l'espèce formiate. Si cette dernière n'est pas stable, elle se décompose en CO<sub>2</sub> (**étape B**) et laisse des particules de ruthénium avec des espèces –CH<sub>2</sub>R adsorbées à sa surface, permettant la formation d'alcane (par hydrogénation de l'espèce –CH<sub>2</sub>R) et d'alcènes. Par contre si l'espèce formiate est suffisamment stable on a adsorption de l'espèce –CH<sub>2</sub>R sur cette dernière permettant la formation d'une espèce dialcoxy (**étape C**) qui par hydrogénation permet la formation d'alcools et d'eau (**étape D**).

La croissance de chaîne des alcools ainsi que celle des alcanes se fait par un mécanisme d'oligomérisation classique sur les espèces –CH<sub>2</sub>R.

Ce modèle permet d'expliquer la formation des différents produits détectés notamment les alcanes et les alcools. Il montre qu'il est nécessaire que le support soit partiellement réduit pour avoir formation d'alcools (liée à la présence des lacunes) et que la sélectivité en CO<sub>2</sub>

augmente au détriment de celle en alcools (liée à la stabilité de l'espèce intermédiaire formiate).

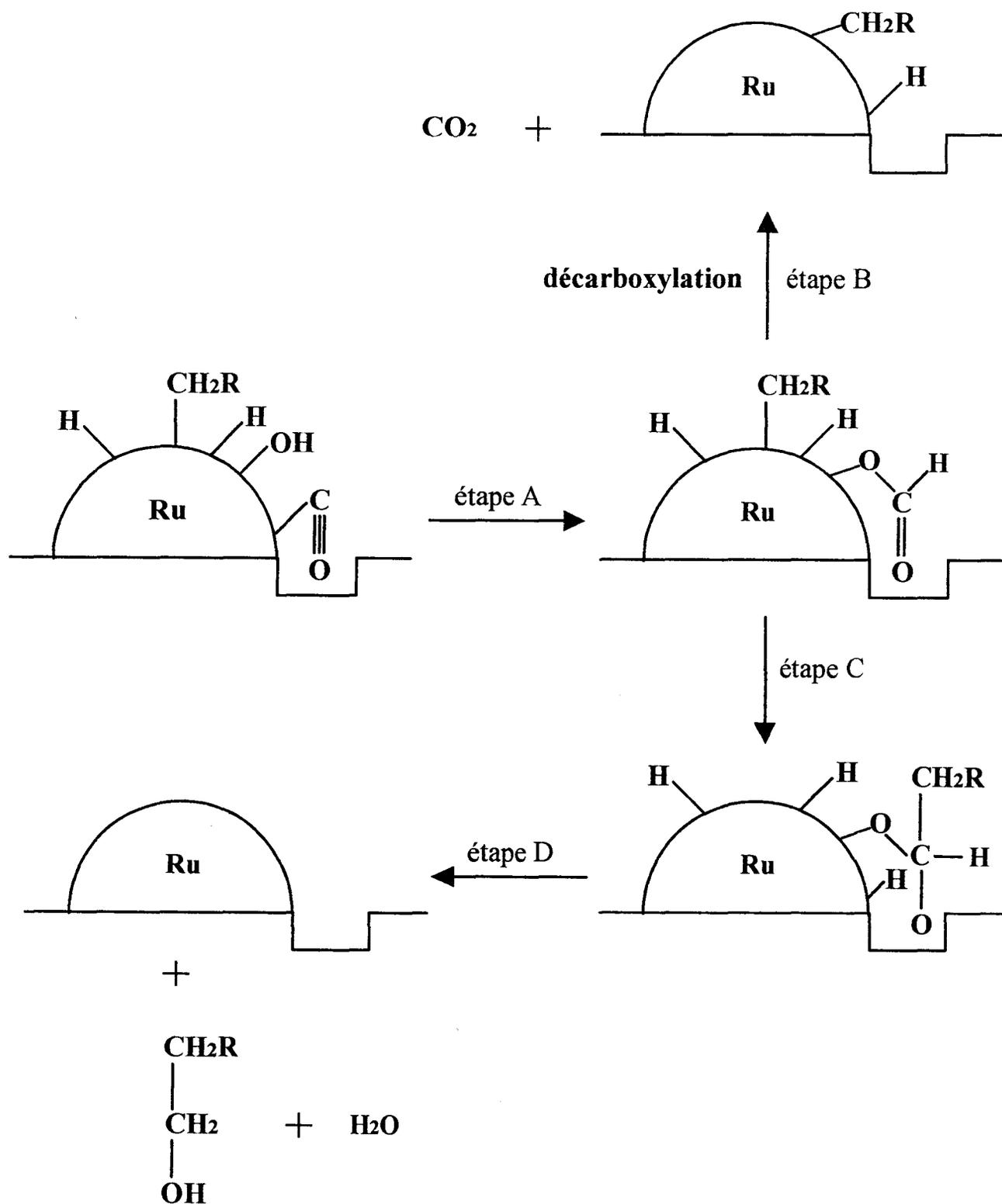
Le modèle proposé ici est basé uniquement sur la proximité entre une particule de ruthénium métallique et une lacune provenant de la réduction partielle du support. Il ne s'agit pas d'une modification des propriétés électroniques du ruthénium.

Cependant, il a été reporté [11] que, pour les catalyseurs du type Ru-Mo, la formation d'alcools a lieu dans les sites du type Ru-O-Mo. Mitchell et ses collaborateurs [12] ont mis en évidence l'existence de ce type de site sur le catalyseur Ru-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un modèle a également été proposé [13] qui tend à expliquer l'effet du molybdène sur le ruthénium. Deux idées ont été avancées :

- Le molybdène partiellement réduit (probablement en Mo<sup>4+</sup>) peut être le site actif pour la production d'alcools.

- Mo<sup>4+</sup> peut rendre le ruthénium voisin partiellement positif (du à un transfert de charges entre Mo<sup>4+</sup> et Ru<sup>0</sup>) [13,14], ce site du ruthénium devient donc actif pour la production de produits oxygénés. Il s'agit en fait ici d'un changement dans le caractère électronique du ruthénium.

Figure IV.6 : Mécanisme de la réaction d'hydrogénation de CO



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H. ABREVAYA, M.J. COHN, W.M. TARGOS et H.J. ROBOTA  
Catl. Lett., 1990, 7, 183-196
- [2] T. FRANSEN, P.C. VAN BERGE, P. MARS  
React. Kinet. Catal. Lett., 1976, 5, 4, 445-452
- [3] J.-W. CHEN, S.-C. HUANG et W.-J. WANG  
J. Chin. Inst. Chem. Eng., 1988, 5, 263
- [4] J. PEREZ-ZURITA, J.C. MARTIN, M. GOLDWASSER, M.L. CUBEIRO,  
G. LECLERCQ, L. LECLERCQ, M. DUFOUR, G.C. BOND  
dans «Advances of alcohols fuels in the world »  
Proc. XII International Symposium on alcohol Fuel,  
Zhu Qiming Ed., Tsinghua Univ. Press, 1998, 43
- [5] S.H. ALI, J.G. GOODWIN  
J. Catal., 1998, 176, 3-13
- [6] A. GOTTI, R. PRINS  
J. Catal., 1998, 175, 302-311
- [7] S.H. ALI, J.G. GOODWIN  
J. Catal., 1997, 171, 333
- [8] C. HUBERT  
Etude du mécanisme de la réaction du gaz de synthèse  
Préparation de catalyseurs à base de cuivre et cobalt.  
Thèse de doctorat : Chimie : ULB : 1997

- [9] D.B. CLARK, A.T. BELL  
J. Catal., 1995, **154**, 314-328
- [10] A KIENNEMANN, C. DIAGNE, J.P. HINDERMANN  
Applied Catalysis, 1989, **53**, 197
- [11] M. INOUE, T. MYAKE, Y. TAKEGAMI, T. INUI  
Applied Catalysis, 1984, **11**, 103
- [12] P.C.H. MITCHELL, C. SCOTT, J.P. BONELLE, J. GRIMBLOT  
J. Catal., 1987, **107**, 482
- [13] M.J. PEREZ ZURITA, I.S. HENRIQUEZ, M.R. GOLDWASSER, M.L. CUBEIRO,  
G.C. BOND  
J. Molec. Catal., 1994, **88**, 213
- [14] C.E. SCOTT, T. ROMERO, E. LEPORE  
Applied Catalysis, 1995, **125**, 71-79

**- CONCLUSION GENERALE -**

## CONCLUSION GENERALE

Le but de cette étude était de développer des catalyseurs à base de ruthénium capables de donner des alcools lourds à partir de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone.

Pour atteindre cet objectif, nous avons déposé le ruthénium sur des supports oxydes de métaux de transition : l'oxyde de zirconium, de titane, de tungstène et de molybdène. Ces supports sont susceptibles d'être réduits et donc sont capables de conduire à des interactions métal-support induisant ainsi des modifications dans les propriétés électroniques du ruthénium.

L'alumine a été choisie comme support de référence, car elle n'entraîne pas d'interactions avec les métaux.

Nous avons, dans un premier temps, montré que le catalyseur à 1 % en poids de ruthénium sur alumine ne donne pas de produits oxygénés à partir du gaz de synthèse et que de plus, la stabilité du ruthénium sur un tel support est très faible.

Au contraire, quand le ruthénium est supporté sur d'autres oxydes, son comportement catalytique est complètement différent, et des composés oxygénés sont détectés en quantité variable.

Les résultats de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, ainsi que ceux de l'étude thermogravimétrique de la réduction des catalyseurs ont montré que les supports qui se réduisent le plus lors du traitement sous dihydrogène à 350°C, sont l'oxyde de tungstène et de molybdène.

Par ailleurs, les catalyseurs supportés sur  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$  ont montré une bonne sélectivité en produits oxygénés (surtout à une température de réaction de 200°C).

C'est le catalyseur 1Ru/ $\text{MoO}_3$  pour lequel le support se réduit le plus qui produit le plus d'alcools. Il semble donc qu'il y ait un lien entre le degré de réduction du support et la sélectivité en produits oxygénés. La réductibilité du support a donc un rôle important sur les performances catalytiques du ruthénium.

Les résultats de chimisorption, même s'ils doivent être pris avec une grande précaution, nous ont permis de montrer que le catalyseur 1Ru/ $\text{MoO}_3$  chimisorbe des quantités importantes de CO sans doute parce que le support est susceptible d'adsorber lui-même du

CO à cause de la présence de lacunes d'oxygène créées lors de la réduction importante du support  $\text{MoO}_3$ .

D'autre part, il a été observé que  $1\text{Ru}/\text{WO}_3$  ne chimisorbe pas de CO ; ceci pourrait expliquer la faible conversion en CO obtenue sur ce catalyseur.

Les études réalisées sur le catalyseur  $1\text{Ru}/\text{MoO}_3$  (influence du support, de la teneur en ruthénium, de la température de calcination, de la température de réduction et de la température de réaction) ont permis de conclure que celui-ci donne les meilleures performances autant en activité qu'en sélectivité en produits oxygénés, quand l'aire spécifique du support est plus grande, sa température de calcination est de  $350^\circ\text{C}$ , la teneur en ruthénium de 1% en poids et avec un prétraitement réducteur à  $250^\circ\text{C}$  et enfin comme prévu par la thermodynamique, une température de réaction moins élevée ( $200^\circ\text{C}$ ).

L'obtention d'une sélectivité en produits oxygénés comme celle observée sur ce catalyseur nous permet d'affirmer que ce solide est très prometteur. On peut espérer accroître encore ses performances en optimisant les conditions expérimentales de réaction, notamment en précisant la température de réduction (autour de  $250^\circ\text{C}$ ) et en effectuant une étude approfondie en présence de promoteurs tels que le potassium ou le fer.

