

Spectroscopie infrarouge in situ

Sites actifs et intermédiaires réactionnels en catalyse hétérogène

L'étude des spectres infrarouge d'un système catalytique (catalyseur solide sous flux de réactif), fonctionnant dans les conditions proches de celles de la réaction (température, flux, pression), permet d'accéder à la nature et à la structure des sites actifs et d'identifier, dans des cas favorables, les espèces adsorbées jouant le rôle d'intermédiaire réactionnel (établissement des mécanismes de réaction).

Technique

La technique nécessite l'utilisation d'une cellule infrarouge pouvant être utilisée comme réacteur. L'observation des spectres IR par transmission implique le compactage du catalyseur sous forme d'une pastille auto-supportée. Le volume de la cellule doit être réduit au minimum afin de favoriser le contact réactifs-catalyseur. Le spectre des réactifs et des produits en phase gaz est alors négligeable, ce qui facilite l'étude des espèces adsorbées.

La cuve IR-réacteur est alimentée en réactifs à l'aide des mêmes dispositifs (contrôleurs de flux massique, capteurs et régulateurs de pression, vannes de sécurité...) que ceux utilisés pour les études de réactivité. Elle est connectée aux techniques d'analyse habituelles (spectrométrie de masse, chromatographie en phase gaz, cellule IR gaz) pour la détermination de l'activité et de la sélectivité en produits formés. La température de la cellule peut atteindre 450 °C, la pression dépasser 30 bars et la vvh (volume de gaz par unité de volume de catalyseur et par heure) être supérieure à 100 000 h⁻¹. Grâce à la transformée de Fourier, les spectres IR peuvent être enregistrés toutes les secondes ou moins, temps également nécessaire à l'acquisition des spectres IR gaz et des spectres de masse, permettant des études en régime transitoire.

Applications

Catalyse acide

La technique permet de distinguer le rôle joué par les sites acides de Brønsted de celui des sites de Lewis grâce à l'adsorption d'une molécule basique qui empoisonne sélectivement un type de sites (ex. 2,6-diméthylpyridine pour l'acidité de Brønsted). L'observation des spectres IR sous flux permet de contrôler l'empoisonnement des sites dans les conditions de réaction et de relier les données catalytiques aux sites résiduels. Cet empoisonnement peut se faire par

introduction d'une faible quantité de base (par ex. : pyridine) en cours de réaction. La désorption lente de la base sous flux libère successivement les différents types de sites. L'étude du retour à l'activité permet d'accéder aux sites actifs et à leur sélectivité.

La méthode a été appliquée à la décomposition du méthyl tertio-butyl éther sur catalyseurs silice-magnésie et a montré que ce sont les sites acides de Brønsted qui sont à l'origine de l'activité en formation du méthanol et de l'isobutène. En oxydéshydrogénation du propane sur VPO/TiO₂, l'oxydation totale en CO_x a pu être reliée à l'acidité de Lewis.

Les zéolithes acides constituent un cas particulièrement favorable puisque les groupements hydroxyles responsables de l'acidité de Brønsted sont particulièrement bien caractérisés par IR. La conversion des hydrocarbures entraîne la formation de coke qui empoisonne les sites actifs. Il est possible de relier la perte d'activité (mesurée par analyse des produits) à la formation de coke (caractérisé par une bande IR vers 1 585 cm⁻¹) et à la décroissance de l'intensité des bandes ν(OH) caractéristiques des sites actifs.

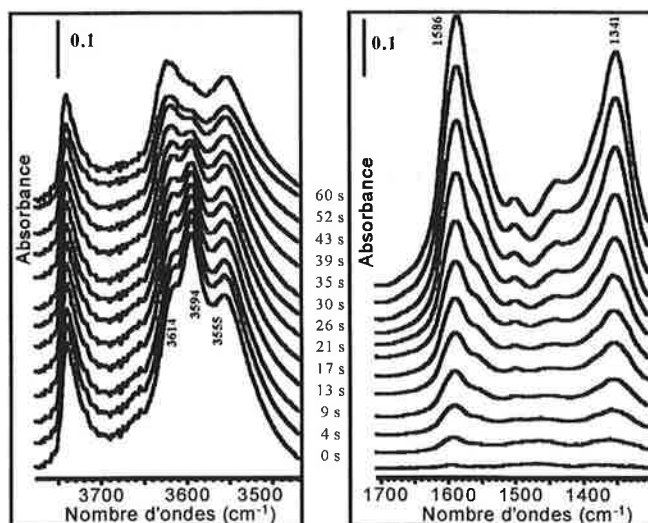


Figure 1 - Évolution du spectre IR d'une zéolithe au cours du craquage du n-hexane à 400 °C.

Appliquée au craquage du n-hexane à 400 °C sur zéolithe désaluminée, la méthode a montré l'activité des hydroxyles les plus acides, hydroxyles zéolithiques situés dans les supercages et perturbés par les espèces aluminiques extra-réseau [(bande ν(OH) vers 3595 cm⁻¹, figure 1)]. Ce résultat a pu être confirmé par des empoisonnements sélectifs utilisant la 2,6-diméthylpyridine. Par contre, la conversion du cyclohexène dans les mêmes conditions implique l'ensemble des sites acides de Brønsted, les hydroxyles les plus acides conduisant très rapidement à la formation de coke.

Synthèse du méthanol

L'état d'oxydation du cuivre, élément actif des catalyseurs $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_4$, peut être déterminé dans les conditions de réaction ($P_{\text{totale}} = 10$ bars, $T = 250$ °C) par le nombre d'onde $\nu(\text{CO})$ des espèces carbonyles adsorbées. La figure 2 montre qu'il augmente avec la pression partielle de CO_2 . Au maximum d'activité ($\text{CO}_2/\text{CO}+\text{CO}_2 = 0,1$), la valeur $\nu(\text{CO}) = 2087$ cm^{-1} caractérise un état très réduit du cuivre, proche de Cu^0 .

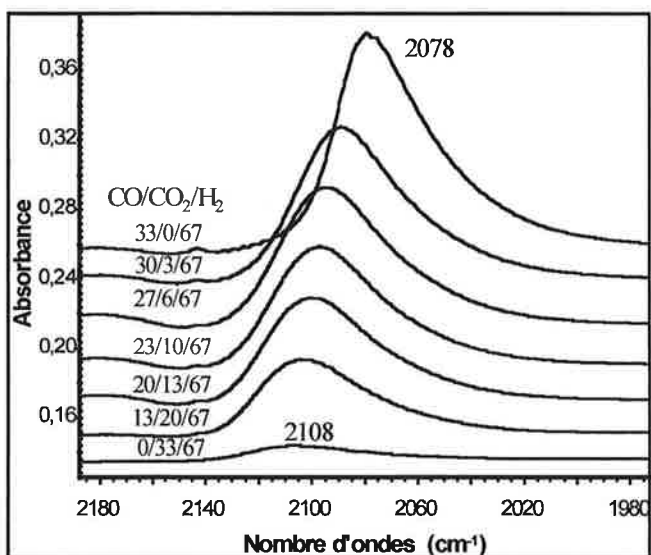


Figure 2 - Évolution de la bande $\nu(\text{CO})$ lors de la synthèse du méthanol sur $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_4$ à 250 °C.

Le traitement cinétique des données IR et de réactivité, obtenues exactement dans les mêmes conditions grâce à la cellule IR-réacteur, a permis de montrer le rôle d'intermédiaire réactionnel joué par les espèces carbonyles adsorbées sur des sites de cuivre réduit, dans la réaction $\text{CO} + \text{H}_2$ sur $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_4$. Dans le cas de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, ce sont les espèces carbonates/formiates sur cuivre qui sont impliquées dans la réaction.

SCR de NO par le propane en présence d'oxygène sur Cu-ZSM-5

L'intensité de la bande $\nu(\text{OH})$ vers 3 600 cm^{-1} , due aux hydroxyles zéolithiques, renseigne sur l'acidité de

Brønsted du catalyseur sous flux de $\text{NO} + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ à 400 °C. Cette acidité peut être très différente de celle du catalyseur activé avant réaction puisque la réduction en Cu^+ , des espèces Cu^{2+} en position cationique, engendre l'apparition de protons compensateurs de charge.

L'observation du spectre IR des espèces adsorbées sous flux permet, en modifiant les proportions de réactifs, d'isoler un seul type d'espèces pouvant jouer le rôle d'intermédiaire réactionnel. Il est alors possible d'étudier sa réactivité par ajout, en quantités données, d'un des réactifs. L'analyse de son évolution par IR et, simultanément, de la nature et de la quantité de produits formés par spectrométrie de masse conduit à l'établissement de mécanismes réactionnels et à la détermination du nombre d'espèces initialement présentes (accès au coefficient d'extinction molaire). La séquence réactionnelle suivante a pu être ainsi établie par ajout de doses d'oxygène à des espèces issues de l'interaction entre NO et le propane sur Cu-ZSM-5 : i) oxydation des espèces isocyanure de cuivre (bande à 2 044 cm^{-1} , figure 3) en espèces isocyanate (bande à 2 204 cm^{-1}) ; ii) leur hydrolyse conduit à la formation d'ammoniac adsorbé (bandes à 3 366, 3 291, 3 192 et 1 610 cm^{-1}) qui réagit avec NO pour former N_2 .

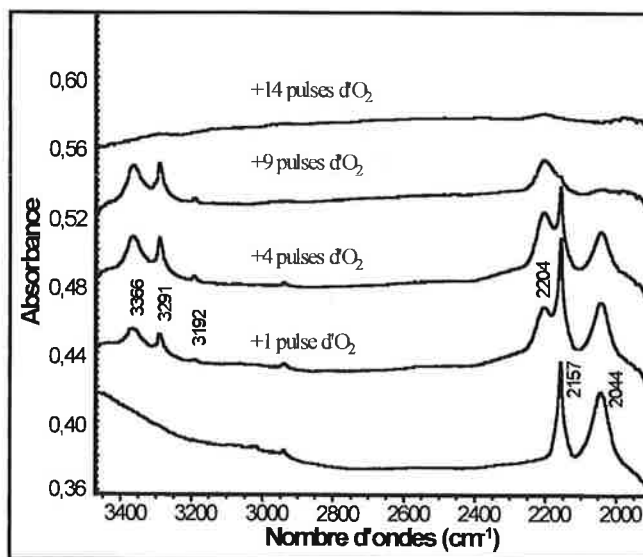


Figure 3 - Spectre IR des espèces adsorbées sur Cu-ZSM-5 lors de la réduction de NO par le propane en présence d'oxygène à 400 °C.

Cette affiche a été préparée avec le concours de J.C. Lavalley et J. Saussey.

Pour en savoir plus :

- F. Le Peltier et Coll., *J. Mol. Catal.*, **1997**, A, 122, p. 131-139.
- F. Pognant et Coll., *Catal. Today*, **1996**, 29, p. 93-97.
- S. Jolly et Coll., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 86, 401-421.
- J. Joly et Coll., *Catal. Today*, **1991**, 9, p. 31-38.

