

INTRODUCTION

La synthèse du méthanol par hydrogenation de CO_2 et/ou CO sur des catalyseurs Cu/ZnO est un **procédé industriel** très important. De nombreux travaux de recherche lui ont été **consacrés, tant au niveau fondamental qu'au point de vue appliqué**. L'**essentiel des résultats** est résumé dans les références [1,2,3]. Par ailleurs plusieurs points de **controverse** subsistent **encore, tels que le rôle de ZnO et la nature des sites actifs**. Le **cuivre métallique** est **souvent** cité comme étant la phase active [4,5,6]. D'autres chercheurs affirment **que Cu^+ associé à ZnO est le centre actif** en synthèse du méthanol [1,7,8]. **Récemment, certains** auteurs suggèrent que Cu^0 et Cu^+ sont tous les deux nécessaires pour la formation du méthanol [9].

La **préparation conventionnelle** des catalyseurs Cu/ZnO est basée sur la coprecipitation de nitrates de Cu(II) et de Zn(II) par le carbonate de sodium [10]. C'est un enchaînement très **complexe d'étapes unitaires** qui **conditionnent les caractéristiques** du solide et les performances du catalyseur final. Toutes les études faites **tendent à optimiser les conditions opératoires** de la coprecipitation de **façon à obtenir** des phases mixtes, **lesquelles** après décomposition **thermique donnent** des oxydes mixtes bien dispersés et **une grande** surface spécifique. Dans ce but, nous **avons** préparé une **série de précurseurs** par précipitation, **mais** en variant l'ordre d'addition des **réactifs**. A **notre connaissance**, ce paramètre a été peu étudié.

D'autre part et **afin** de comprendre l'influence du zinc et **le rôle** de Cu^+ , nous avons préparé et utilisé comme **précurseur** un nouveau complexe mixte de Cu(I) et Zn(II) . La structure de ce composé a été **étudiée** en **diffraction X sur monocristal** [11].

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des précurseurs et procédures d'activation

Le complexe mixte **étudié**, noté ZCEI, a été préparé comme décrit dans la référence [12]. L'**échantillon** préparé par co-précipitation est obtenu en **ajoutant à**

85°C, sous agitation et goutte-à-goutte, 10 mL d'une solution aqueuse de Na_2CO_3 (1 mol/L) au mélange $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (5 mL, 1 mol/L) + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (5 mL, 1 mol/L), il sera note CP. Le troisième échantillon, note CPE, est préparé par précipitations successives, en précipitant en premier $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (5 mL, 1 mol/L) avec la quantité stoechiométrique de carbonate, puis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ est ajouté (5 mL, 1 mol/L), et la précipitation par Na_2CO_3 est poursuivie (5 mL, 1 mol/L). Le dernier échantillon, note CPF, est préparé de la même façon que l'échantillon CPE, sauf que le composé intermédiaire de cuivre est filtré avant l'ajout de la solution de zinc. Les composés finaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée puis séchés pendant une nuit à 80°C. le rapport molaire final Cu/Zn est de 50150.

Les précurseurs séchés sont calcinés sous air à 450 °C (4 °C/min, plateau 3 h) puis réduits sous H_2 (5 % H_2 dans N_2 , 4 °C/min, plateau à 300 °C, 3 h). Avant le test catalytique, les catalyseurs sont réduits dans les mêmes conditions.

Caractérisation

* *Diffraction X (DRX)* : l'analyse des phases est faite sur un diffractomètre Siemens D-500, utilisant la radiation de Cu, et avec monochromateur graphite arrière ($\lambda(\text{K}\alpha_1) = 1.54060 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes sont enregistrés en mode pas à pas (0.02 ou 0.04°, 1 s). Les phases présentes sont identifiées en utilisant la base PDF [13] associée au programme Search ; l'exploitation des spectres est faite à l'aide des logiciels Eva et Profile (Socabim, France). La taille des cristallites est déterminée à partir de la largeur intégrale β (surface/hauteur) pour différents pics en utilisant la relation de Scherrer [14] : $D = \lambda/\beta^* \cdot \cos\theta$, où θ est l'angle de Bragg, D la taille moyenne des cristallites et β^* la largeur intégrale conigée (référence LaB₆, fonction de pseudo-Voigt).

* *Aire B.E.T et surface de Cu* : l'aire spécifique des catalyseurs est déterminée par la méthode BET (physiosorption de N_2 , appareil Flowsorb-11, Micromeritics. La surface spécifique du cuivre est déterminée par chimisorption de N_2O sur un appareil

chromatographique pulse en accord avec la methode decrite dans la reference [15]. Des pulses de N_2O (0.25 cm^3) sont injectés toutes les 2 minutes sur le catalyseur pré-reduit ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, 3 h, 5 % H_2 dans N_2 , 1 bar). La surface de cuivre est calculée pour la stoechiometrie $Cu/N_2O = 2/1$, en prenant pour densité moyenne de surface du cuivre la valeur $1.46 \times 10^{19} \text{ at/m}^2$.

* Réduction en température programmée (RTP) : appareil chromatographique pulse (pulses de H_2 : 0.22 cm^3 , toutes les 2 minutes, $4 \text{ }^\circ\text{C/min.}$, de 20 à $500 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tests catalytiques

Les catalyseurs sont testés en synthèse du methanol a partir d'un melange reactionnel 25 % CO + 8 % CO_2 + 67 % H_2 , a pression atmospherique et a $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (300 mg du catalyseur ; $VVH = 1900 \text{ h}^{-1}$). Les gaz sont analyses par chromatographie en phase gaz (colonne Porapak Q, F.I.D).

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractisation des précurseurs séchés

Les notations utilisees pour les différents précurseurs sont reportés sur le tableau I. Tous les échantillons sont calcines a $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau I. Notation des précurseurs et caractéristiques des échantillons.

Précurseurs	phases	notation	(Zn/Cu)at.	ref.
$[Zn(en)][Cu(CN)_3]$	$[Zn(en)][Cu(CN)_3]$	ZCE1	50:50	[12]
$(Cu^{2+} + CO_3^{2-}) + Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	X (100%) +traces Ax*	CPE	55:45	[16]
$(Cu^{2+} + Zn^{2+}) + CO_3^{2-}$	Ax + X (82%)	CP	48:52	[16]
$(Cu^{2+} + CO_3^{2-})$, filtration, + $Zn^{2+} + CO_3^{2-}$	Ax + X (32%)	CPF	50:50	[16]

* Ax : aurichalcite $(Cu_xZn_{1-x})(CO_3)_2(OH)_6$; X : phase non identifiée (% de la phase X)

Le précurseur bimétallique presente un reseau polymere s'étendant dans les 3 directions, sans aucun contact entre le Cu et le Zn. Le cuivre(I) et le zinc(II) présentent une géométrie tétraédrique [11].

Les précurseurs préparés par précipitation, contiennent la phase aurichalcite (PDF 17-743) et une phase non identifiée que nous avons notée X (figure 1). Cette phase X dont les pics les plus intenses correspondent à $d = 6.924 \text{ \AA}$ (intensité relative 100) et 3.454 \AA (intensité relative 70) se retrouvent dans le diffractogramme de la gerhardtite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (PDF 15-14), mais il n'y a pas accord avec la position et l'intensité des autres raies. Le pourcentage relatif de la phase X (tableau I) a été estimé à partir des surfaces du pic de la phase X à 25.4° et du pic de la phase aurichalcite à 27.4° (voir flèches, figure 1). On peut donc conclure que les précipitations simultanées (échantillon CP) ou successives du cuivre et du zinc (échantillon CPE) favorisent la formation des deux phases Ax et X, mais que la filtration du composé intermédiaire diminue la proportion de la phase X (échantillon CPF).

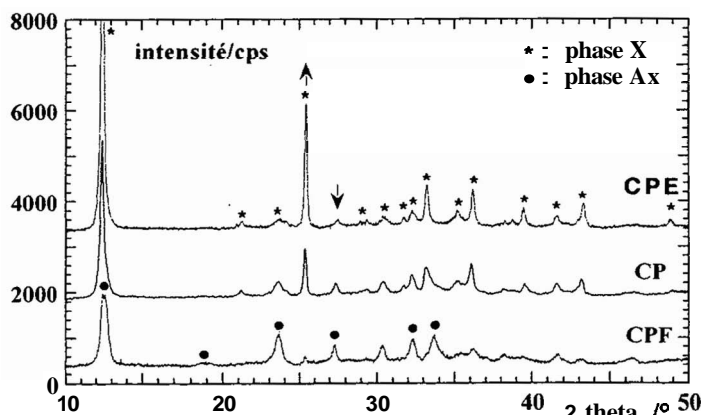


Figure 1. Diffractogrammes des phases obtenues par précipitation.

Caractérisation des composés après calcination

L'analyse par diffraction X révèle que la décomposition thermique des précurseurs conduit aux phases oxydes $\text{CuO} + \text{ZnO}$. Le rapport des intensités $I(\text{CuO})/I(\text{ZnO})$ (corrigé du rapport atomique initial Zn/Cu) est plus faible pour

l'échantillon ZCE1 par rapport **aux autres** (figure 2 et tableau II). Nous pouvons **donc** conclure que pour l'échantillon ZCE1, une **partie** de **cuivre** n'est pas présente **sous forme** d'oxyde bien **cristallisé** [17]. Les tailles des cristallites de **CuO** sont plus **grandes** que celles de **ZnO** pow le précurseur bimétallique (ZCE1), alors que l'on **observe** l'inverse pour les **précurseurs obtenus** par précipitation. L'évolution texturale des catalyseurs conventionnels est liée à la nature du précurseur. En effet, l'**augmentation** de la proportion de la phase X semble **conduire** à une augmentation de la taille des cristallites de **CuO** et de **ZnO** et par conséquent à une diminution de l'**aire spécifique**, ce qui est observé (Tableau II). Par **contre** le précurseur bimétallique (**échantillon ZCE1**) conduit à un mélange d'oxydes présentant une **aire BET** qui n'est plus en rapport avec la taille des cristallites.

La présence de la phase X au **stade** du **précurseur** ne semble pas favorable à l'obtention d'une **aire** spécifique importante après calcination.

Tableau II. Caractérisation des phases CuO et ZnO après calcination des précurseurs à 450°C et résultats de RTP.

précurseurs	% phase X	taille cristal. ^a CuO/ZnO (Å)	I(CuO)/I(ZnO) ^b	aire BET (m ² .g ⁻¹)	RTP max. (°C)	H/Cu
ZCE1		140/100	0.90	10.1	340	2.50
CPE	100	170/255	1.00	10.8	350	2.20
CP	82	130/190	1.00	14.0	330	2.00
CPF	32	70/110	1.00	25.4	280	2.20

^a déviation standard relative estimée 10 %;

^b rapport des intensités des pics voisins à 47.5° (ZnO) et 48.8° (CuO)

Les **profils RTP** représentés **sur** la figure 3, montrent qu'à l'exception de l'**échantillon CPF**, l'ensemble des catalyseurs présente un maximum de réduction vers 330-350°C. Le **composé CPF** se réduit à une température plus basse (280°C), en accord avec la taille plus faible des cristallites de **CuO**. **Rappelons** que ce catalyseur est **issu** essentiellement de la phase **aurichalcite**.

La consommation d'hydrogène montre que la réduction de CuO en Cu^0 est quantitative pour tous les catalyseurs. L'excès d'hydrogène du composé ZCE1, peut être attribué aux espèces carboxyliques résiduelles.

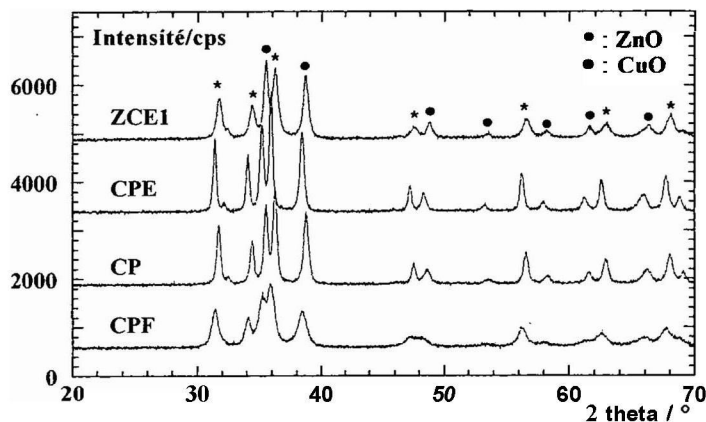


Figure 2. Diffractogrammes des précurseurs ZCE1, CPE, CP et CPF calcinés à 450°C.

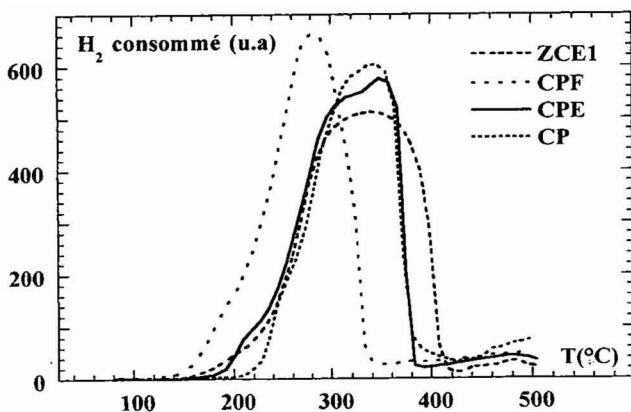


Figure 3. Profils RTP de ZCE1, CPE, CP et CPF calcinés à 450°C.

Caractérisation des catalyseurs réduits

Les **échantillons** sont **réduits** sous H_2 (5 % dans N_2) à 300°C pendant 3 h. Les **seules** phases identifiées par DRX après réduction sont **ZnO** et **Cu** (figure 4), ce qui prouve la réduction **totale** de **CuO**. Dans **le cas** des **échantillons** CP et CPE, **les tailles** des **crystallites** du cuivre sont plus petites que celle de l'oxyde **CuO**, en accord avec une réduction ne **modifiant** pas **le** nombre de cristallites et par conséquent sans effet de **frittage** ; **le rapport calculé** des **tailles Cu/CuO** pour un modèle cubique vaut **0.83**, en accord avec **les valeurs observées** : 0.92 ± 0.13 pour l'**échantillon** CP et 0.82 ± 0.12 pour l'**échantillon** CPE. Pour l'**échantillon** CPF, il y a une **légère** augmentation de la taille des cristallites de cuivre traduisant un **frittage** faible.

Par **contre** pour l'**échantillon** ZCEI, **le frittage** est **très** important ; la taille des cristallites de cuivre a double ce **qui** correspond à une diminution du nombre de cristallites d'un facteur 8. La taille des cristallites d'oxyde de zinc augmente légèrement, d'un facteur identique pour les différents **échantillons** (1.1 à 1.2).

L'**aire** métallique du cuivre **mesurée** par N_2O n'est pas en relation directe avec la taille des cristallites. Pour un modèle cubique avec **le même** nombre de faces accessibles on **déduit** la relation : taille x aire Cu = constante ; cette relation n'est pas **observée** pour les **échantillons** ZCEI et CPF **qui** présentent une aire métallique plus **importante** que **celle prévue** à partir des **deux** autres échantillons. **Nous** n'avons pas **d'interprétation** actuellement concernant ce désaccord. Il est **intéressant** à noter que le composé ZCEI **développe** une aire métallique voisine de CP et CPE.

Tableau III. Caractérisation des catalyseurs réduits.

précurseurs	phase X %	taille crist. ^a Cu/ZnO (Å)	aire Cu $m^2 \cdot g^{-1}$	activ.spécif. $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot g^{-1}$	activ.intrins. $\mu mol \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Cu$	aire Cu*taille
ZCEI		230/120	3.2	2.0	0.6	740
CPE	100	140/290	3.2	14.0	4.4	450
CP	82	120/1220	3.9	6.1	1.6	470
CPF	32	90/1120	13.3	7.4	0.6	1200

^{a)} deviation standard relative estimée : 15 % pour Cu et 10 % pour ZnO.

Catalyseurs cuivre-zinc : comparaison de préparations

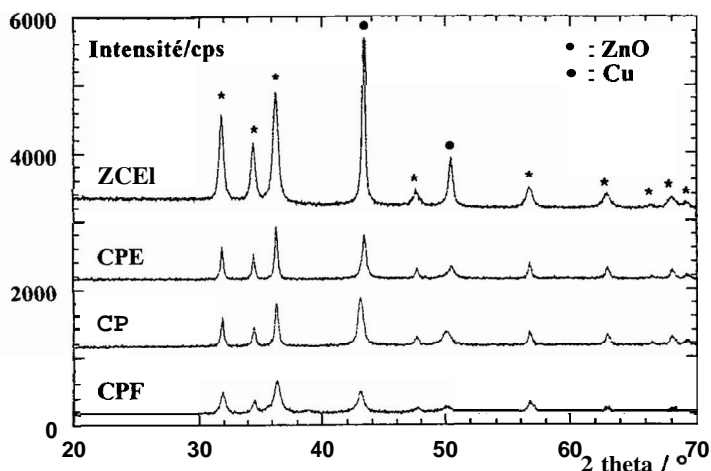


Figure 4. Diffractogrammes de ZCEI, CPE, CP et CPF après calcination et réduction

Activité catalytique

L'activité catalytique **définie** comme la vitesse de formation de CH_3OH , est donnée dans le tableau III. L'activité **spécifique**, c'est-à-dire par gramme de catalyseur est la plus importante pour l'échantillon CPE issu **majoritairement** de la phase X ; les échantillons présentant une proportion moins importante de cette phase X, manifestent une **activité** réduite de moitié, **alors** que pour l'échantillon ZCEI issu **du précurseur bimétallique**, l'activité est **beaucoup** plus faible. Il est intéressant de **calculer** à partir de ces données une **activité intrinsèque**, c'est-à-dire par unité de surface de **cuivre**. L'activité **intrinsèque** obtenue à partir de l'aire du cuivre (mesurée avec N_2O) est variable. Elle reste la plus importante pour l'échantillon CPE, mais montre une évolution en rapport avec la proportion de la phase X (échantillon CP et CPF). L'échantillon ZCEI se rapproche alors de l'échantillon CPF (tableau III) issu de la phase aurichalcite **majoritaire**. Aucune corrélation apparente n'est observée entre l'activité et l'aire **métallique**. La **mesure** de l'aire **métallique** n'est donc pas

suffisante pour caractériser ces échantillons. Pour des tailles et des aires voisines, l'activité intrinsèque peut varier fortement (comparer les échantillons CPE et CP qui présentent une activité intrinsèque variant dans un rapport de 3 à 1). Des études de spectroscopie photoélectronique de surface sont en cours afin de compléter la caractérisation de ces échantillons.

CONCLUSION

La comparaison entre méthode de précipitations simultanées (co-précipitation) et méthode de précipitations successives, a mis en évidence la formation de la phase aurichalcite et d'une phase X non identifiée. Cette phase X est majoritaire pour des précipitations successives sans filtration intermédiaire. Elle conduit à une taille plus importante des cristallites de Cu et ZnO. Néanmoins l'activité spécifique et surtout l'activité intrinsèque sont en relation avec la formation intermédiaire de cette phase qui semble donc bénéfique pour la synthèse du méthanol. L'échantillon issu du précurseur bimétallique présente une activité spécifique plus faible liée au frittage du cuivre lors de la réduction. Aucune relation n'a été mise en évidence entre l'activité et l'aire métallique, et la détermination de celle-ci n'est pas suffisante pour caractériser le catalyseur.

RÉFÉRENCES

- 1 Klier K. (1982) *Adv. Catal.* 31,243.
- 2 Giotti G. and Boccuzzi F. (1987) *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29, 151.
- 3 Bart J.C.J. and Sneed R. P (1987) *Catal. Today* 2, 1.
- 4 Clausen B.S. and Topsoe H. (1991) *Catal. Today* 9, 189.
- 5 Clausen B.S., Steffensen G., Fabius B., Villadsen J., Feidenhas' R. and Topsoe H. (1991) *J. Catal.* 132,524.
- 6 Duprez D., Fehrat-Hamida Z. and Bettahar M.M. (1990) *J. Catal.* 124, 1.
- 7 Klier K. (1984) *Appl. Surf Sci.* 19,267.
- 8 Ponc V. (1991) *Catal. Lett.* 11,249
- 9 Fujitani T., Saito M., Kanai Y., Kakumoto T., Watanabe T., Nakamura J. and Uchijima T. (1994) *Catal. Len.* 25, 271.

- 10 Waller D., Stirling D., Stone F.S. and Spencer M.S. (1989) *Faraday Disc. Chem. Soc.* 87, 107.
- 11 Cernak J., Kappenstein C., Chomic J. and Dunaj-Jurco M. (1994) *Z. Krist.* 209, 430.
- 12 Cernak J., Chomic J., Kappenstein C., Brahmi R. and Duprez D. (1996) *Themtochimica Acta* 276,209.
- 13 X-ray Powder Data File : 4-836 for Cu ; 36-1451 for zincite ZnO ; 41-254 for tenorite CuO.
- 14 Matyi R.J., Schwartz L.H. and Butt J.B. (1987) *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 29, 41.
- 15 Dvorak B., Pasek J. (1970) *J. Catal.* 667,108.
- 16 Brahmi R. (1994) These, Universite de Poitiers, n° 631.
- 17 Brahmi R., Kappenstein C., Cernak J. and Duprez D. (1998) Preparation of Catalysts VII, B. Delmon et al., Eds, Studies in Surface Sciences and Catalysis 118,403.