

TS 24-2 961  
ex. B.

N° D'ORDRE : 961

TS-28 2  
961 B

T H E S E

Présentée à

L'UNIVERSITE DE POITIERS  
U.E.R. DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

par

Auguste BOUSSOUKOU

ESSAIS DE PHOTOREACTION DU MONOXYDE  
DE CARBONE AVEC L'EAU SUR DES CATALYSEURS SOLIDES ;  
APPLICATION A LA PREPARATION D'HYDROCARBURES

Soutenu le 3 février 1984, devant la Commission d'Examen

MM. M. BLANCHARD

Président

P. CANESSON  
J.C. DESOYER  
H. VAN DAMME

Examineurs



Université de Poitiers  
N° d'ordre : 961

U.E.R. SCIENCES  
Fondamentales et Appliquées

SOUTENANCE D'UNE THESE DE 3ème CYCLE

TS-28 2  
961 B

Nom : BOUSSOUKOU

Prénom : Auguste

Né le : 23 Novembre 1952 à HINGA DIHIKA (CONGO)

Laboratoire : Chimie XI - Catalyse en Chimie Organique L.A. N° 350

Responsable : Michel BLANCHARD

Titre : Essais de photoréaction du monoxyde de carbone avec l'eau  
sur des catalyseurs solides ; application à la préparation d'hydrocarb

Jury :

MM. M. BLANCHARD, Professeur, Université de Poitiers : Président

P. CANESSON, Professeur, Université de Poitiers

J.C. DESOYER, Professeur, Université de Poitiers

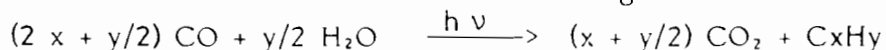
H. VAN DAMME, Chargé de Recherche au C.R.S.O.C.I. Orléans

Soutenance prévue le 03 Février 1984



- RESUME -

La réaction de photodécomposition de l'eau en ses éléments est thermodynamiquement possible par apport d'énergie sous forme lumineuse. Sa réalisation pratique nécessite le plus souvent la consommation stœchiométrique d'un réducteur. Il apparaît intéressant d'utiliser un réducteur abondant et relativement bon marché : le monoxyde de carbone ; en outre, celui-ci est susceptible de réagir avec l'hydrogène formé pour conduire à des produits de condensation hydrocarbonés. On aura alors réalisé ce que l'on peut appeler une réaction de "photo FISCHER-TROPSCH" selon la réaction globale :



Après avoir rappelé, dans une première partie, les problèmes posés par la photodécomposition de l'eau, aussi bien en phase homogène qu'en présence d'un catalyseur solide photosensible, les conditions de photoréaction en phase gaz ont été précisées. En particulier, l'association de deux dépôts sur un support de  $\text{SrTiO}_3$ , l'un réducteur (le platine), l'autre doué de propriété oxydantes ( $\text{RuO}_2$ ) permet d'observer de l'hydrogène et de l'oxygène dans la phase gaz sous illumination ultra-violette.

Si, en phase gaz, on ajoute du monoxyde de carbone au milieu réactionnel, on note l'apparition de méthane. La quantité de méthane formée est fonction de la nature du dépôt sur le support de  $\text{SrTiO}_3$ . Avec le platine, les principaux produits de réaction sont l'hydrogène et le dioxyde de carbone et un peu de méthane. Ces deux premiers produits correspondent à une réaction de déplacement du gaz à l'eau, une partie de l'hydrogène ainsi produit réagissant avec le monoxyde de carbone pour former du méthane.

Avec un catalyseur  $\text{Ru/SrTiO}_3$ , on note principalement la formation de  $\text{CO}_2$ . L'absence d'hydrogène et/ou de méthane peut s'expliquer par la formation d'un composé organique hydrosoluble non détectable dans les conditions d'expérience utilisées ici.

Si on associe ces deux dépôts sur le support de titanate de strontium, on observe une synergie pour la formation de méthane. De plus, on note également dans la phase gaz des traces d'éthane. La quantité d'hydrocarbure est encore plus grande si on utilise le nickel comme dépôt métallique. Avec ce métal, le principal produit de la réaction est le méthane ; sa quantité formée augmente avec le temps tandis que la concentration en hydrogène reste stationnaire. De plus, apparaissent l'éthylène et l'éthane en quantité dosable.

Si les manipulations menées en irradiation U.V. ont conduit à des résultats positifs, il n'en va pas de même pour quelques essais effectués sous irradiation lumineuse dans le domaine du visible, certainement à cause de la sensibilité à l'eau des semi-conducteurs solides absorbant dans ce domaine de longueur d'onde.

Ce travail a donc montré que la réaction de "photo FISCHER-TROPSCH" est possible avec une irradiation dans le domaine ultra-violet. Les études des différents facteurs régissant cette réaction tels que influences de la température de réduction, de la quantité de métal, du diamètre des particules etc... pourront constituer la continuation de cette étude.

TS 28-2 961

et B.

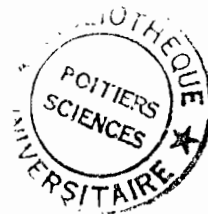
TS-28 2  
961 B

En hommage

à

Monsieur Michel BLANCHARD, Professeur à l'Université de Poitiers  
Directeur de l'Institut des Sciences et Techniques de Poitiers  
Directeur du GRECO Oxyde de Carbone

En témoignage de ma profonde et respectueuse gratitude.



A la mémoire de mon père

BOUSSOUKOU-BOUPOUDI

à mes frères et soeurs

pour leur patience

à ma tendre mère,

pour ses sacrifices et sa patience.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Michel BLANCHARD de m'avoir accueilli dans son laboratoire, de m'avoir suivi et conseillé pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur J.C. DESOYER, Professeur à l'Université de Poitiers et Monsieur H. VAN DAMME, Chargé de Recherche au C.R.S.O.C.I. à Orléans, pour l'honneur qu'ils me font de siéger à ce jury.

Je remercie également Monsieur Paul CANNISSON, Professeur à l'Université de Poitiers pour avoir accepté de suivre et guidé avec attention ce travail, qu'il veuille bien croire à l'expression de mes sincères remerciements pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer ainsi que pour la confiance et l'amitié qu'il m'a toujours témoignées.

Enfin, je ne saurais oublier tous les membres du Laboratoire de Chimie XI ainsi que tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie XI  
du Groupe de Recherche sur la Catalyse en Chimie Organique  
de l'Unité d'Enseignement et de Recherche  
U.E.R. des Sciences Fondamentales et Appliquées  
de l'Université de POITIERS.

## TABLE DES MATIERES

|  | Page |
|--|------|
| INTRODUCTION   | 1    |
| CHAPITRE I   |      |
| PROBLEMES POSES PAR LA PHOTODECOMPOSITION DE L'EAU.                                      | 3    |
| I - LA PHOTOLYSE DE L'EAU  | 4    |
| I-1 - Formation de l'hydrogène   | 4    |
| I-2 - Libération d'oxygène   | 5    |
| II - PHOTOLYSE COMPLETE A L'AIDE D'UN SEMI-CONDUCTEUR ASSOCIE A UN CATALYSEUR METALLIQUE | 7    |
| CHAPITRE II  |      |
| ESSAIS DE PHOTODECOMPOSITION DE L'EAU  | 9    |
| I - MONTAGE  | 9    |
| II - REACTION EN PHASE LIQUIDE   | 9    |
| II-1 - Mode opératoire   | 9    |
| II-2 - Résultats   | 11   |
| II-2-1 - Influence de la nature du catalyseur  | 11   |
| II-2-2 - Influence de la qualité du catalyseur   | 12   |
| II-2-3 - Influence de la méthode de préparation du catalyseur                            | 13   |
| III - PHASE VAPEUR   | 14   |
| III-1 - Mode opératoire  | 14   |
| III-2 - Résultats  | 14   |
| III-3 - Influence de la basicité du milieu   | 14   |
| CHAPITRE III   |      |
| ESSAIS DE PHOTOREACTION DU MONOXYDE DE CARBONE EN PRESENCE DE VAPEUR D'EAU               | 16   |
| I - MONTAGE  | 16   |



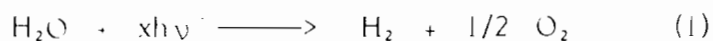
|  |    |
|--|----|
| I-1 - Réacteur   | 16 |
| I-2 - Le circuit des gaz                                 | 18 |
| II - ESSAI DE PHOTOREACTION EN U.V.                      | 20 |
| II-1 - Catalyseur Platine/SrTiO <sub>3</sub>             | 20 |
| II-2 - Catalyseur Ruthenium/SrTiO <sub>3</sub>           | 23 |
| II-3 - Catalyseur bimétallique Pt, Ru/SrTiO <sub>3</sub> | 25 |
| II-4 - Catalyseur Nickel/Titanate de strontium           | 27 |
| III - ESSAIS DE PHOTOREACTION DANS LE VISIBLE            | 32 |
| III-1 - Catalyseur à base de CdS                         | 32 |
| III-2 - Catalyseur au ruthénium tris (2,2, bispyridyl)   | 34 |
| PARTIE EXPERIMENTALE                                     | 36 |
| I - PURIFICATION D'EAU                                   | 36 |
| II - PREPARATION DES CATALYSEURS                         | 36 |
| II-1 - Catalyseurs au Platine et/ou au Ruthenium         | 38 |
| II-2 - Catalyseurs Nickel/titanate de strontium          | 38 |
| III - ANALYSES   | 39 |
| CONCLUSION   | 41 |
| BIBLIOGRAPHIE  | 42 |

## - INTRODUCTION -

Les problèmes posés par l'approvisionnement en énergie prennent de nos jours, de plus en plus d'importance. Ceux-ci peuvent être résolus en partie par une meilleure utilisation de l'énergie solaire. Son abondance, sa gratuité et son caractère inépuisable la rendent particulièrement attrayante en tant que substitut possible aux sources d'énergie utilisées de nos jours (pétrole, charbon, énergie de la fission nucléaire ...). Son pouvoir calorifique est d'ailleurs actuellement utilisé pour certaines applications domestiques et pour la production d'électricité au stade expérimental (centrale thermique Thémis).

Un inconvénient majeur de l'irradiation solaire est son caractère instantané et fluctuant (jour/nuit, hiver/été). De plus, la densité énergétique par mètre carré de surface du globe est très faible. Pour pallier partiellement à ces inconvénients, on peut penser convertir et stocker cette énergie sous une autre forme plus permanente.

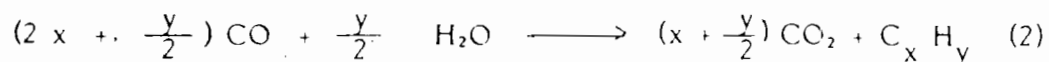
Parmi les transformations chimiques possibles, la photolyse directe de l'eau apparaît comme très attrayante ; elle conduit à un combustible propre, non polluant : l'hydrogène, celui-ci étant en même temps matière première de base pour l'industrie chimique. Une telle réaction pourra s'écrire globalement :



L'enthalpie libre de cette réaction est égale à 2,46 eV. Cette réaction thermodynamiquement possible par apport d'énergie sous forme lumineuse a été réalisée récemment d'une manière partielle (dégagement

d'hydrogène uniquement) (35) ou en totalité par plusieurs équipes dans le monde (LEHN, GRATZEL, SAMORJAI, WHITE, KAGAN, FRIPIAT) (18-40). Le plus souvent, la mise en oeuvre de cette réaction nécessite la consommation stoechiométrique d'un réducteur.

Il apparaît intéressant d'utiliser un réducteur abondant et relativement bon marché : le monoxyde de carbone. De plus on sait que celui-ci, par une réaction de type FISCHER-TROPSCH est capable de réagir avec l'hydrogène pour conduire à des produits de condensation. Le monoxyde de carbone semble donc capable, à priori, de donner en présence d'eau et d'énergie lumineuse ce que l'on peut appeler une réaction de "Photo FISCHER-TROPSCH" selon la réaction globale :



Après un bref rappel des résultats connus à ce jour concernant la photodécomposition de l'eau, l'étude présentée ici porte sur la faisabilité d'une telle réaction de "Photo FISCHER-TROPSCH" jamais décrite dans la littérature lorsque ce travail a été entrepris.

## - CHAPITRE 1 -

### PROBLEMES POSES PAR LA PHOTODECOMPOSITION DE L'EAU.

-----

Pour la réaction que l'on veut étudier ici, la source d'hydrogène étant l'eau, il faut donc préalablement à toute hydrocondensation, photodécomposer l'eau suivant la réaction (1).

Si deux photons sont consommés par molécule d'hydrogène produite, la longueur d'onde de la lumière nécessaire à cette photolyse ne doit pas être supérieure à 1000 nm.

La décomposition chimique de l'eau se fait classiquement par électrolyse. Les électrons libérés par un accumulateur, et traversant une solution, assurent la décomposition finale de l'eau en ses deux gaz constituants : l'hydrogène et l'oxygène qui se dégagent respectivement à la cathode et à l'anode. Si les effets photochimiques sur les électrodes sont connus depuis le siècle dernier avec les travaux de BECQUEREL, il a fallu attendre 1972 quand FISJISHIMA et HONDA (1) ont obtenu la décomposition de l'eau et ce par simple éclairage à l'aide d'une source de lumière d'une photoélectrode en rutile  $TiO_2$ .

Le domaine de la photochimie solaire couvre à la fois l'étape initiale d'absorption de la lumière et les réactions qui en résultent. Les procédés photochimiques ont les propriétés de réaliser en une seule étape, à la fois, la conversion et le stockage de l'énergie solaire par la production directe d'un combustible.

Un processus de stockage photochimique de la lumière solaire doit posséder les propriétés suivantes :

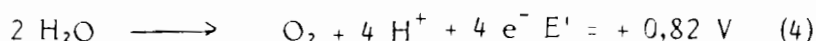
- absorber la plus grande partie du rayonnement solaire
- avoir un rendement de conversion et de stockage élevé
- être catalytique
- éviter les réactions parasites
- fournir des combustibles faciles à utiliser
- mettre en oeuvre des composants bon marché.

## I - LA PHOTOLYSE DE L'EAU

La recherche de systèmes photochimiques permettant d'effectuer la dissociation de l'eau en ses éléments présente un intérêt énergétique certain. Le problème est de réussir à effectuer les deux demi-réactions de réduction et d'oxydation de l'eau qui forment la réaction globale (1) conduisant respectivement à l'hydrogène et à l'oxygène. Du point de vue thermodynamique, la réduction se fait le plus facilement par le processus :



et l'oxydation par la réaction :



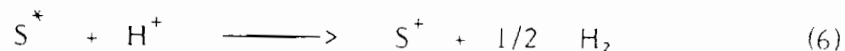
où E et E' représente les potentiels d'oxydo-réduction requis, pour réaliser ces deux demi-réactions, à pH neutre. Ce n'est que si l'on trouve un moyen de mettre en oeuvre séparément ces demi-réactions (3) et (4) qu'il sera possible d'effectuer la photolyse de l'eau.

### I-1 - Formation d'hydrogène

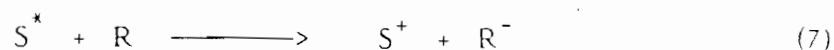
Il s'agit de trouver un système susceptible de réduire l'eau sous l'action du rayonnement électromagnétique. En effet, la difficulté vient du fait que l'eau n'est pas capable d'interagir directement avec la lumière. Il faut trouver un composé dit photosensibilisateur ou une chaîne de composés qui, sous l'effet de la seule énergie lumineuse, soient capables de fixer un ou plusieurs photons :



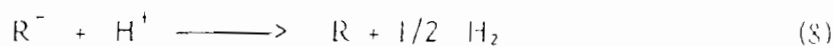
L'état énergétique excité  $S^*$  doit être tel qu'il puisse permettre la réaction :



Des composés de ce type sont connus, cependant avec ceux-ci la réaction (6) est infiniment lente, même en présence d'un catalyseur comme le platine et la réaction inverse de la réaction (5) est seule à conformer l'état excité  $S^*$ . On tourne la difficulté en ajoutant au milieu une substance qui sert à relayer les électrons. Cette substance relais doit être telle que la réaction



soit plus rapide que la réaction inverse de (5) et que la réaction



soit thermodynamiquement possible et rapide. En pratique la réaction (8) est accélérée par l'adjonction d'un catalyseur : le platine colloïdal.

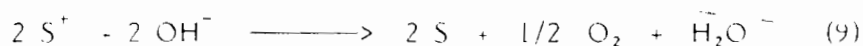
Le composé photo sensible le plus utilisé est un complexe du ruthénium : le chlorure de ruthénium trisbipyridyl ( $Ru(bipy)_3^{2+}, 2 Cl^-$ ). Il présente en effet toutes les caractéristiques nécessaires à la réalisation de la réaction cherchée. Le potentiel du couple redox  $Ru(bipy)_3^{2+}/3^+$  est inférieur à celui du couple redox  $H_2/H^+$ , il peut donc induire la réduction de l'eau (voir figure 3). De plus ce composé de couleur orange absorbe une partie de la lumière du soleil. En pratique le relais d'électron est assuré par le méthylviologène.

## I-2 - Libération d'oxygène

Comme pour l'hydrogène, le problème est de trouver un système capable d'effectuer l'oxygène de l'eau par le processus thermodynamique le plus favorable.

Après l'étape de dégagement d'hydrogène suivant la réaction (6), pour obtenir un cycle catalytique, il faut donc réduire  $S^+$  : ceci peut se réaliser :

- soit avec des ions  $OH^-$  :



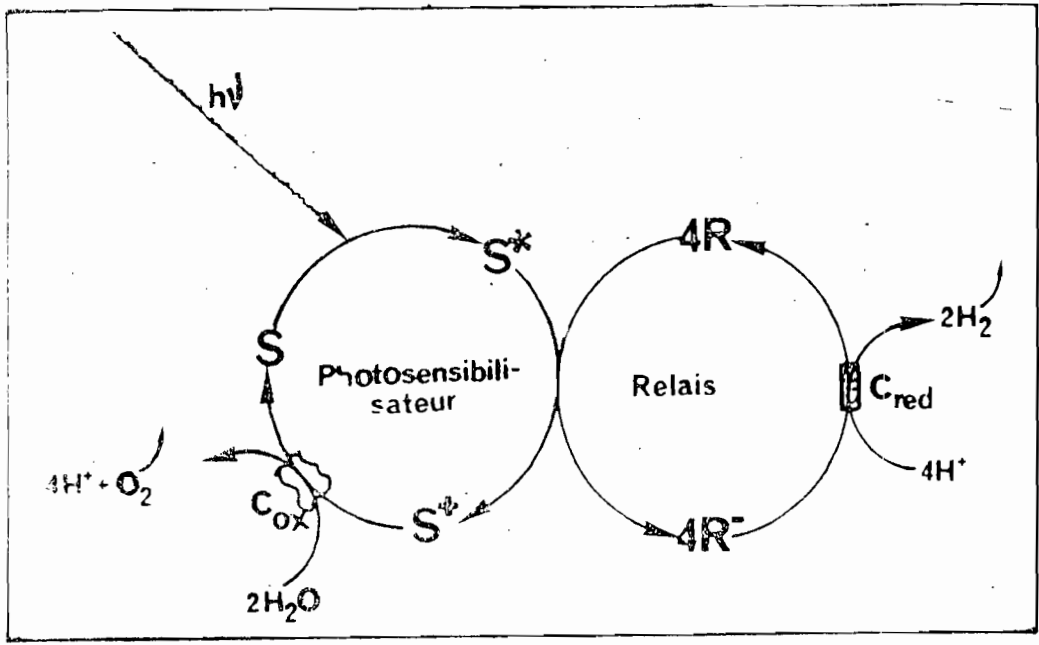


Fig. 1 : Schéma de principe d'un système complet de photolyse de l'eau.

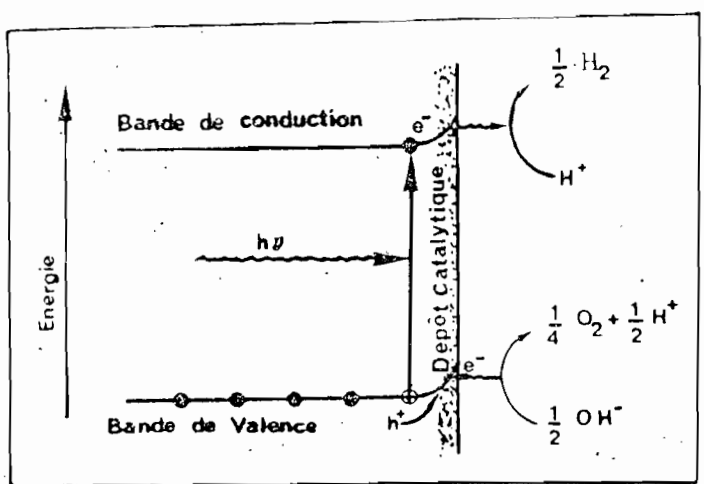


Fig. 2 : Schéma de Photolyse de l'eau par irradiation d'un matériau semi-conducteur portant un dépôt catalytique métallique

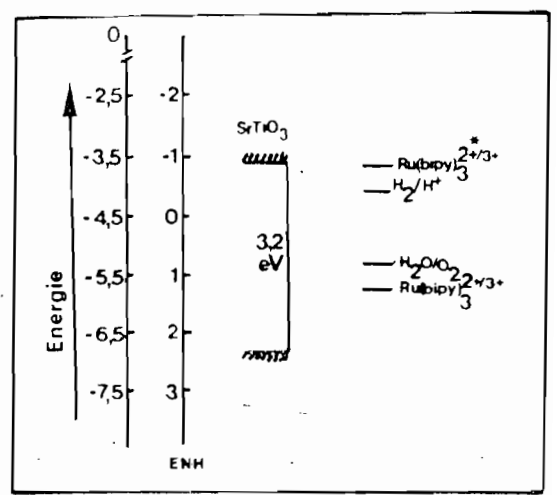


Fig. 3 : Niveaux d'énergie dans  $SrTiO_3$  et une solution de  $Ru(bipy)_3^{2+/3+}$  à pH neutre

B.U.P.

- soit par consommation d'un réducteur chimique, dans ce dernier cas, celui-ci sera consommé stoechiométriquement par rapport à l'hydrogène formé.

En solution homogène, le photosensibilisateur le plus étudié : le cation ruthenium  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$  étant dans une forme oxydée après dégagement d'hydrogène, il faut le réduire. Les réducteurs utilisés sont la triéthanolamine ou l'EDTA (21). Cependant, avec ce photosensibilisateur, la réaction (9) est thermodynamiquement possible. Elle a d'ailleurs été réalisée par GRATZEL (34) par adjonction d'un catalyseur d'oxydation : le dioxyde de ruthenium. On voit donc qu'en solution, un système comprenant :

- un photosensibilisateur
- une substance relais
- un catalyseur d'hydrogénation
- un réducteur sacrifié ou un catalyseur d'oxydation (avec ou sans autre substance relais) ; est capable de réaliser la réaction recherchée figure 1.

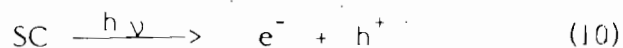
## II - PHOTOLYSE COMPLETE A L'AIDE D'UN SEMI-CONDUCTEUR ASSOCIE A UN CATALYSEUR METALLIQUE.

Etant donné l'efficacité des catalyseurs de réduction et d'oxydation obtenus par dépôts des métaux sur des supports solides, l'utilisation de solides en théorie photosensibles : les semi-conducteurs, serait une solution à la photodécomposition de l'eau. Aussi une autre approche de la réalisation d'un système capable de photolysier l'eau repose sur l'utilisation d'un composé semi-conducteur sur lequel un catalyseur métallique a été déposé. Le semi-conducteur sert à la fois de substance photosensible absorbant la lumière et de support à un dépôt métallique qui pourrait faciliter les réactions du semi-conducteur excité par la lumière avec l'eau. Dans ce sens, les composés les plus étudiés sont le titanate de strontium :  $\text{SrTiO}_3$  et l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  : les longueurs d'ondes associées à la largeur de la bande interdite (respectivement 390 nm et 415 nm) se situent dans le domaine du rayonnement ultra-violet. Cependant, tout semi-conducteur dont la largeur de bande interdite est supérieure à 1,24 V peut, en théorie, convenir. Dans le domaine du rayonnement visible, c'est le cas du sulfure de cadmium

L'irradiation d'un semi-conducteur par une radiation d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite, conduit à la création



d'une paire électron-trou positif par injection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. (figure 2).



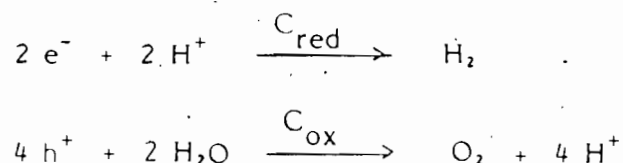
Les espèces  $e^-$  et  $h^+$  ainsi obtenues peuvent induire une réaction chimique, même si celle-ci est thermodynamiquement impossible sans apport énergétique extérieur, si :

- la largeur de bande interdite est supérieure à l'énergie requise pour la réaction

- les potentiels redox de  $e^-$  et  $h^+$  sont suffisants pour induire respectivement les réactions de réduction et d'oxydation mises en jeu

- si les vitesses de ces réactions sont suffisantes pour l'emporter sur la vitesse de recombinaison de l'électron et du trou. Les deux premières conditions reposent sur les propriétés intrinsèques du semi-conducteur et peuvent être remplies uniquement par le choix d'un matériau adéquat.

La modification de la surface du semi-conducteur par un dépôt catalytique métallique pourrait permettre d'agir sur les paramètres cinétiques constituant la condition 3. Ainsi le dépôt de catalyseurs efficaces tels le platine, le ruthenium ou l'oxyde de ruthénium, pour soit la réduction, soit l'oxydation de l'eau pourrait suffisamment faciliter les réactions de l'eau avec l'électron excité et avec le trou, de sorte à les rendre compétitives avec la recombinaison électron-trou.



Les vitesses de recombinaison pourraient ainsi être freinées.

## - CHAPITRE II -

### ESSAIS DE PHOTODECOMPOSITION DE L'EAU

Dans une réaction de "photo FISCHER-TROPSCH", l'eau constitue la source d'hydrogène. La condition nécessaire pour sa mise en oeuvre est donc que le catalyseur soit capable de photodécomposer l'eau. Les essais ont été réalisés, sous irradiation ultra-violette dans le montage suivant :

#### I - MONTAGE

Le montage utilisé comprend :

- Un réacteur composé d'une série de tubes concentriques, la lampe U.V. (Hanau 500W) en occupant le centre, le mélange réactionnel étant à l'extérieur, comme indiqué sur le schéma de la figure 4, l'ensemble est réalisé en verre transparent au rayonnement U.V.

- Un circuit schématisé sur la figure 5 permet de faire le vide, mesurer la pression dans l'enceinte réactionnelle en cours de manipulation et ce, grâce à un manomètre à mercure. On peut y introduire de l'eau sous forme liquide ou vapeur.

Les travaux relatifs à la photodécomposition de l'eau décrits par la littérature ont pratiquement tous été réalisés en phase liquide. C'est donc en phase liquide qu'ont été réalisés les premiers essais, le support photosensible choisi étant le titanate de strontium.

#### II - REACTION EN PHASE LIQUIDE

##### II-1 - Mode opératoire

A 200 ml d'eau bidistillée, on ajoute dans le réacteur une quantité connue de catalyseur. Le milieu est ensuite dégazé sous vide pendant environ

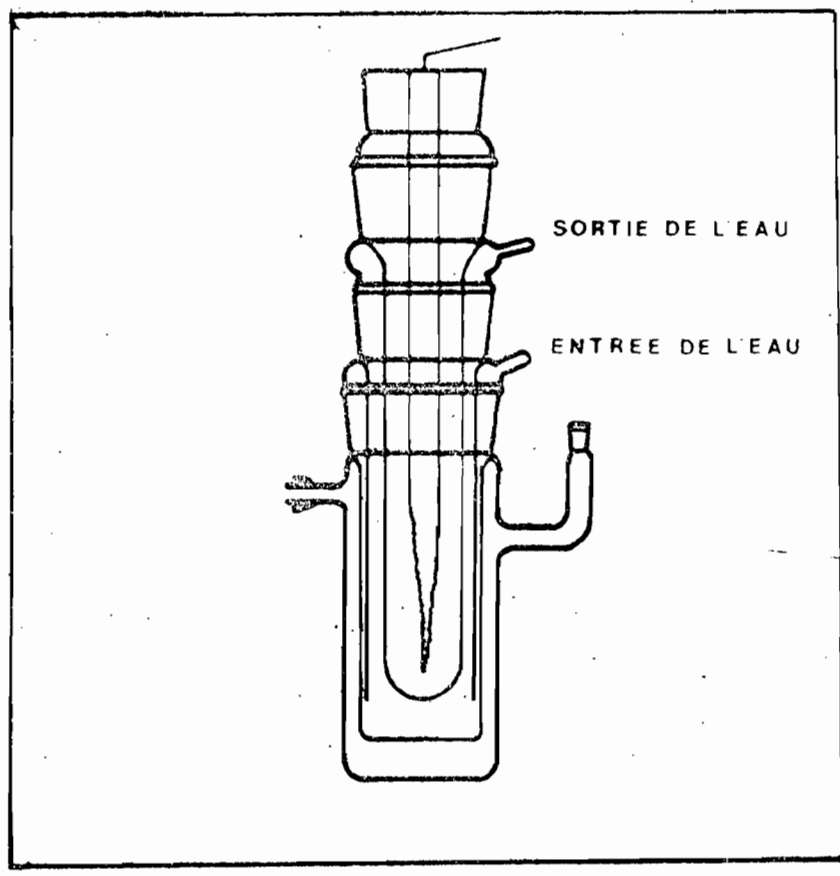


Fig. 4 : Schéma du réacteur en phase liquide

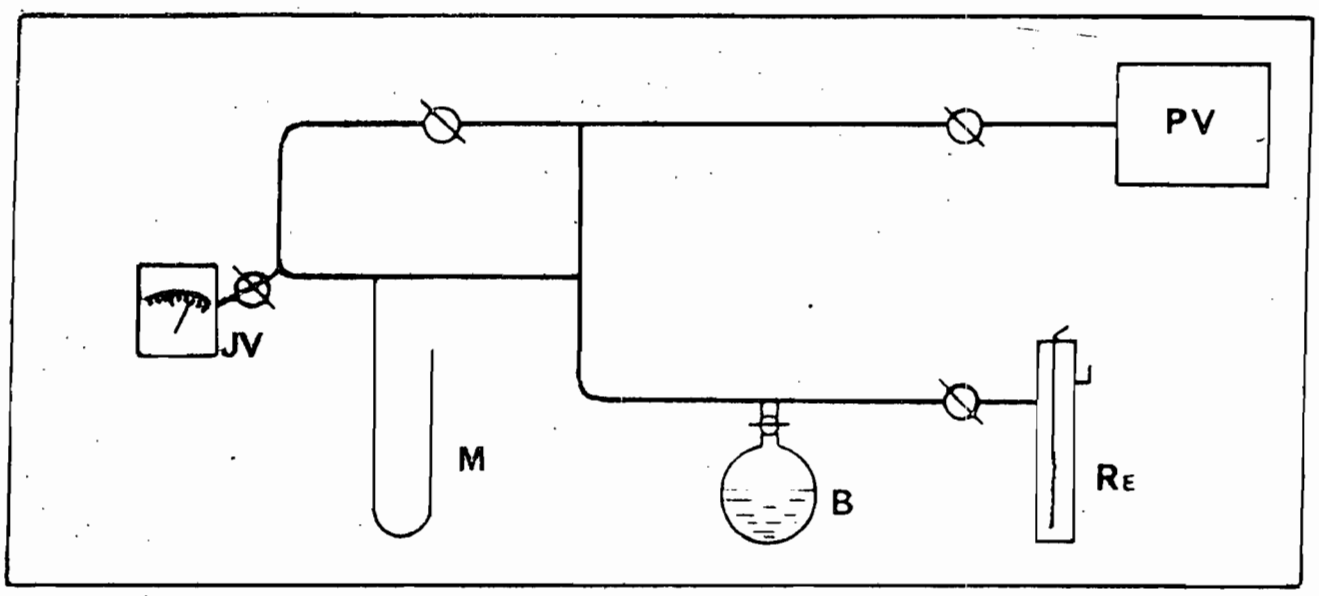


Fig. 5 : Schéma du circuit des gaz.

30 minutes pour éliminer toute trace de gaz dissout dans l'eau. L'enceinte réactionnelle est isolée de l'extérieur grâce à un robinet qui reste fermé durant la manipulation, tandis qu'un chronomètre marque le temps de la réaction depuis le début de l'éclairage.

Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser la suspension du solide. L'avancement de la réaction est suivi par la variation de la pression dans l'enceinte réactionnelle. En fin de manipulation, le mélange gazeux obtenu, est analysé par chromatographie en phase vapeur sur un chromatographe FISCHER GAS PARTITIONNER équipé d'une colonne HMPA et d'une colonne de tamis moléculaire 13X.

## II-2 - Résultats

### II-2-1 - Influence de la nature du catalyseur

Les essais réalisés jusqu'à présent par divers auteurs ont toujours fait intervenir comme catalyseur, soit le platine pour la réduction de l'eau, soit l'oxyde de ruthénium pour son oxydation. Dans le but d'une part de vérifier que la réaction est catalytique et d'autre part, de voir l'influence des métaux déposés sur le support  $\text{SrTiO}_3$ , des manipulations ont été effectuées sur :

- Pt/ $\text{SrTiO}_3$  0,5 %
- $\text{RuO}_2$ / $\text{SrTiO}_3$  0,5 %
- Pt,  $\text{RuO}_2$ / $\text{SrTiO}_3$  0,5 %

Les quantités des métaux ou de dioxyde de ruthénium déposés sur le support sont exprimées en pourcentage de l'élément en masse. Les résultats de l'évolution de la pression en fonction du temps sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau I** : Evolution de la pression en fonction du temps suivant la nature du catalyseur.

| variation de pression<br>en mm Hg<br>Catalyseur | $P_{0'}$ | $P_{15'}$ | $P_{60'}$ | $P_{120'}$ | $P_{180'}$ |
|---|----------|-----------|-----------|------------|------------|
| Pt/ $\text{SrTiO}_3$                            | 10       | 11        | 14        | 16         | 18         |
| $\text{RuO}_2$ / $\text{SrTiO}_3$               | 9        | 13        | 17        | 17         | 17         |
| Pt, $\text{RuO}_2$ / $\text{SrTiO}_3$           | 11       | 17        | 21        | 20         | 20         |

Il est à noter qu'au cours de ces manipulations, on a utilisé la même quantité de catalyseur et d'eau, soit respectivement 100 mg et 200 ml. On a constaté que la pression augmente rapidement dans l'enceinte au cours des soixante premières minutes qui suivent l'allumage de la lampe U.V.. Elle évolue ensuite très lentement, ceci peut être dû d'une part à l'augmentation de la température et d'autre part, à un empoisonnement rapide de la surface du catalyseur.

L'analyse de la phase gaz au-dessus du liquide en fin de réaction indique la présence de traces d'hydrogène, d'une importante quantité d'oxygène et d'azote. Les traces d'hydrogène observées ne sont pas chiffrables, parce qu'elles sont trop faibles. Cependant, les résultats permettent de dire qu'elles varient suivant la nature du catalyseur utilisé. On a détecté une plus grande quantité d'hydrogène utilisant le catalyseur Pt, RuO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Cette différence montre l'importance de déposer du platine et/ou de l'oxyde de ruthénium sur le titanate de strontium ; ceux-ci permettent la désorption des produits de la réaction comme le montre la boucle catalytique de la figure 1. De plus, une manipulation effectuée sans catalyseur nous permet de conclure que l'eau ne réagit pas seule avec la lumière car aucune trace d'hydrogène n'a été observée.

### **II-2-2 - Influence de la qualité du catalyseur.**

L'arrêt brusque de la variation de pression au cours des précédentes manipulations fait penser à un empoisonnement de la surface active du catalyseur. Si le poison est contenu dans l'eau de départ en augmentant la masse relative de catalyseur, on doit améliorer le rendement de la réaction. Pour le vérifier, différentes manipulations ont été effectuées avec des masses variables du catalyseur Pt, RuO<sub>2</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2 :** Variation de la pression dans l'enceinte réactionnelle en fonction du temps avec différentes masses du catalyseur.

| variation de pression<br>en mm Hg<br>quan-<br>tité du cata-<br>lyseur, en mg | P <sub>0'</sub> | P <sub>15'</sub> | P <sub>60'</sub> | P <sub>120'</sub> | P <sub>180'</sub> |
|--|-----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 50   | 11              | 13               | 18               | 20                | 20                |
| 100  | 11              | 17               | 21               | 20                | 20                |
| 200  | 10              | 18               | 20               | 20                | 22                |

L'analyse des produits a montré que la quantité d'hydrogène formé ne varie pas. La réaction évolue de la même manière avec la même vitesse quelle que soit la masse du catalyseur. On conclut que la formation d'hydrogène n'est pas fonction de la masse du catalyseur.

### II-2-3 - Influence de la méthode de la préparation du catalyseur

Plusieurs méthodes sont possibles pour préparer des catalyseurs métalliques supportés. Ceux étudiés jusqu'à présent dans ce travail ont été préparés par imprégnation par voie humide. Il est ensuite réduit sous hydrogène comme décrit dans la dernière partie de ce travail.

Les catalyseurs devant fonctionner sous irradiation à la température ambiante, on peut penser qu'une imprégnation par irradiation d'un sel sur le support améliorerait les qualités du catalyseur. On peut s'attendre ainsi à un meilleur rendement de la réaction. Cette méthode, la photodéposition a été décrite par J.M. LEHN (2) et constitue une des deux méthodes utilisées ici pour la préparation des catalyseurs. Les résultats comparatifs obtenus avec un catalyseur imprégné et réduit de manière classique d'une part et un catalyseur préparé par photodéposition d'un mélange de platine et de dioxyde de ruthenium d'autre part, sont résumés dans le tableau 3. Les variations de pression au cours de la réaction sont presque identiques dans les deux cas. Il semble cependant que le catalyseur préparé par photodéposition donne des résultats légèrement plus intéressants.

**Tableau 3 :** Variation de la pression suivant deux méthodes de préparation du catalyseur.

| variation de pression<br>100 mg<br>de catalyseur<br>en mm Hg    | P <sub>0'</sub> | P <sub>15'</sub> | P <sub>60'</sub> | P <sub>120'</sub> | P <sub>180'</sub> |
|---|-----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Pt, RuO <sub>2</sub> /SrTiO <sub>3</sub><br>(Photodéposition)   | 9               | 15               | 16               | 18                | 20                |
| Pt, RuO <sub>2</sub> /SrTiO <sub>3</sub><br>(méthode classique) | 11              | 17               | 21               | 20                | 20                |

La méthode classique de préparation nécessite une réduction sous hydrogène. On pourrait croire que les traces d'hydrogène observées lors de l'irradiation d'un tel catalyseur viennent de la chimisorption de ce gaz

sur la surface. Cependant, la similitude observée dans le tableau ci-dessus montre que la réaction est catalytique : la photodéposition ne nécessite pas de réduction sous hydrogène et elle conduit à un catalyseur ayant les mêmes performances que celui préparé par la méthode classique.

Les manipulations avec le réactif, l'eau en phase liquide présentent quelques inconvénients : On a donc fait quelques essais en phase gaz.

### **III - PHASE VAPEUR**

#### **III-1 - Mode opératoire**

Le ballon réservoir du montage schématisé figure 4 est rempli d'eau bidistillée. Le catalyseur est déposé sous forme de pâte sur la surface interne du réacteur. On fait le vide, l'eau est dégazée pendant environ trente minutes. La manipulation se fait dans une enceinte close, de manière statique. Le milieu étant maintenu sous vide, la seule pression dans le montage est celle issue de la tension de vapeur d'eau.

Les mesures de temps et de pression sont effectuées de la même manière que précédemment.

#### **III-2 - Résultats**

La photodécomposition de l'eau s'est faite jusqu'alors en phase liquide. Afin de mener une étude comparative, les mêmes manipulations ont été reprises en phase gaz. Les résultats obtenus, bien que plus intéressants, ne sont guère encourageants : le rendement de la réaction reste faible. On a en effet observé de l'hydrogène et de l'oxygène au cours des analyses en fin de manipulation. Les résultats sont presque identiques à ceux obtenus lorsqu'on travaille en phase liquide.

#### **III-3 - Influence de la basicité du milieu**

En reprenant les résultats obtenus par SAMORJAI (36) sur monocristaux de  $\text{SrTiO}_3$ , on a travaillé tant en phase liquide qu'en phase gaz dans un milieu fortement basique.

- En phase liquide : à 400 mg de catalyseur Pt, RuO /  $\text{SrTiO}_3$ , on ajoute 150 ml de solution de soude 20N. Ceci constitue le mélange qu'on éclaire pendant qu'il est agité.

- En phase gaz : un catalyseur a été préparé en mélangeant 400 mg de catalyseur avec 10 ml de solution de soude 20N, il est séché puis utilisé en phase gaz.

Le tableau ci-après nous montre la similitude des résultats. Il apparaît que pour les deux cas, la réaction évolue de la même façon.

**Tableau 4 :** Tableau comparatif de l'évolution de la pression en fonction du temps en phase liquide et gaz.

| Phase   | variation de pression en mm Hg |                  |                  |                   |                   |
|---------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
|         | P <sub>0'</sub>                | P <sub>15'</sub> | P <sub>60'</sub> | P <sub>120'</sub> | P <sub>180'</sub> |
| Liquide | 8                              | 10               | 10               | 12                | 14                |
| Gaz     | 8                              | 10               | 10               | 12                | 16                |

L'analyse du mélange gazeux en fin de manipulation révèle, comme pour les autres expériences décrites précédemment, la présence d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Cependant, cette fois on note la présence de traces de monoxyde de carbone et de méthane. L'origine du carbone de ces derniers composés peut être diverse ; il peut s'agir de CO<sub>2</sub> introduit avec la soude par une carbonatation rapide de celle-ci à l'atmosphère. Il peut aussi provenir d'une pollution de l'atmosphère résiduelle par de la graisse car le montage expérimental utilisé comporte des robinets et des raccords en verre rodé.

De l'ensemble des résultats obtenus dans cette première partie, on peut conclure que la photodécomposition de l'eau est possible sur les catalyseurs étudiés, préparés sur support de titanate de strontium. De plus, il semblerait que la réaction de "Photo FISCHER-TROPSCH" soit rapide dans nos conditions expérimentales puisqu'on peut l'observer sans introduire volontairement une source de carbone, uniquement à partir de carbone de pollution. Ces résultats encourageants nous ont amené à réaliser un montage propre, en évitant toute pollution inopinée, pour étudier le comportement de notre système catalytique en présence de monoxyde de carbone, en phase gaz.



## - CHAPITRE III -

### ESSAIS DE PHOTOREACTION DU MONOXYDE DE CARBONE EN PRESENCE DE VAPEUR D'EAU

Les conditions de photodécomposition de l'eau paraissant réunies pour une étude de la réaction de l'hydrogène ainsi formé avec le monoxyde de carbone, un montage excluant, dans la mesure du possible, toute trace de carbone a été réalisé en vue de mener une étude sur divers catalyseurs.

#### **I - MONTAGE**

Il permet de travailler sans graisse, de faire le vide et d'introduire les gaz et l'eau ou toute autre source d'hydrogène à pression partielle fixée. Il comprend deux parties essentielles.

##### **I-1 - Un réacteur.**

- En irradiation U.V., le réacteur est conçu dans le même esprit que celui décrit dans le chapitre précédent. Il est à lit fluidisé et est composé d'une série de tubes concentriques en quartz, transparents au rayonnement U.V.. Le tube externe en forme de demi-fuseau est en verre pyrex ayant à ses parties inférieure et supérieure un verre fritté de porosité 1. A travers les tubes internes circule de l'eau pour refroidir la lampe qui occupe le centre de ceux-ci. Cette lampe à mercure de marque HANAU à une puissance de 500 watts. Figure 6.

- Dans le visible, le réacteur également à lit fluidisé, est de type classique en verre pyrex. C'est un tube de 20 mm de diamètre fermé en sa partie supérieure par un bouchon SVL. Les gaz arrivent dans le réacteur après avoir traversé le verre fritté de porosité 1. Il peut être relié à tout le circuit grâce à des rodages sphériques rotulex.

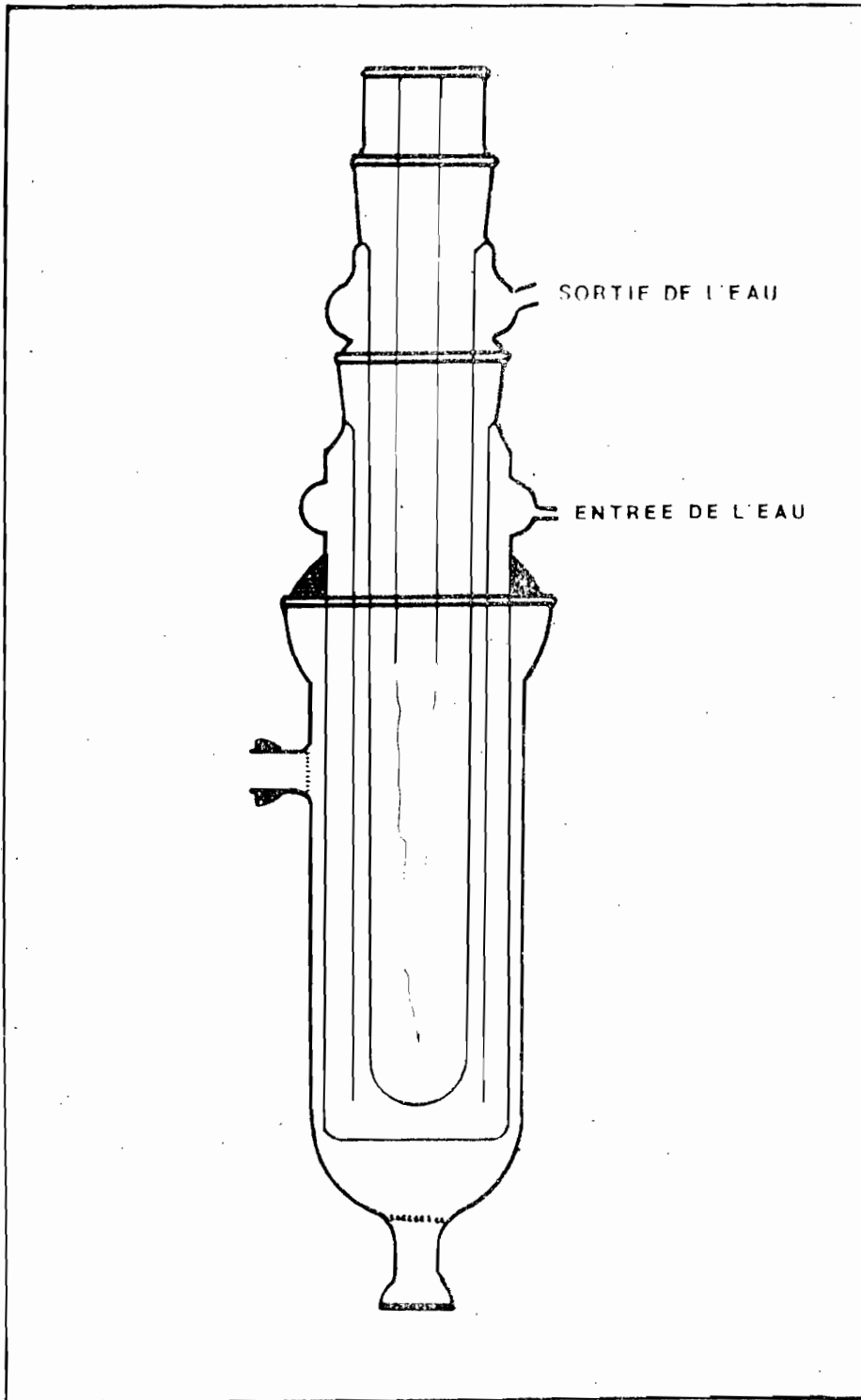


Fig. 6 : Schéma du réacteur en phase gaz.

R.U.P.

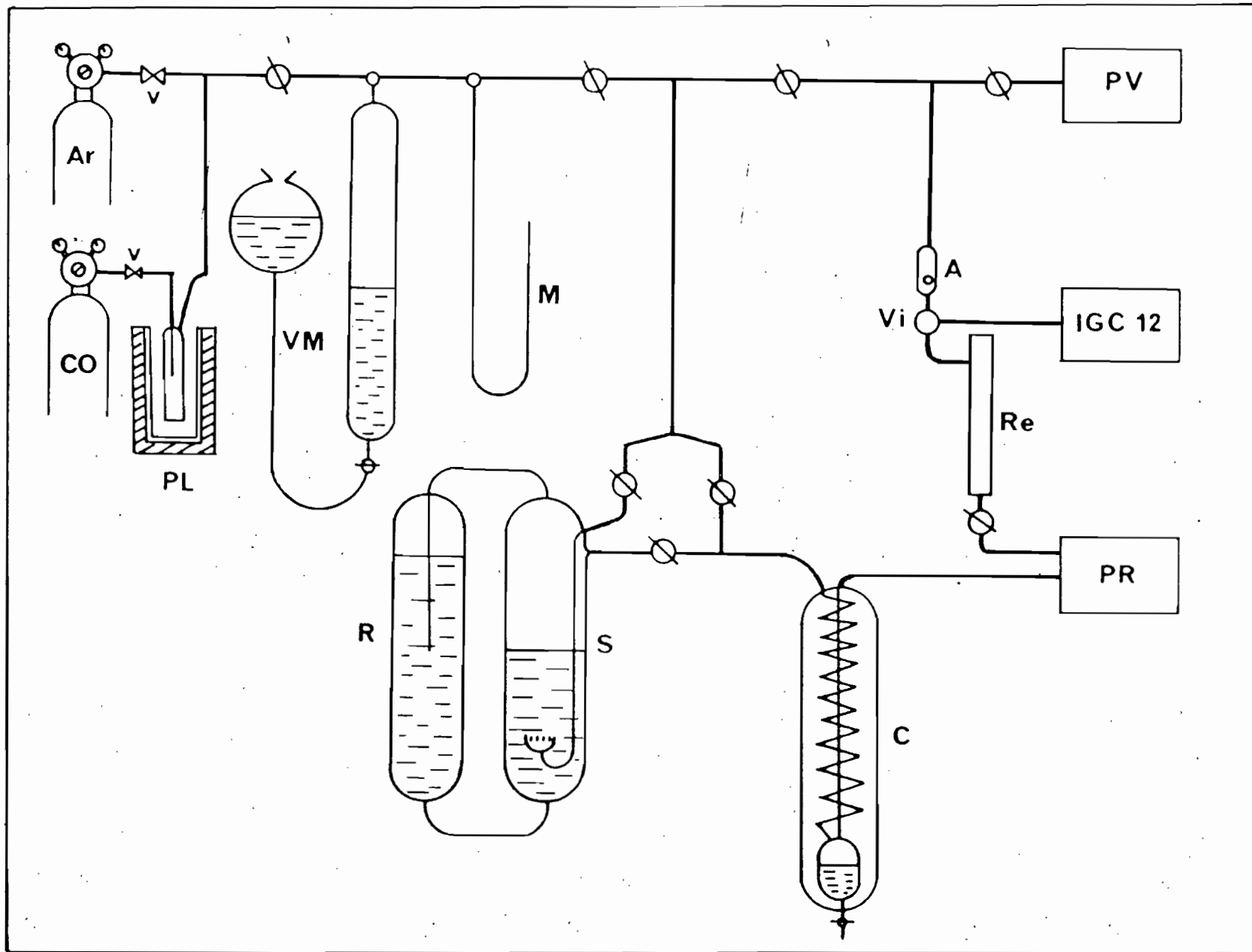
L'exposition du catalyseur à la lumière a lieu dans un dispositif d'irradiation constitué par un cylindre à base elliptique en tôle d'aluminium, polie intérieurement pour servir de surface réfléchissante et vernie pour éviter toute oxydation. A l'un des foyers de cette ellipse se trouve le réacteur décrit ci-dessus, l'autre étant occupé par une lampe à halogène Philips DE 500 à filament rectiligne d'une puissance de 500 watts. D'après les propriétés bien connues de l'ellipse, tout rayon émis de la lampe aboutit après réflexion au foyer où se trouve le réacteur. Le réacteur n'étant pas ponctuel, tout rayon réfléchi par l'ellipse est perpendiculaire à sa surface, et peut donc irradier le milieu réactionnel.

### 1-2 - Le circuit des gaz

Il est en verre pyrex et permet de faire le vide. Figure 7. Au lieu de robinets et rodages sphériques graissés, on emploie des robinets en teflon de marque rotallo servant à isoler les différentes parties du montage et des raccords de marque rotulex pour relier l'ensemble des différentes parties du circuit. Deux vannes de type EDWARD high vacuum LTD permettent d'introduire les divers gaz utilisés dans le circuit après passage de ceux-ci dans un piège à azote liquide pour en éliminer les impuretés éventuelles. La pression dans l'enceinte du circuit est connue grâce au manomètre à mercure en forme de U. Un vase de Mariotte placé au début du circuit permet la mesure de la quantité du gaz consommé.

Un sursaturateur relié à un réservoir contient la source potentielle d'hydrogène. Un tube y plonge délimitant ainsi le niveau du liquide dans le récipient. Un second tube en forme de U par lequel passent les gaz, se termine par un cylindre de faible hauteur dont la base supérieure est un verre fritté. L'ensemble est relié au reste du montage par l'entrée et la sortie des gaz équipées de rodages rotulex.

- Le condenseur est le seul point froid du montage. Un bain thermostaté de méthanol règle la température du condenseur. La quantité de vapeur d'eau qui circule dans le circuit est donc imposée par la tension de vapeur d'eau à la température du condenseur. Il est formé d'une spirale en verre dans laquelle passent les gaz. Les vapeurs condensées sont recueillies dans un réservoir prolongé par un robinet pour vider l'excès d'eau. Le tout se trouve enfermé dans un cylindre en verre pyrex de 80 mm de diamètre ayant à ces deux extrémités une sortie et une entrée par lesquelles circule le méthanol du bain thermostaté.



B.U.P.

Fig. 7 : Montage du circuit des gaz en phase gaz.

Légende des figures 5 et 7

- A : Ampoule de prise d'essais
- C : Condenseur
- M : Manomètre à mercure
- PL : Piège à azote liquide
- PV : Pompe à vide
- PR : Pompe à recirculation
- IGC : Chromatographe à catharomètre
- Re : Réacteur
- Vi : Vanne d'injection à six voies
- VM : Vase de Mariotte
- R : Réservoir de source potentielle d'hydrogène
- S : Sursaturateur.
- B : Ballon
- JV : Jauge à vide

Une pompe à recirculation, modèle MB HIE fait circuler le mélange réactionnel dans le réacteur. Tout le circuit est relié à une pompe à vide de type EDWARD modèle Serial.

Deux tubes en nylon 1/8 conduisent le mélange gazeux de l'enceinte réactionnelle à une vanne d'injection à six voies reliée elle-même à un chromatographe. Ce dispositif permet de faire des analyses en continu.

## **II - ESSAI DE PHOTOREACTION EN U.V.**

L'ultra-violet constitue 5 % de l'énergie du spectre solaire (figure 8). Uniquement des semi-conducteurs dont l'énergie de la bande interdite se situe entre 250 et 400 nm peuvent être utilisés. Comme pour les expériences précédentes, on a essentiellement travaillé avec du titanate de strontium sur lequel on a déposé un métal ou un oxyde de métal. Pour mettre en évidence l'importance du métal sur le support, plusieurs catalyseurs ont été employés pour les manipulations.

### **II-1 - Catalyseur platine/SrTiO<sub>3</sub>**

Les premiers essais nous ayant montré que le platine est actif, même pour une faible teneur en métal, on a préparé par les méthodes classique d'imprégnation, un catalyseur à 1 % de platine en masse réduit à 250°C sous hydrogène.

Pour une pression de 10 mm de mercure de vapeur d'eau et 100 mm de mercure de monoxyde de carbone, la pression totale est portée à la pression atmosphérique (1 atm) par ajout d'un gaz inerte : l'argon.

L'analyse du mélange gazeux révèle la présence de dioxyde de carbone, d'hydrogène et de méthane. Les résultats obtenus en fonction du temps sont présentés sur la figure 9.

Au cours des cinq premières heures de manipulation, la quantité d'hydrogène formé augmente rapidement puis la vitesse de formation diminue. La courbe représentant la quantité de dioxyde de carbone formé a une allure similaire ; celle-ci est toujours plus importante que celle d'hydrogène qui semble consommé pour la formation de méthane. Cependant la quantité de méthane formé reste constante après 20 heures de manipulation. Il semble donc que l'on ait deux réactions parallèles, l'une conduisant à des concentrations identiques en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (réaction de déplacement

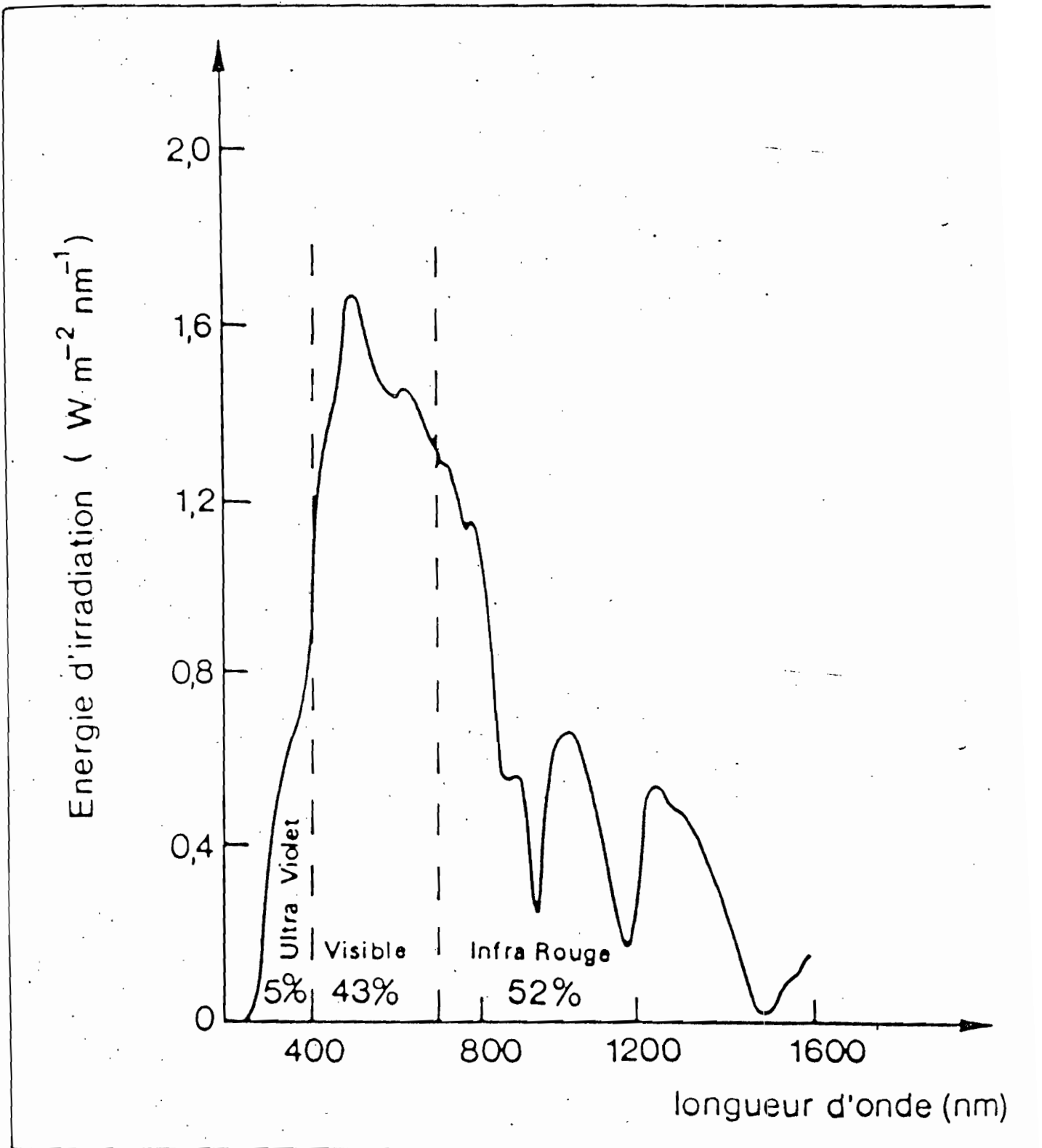


Fig. 8 : Répartition de l'énergie contenue dans le spectre solaire de la longueur d'onde du rayonnement.

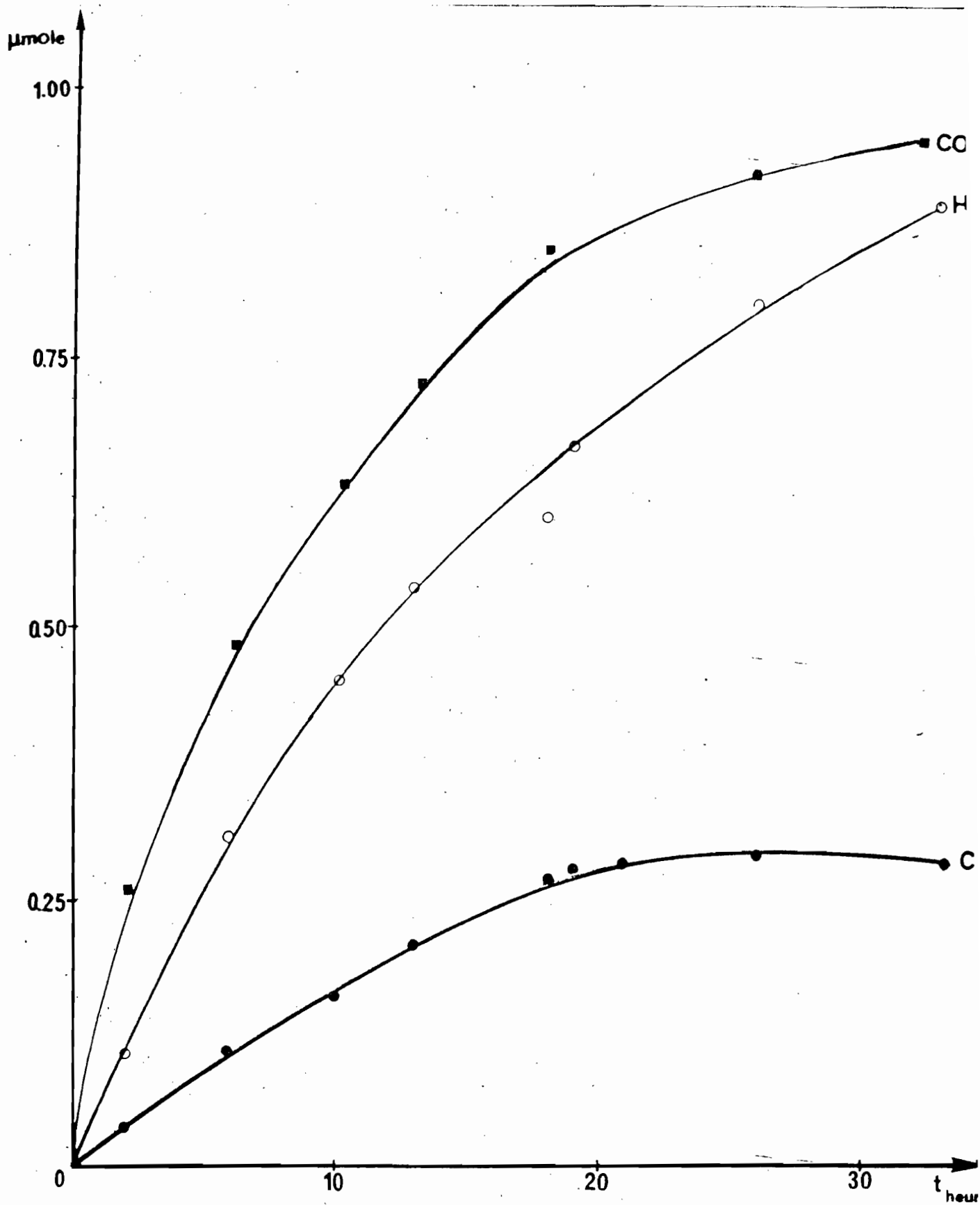


Fig. 9 : Evolution de méthane,  $\text{CO}_2$  et de  $\text{H}_2$   
 Catalyseur : Pt/SrTiO<sub>3</sub>, 1 % calciné à 250°C

B.U.P.



du gaz à l'eau) et une autre consommant l'hydrogène formé pour la transformation en hydrocarbures. Cette dernière réaction semble seule s'arrêter après 20 heures d'illumination du mélange réactionnel. Cette inhibition pour la formation d'hydrocarbures doit être une conséquence d'une transformation réversible (ou d'un empoisonnement) de la surface active du catalyseur car si on vide l'enceinte réactionnelle à l'aide de la pompe à vide et que l'on reprend la même manipulation sur le même catalyseur dans des conditions identiques, les résultats obtenus sont analogues. Le catalyseur ne se désactive qu'après trois jours d'illumination sans interruption.

Si le catalyseur est réduit cette fois à 500°C sous hydrogène, la formation de méthane n'est plus inhibée, comme le montre la figure 10. Les courbes représentant l'évolution respective en fonction du temps d'illumination du dioxyde de carbone, de l'hydrogène et du méthane sont similaires et l'activité du catalyseur a été augmentée.

## **II-2 - Catalyseur Ruthenium/SrTiO<sub>3</sub>**

Préparé avec une teneur massique en métal identique au précédent (1 %), ce catalyseur conduit à des résultats totalement différents. Dans les mêmes conditions de pression partielle de monoxyde de carbone et d'eau, le principal produit de réaction est le dioxyde de carbone, avec seulement quelques traces de méthane et d'hydrogène. Le catalyseur est stable dans le temps et la quantité de CO<sub>2</sub> formé est plus importante qu'avec le platine.

L'absence d'hydrogène et/ou de méthane est surprenante car même si la réaction observée est celle de déplacement du gaz à l'eau par cette dernière, le dioxyde de carbone et l'hydrogène se forment en quantité stoechiométrique. La production uniquement de CO<sub>2</sub> peut s'expliquer :

- soit par une légère entrée d'air dans le montage : l'oxygène serait alors consommé pour former du CO<sub>2</sub>. Cette hypothèse est plausible, d'autant plus qu'un essai a été réalisé sans illumination. La formation de dioxyde de carbone s'arrête et on note la présence de traces d'oxygène non observées jusqu'à présent. Lorsqu'on éclaire le milieu réactionnel de nouveau, la réaction d'oxydation reprend et la quantité de dioxyde de carbone augmente très vite, en même temps que disparaît l'oxygène. La réaction de formation du CO<sub>2</sub> est donc bien photocatalysée.

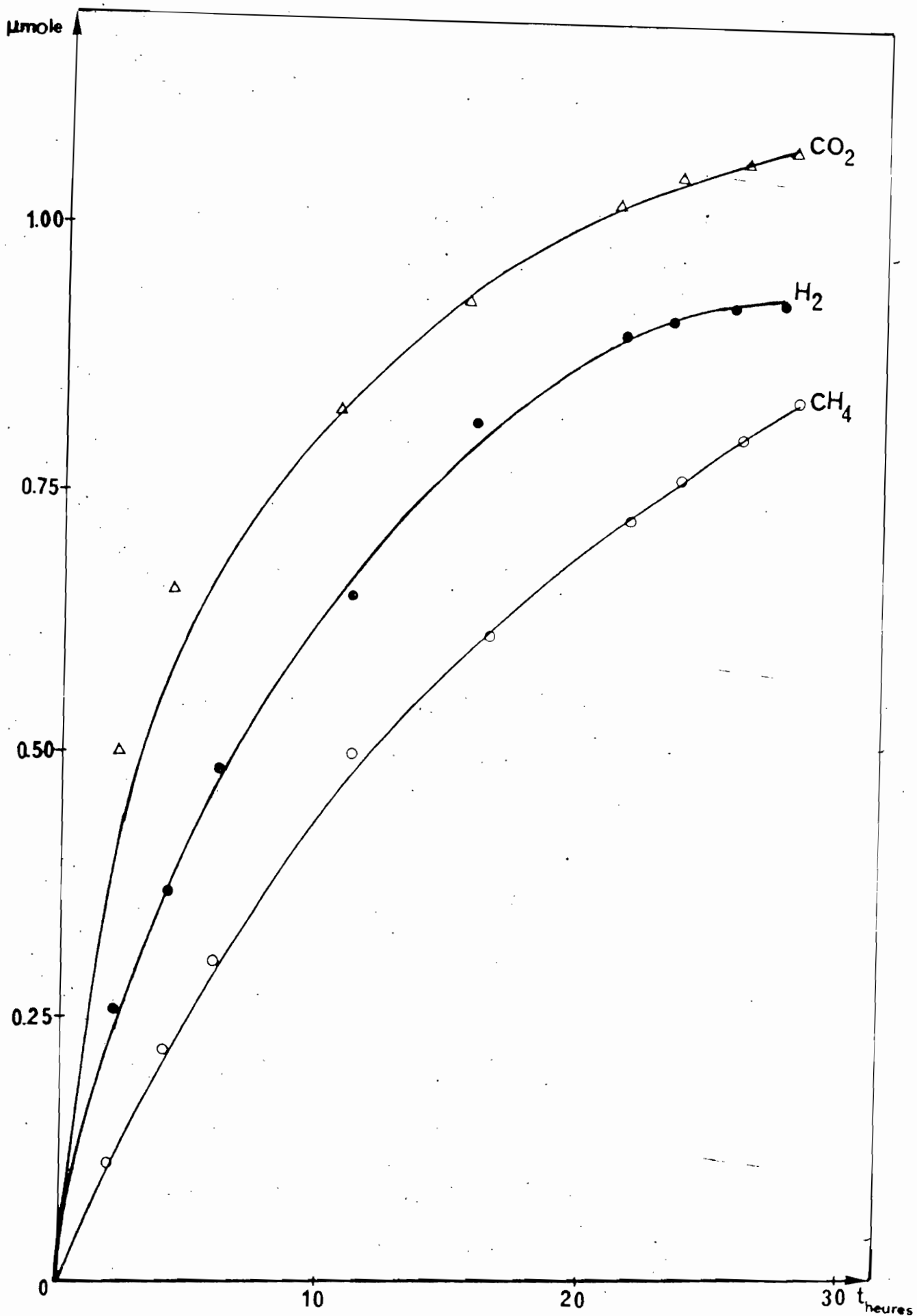


Fig. 10 : Evolution de l'hydrogène, méthane et CO<sub>2</sub> en fonction du temps sur catalyseur au Pt/SrTiO<sub>3</sub> calciné à 500°C.

- Une autre possibilité pour expliquer la non observation d'hydrogène dans le milieu réactionnel est la transformation de celui-ci en un produit carboné hydrosoluble. Les quantités absolues de produits formés étant toujours très faibles, s'il se forme un composé très soluble dans l'eau, sa concentration en solution sera infinitésimale ; dans tous les cas, il ne sera pas détectable par une analyse chromatographique directe de la phase aqueuse. Dans ce sens, une analyse chromatographique de la phase gaz circulant dans le montage montre la présence de traces de formaldéhyde. La formation de ce composé pourrait se faire par consommation de l'hydrogène photoproduit.

Quel que soit l'origine de l'oxygène servant à la formation du  $\text{CO}_2$ , le catalyseur au ruthénium est un bon catalyseur d'oxydation du monoxyde de carbone. Ce résultat n'est en soi pas étonnant, surtout si l'interaction du ruthénium déposé avec l'eau conduit à la formation d'oxydes, type  $\text{RuO}_x$  connus pour être de bons catalyseurs d'oxydation.

Dans ces conditions, l'association des deux métaux, l'un catalyseur de réduction : le platine, l'autre, comme on vient de le voir, doué de propriétés catalytiques oxydantes : le ruthénium sur le même support doit donner un catalyseur ayant les propriétés requises pour réaliser la réaction recherchée.

### **II-3 - Catalyseur bimétallique Pt, Ru/SrTiO<sub>3</sub>**

Les résultats obtenus avec un catalyseur contenant 1 % de platine et 1 % de ruthénium réduit à 250°C sous hydrogène sont représentés sur la figure 11. L'activité de ce catalyseur est supérieure à la somme des activités observées pour le platine seul et le ruthénium seul déposés sur  $\text{SrTiO}_3$ . Comme dans le cas du platine seul déposé sur  $\text{SrTiO}_3$ , la production de méthane s'arrête après environ 25 heures d'illumination.

Si on vide alors l'enceinte réactionnelle des gaz qu'elle contient et que l'on recommence la même manipulation dans les mêmes conditions, les courbes représentant les quantités des divers produits formés en fonction du temps de manipulation sont superposables à celles présentées sur la figure 11. Les résultats obtenus sont donc reproductibles ainsi que l'ont signalés récemment S. SATO et J.M. WHITE (13). En outre, si on divise par deux la masse de métal déposé, tout en gardant le même rapport  $\text{Ru/Pt} = 1$ , les quantités de produits formés ne varient pratiquement pas. L'étape limitante de la réaction n'est donc pas celle qui fait intervenir

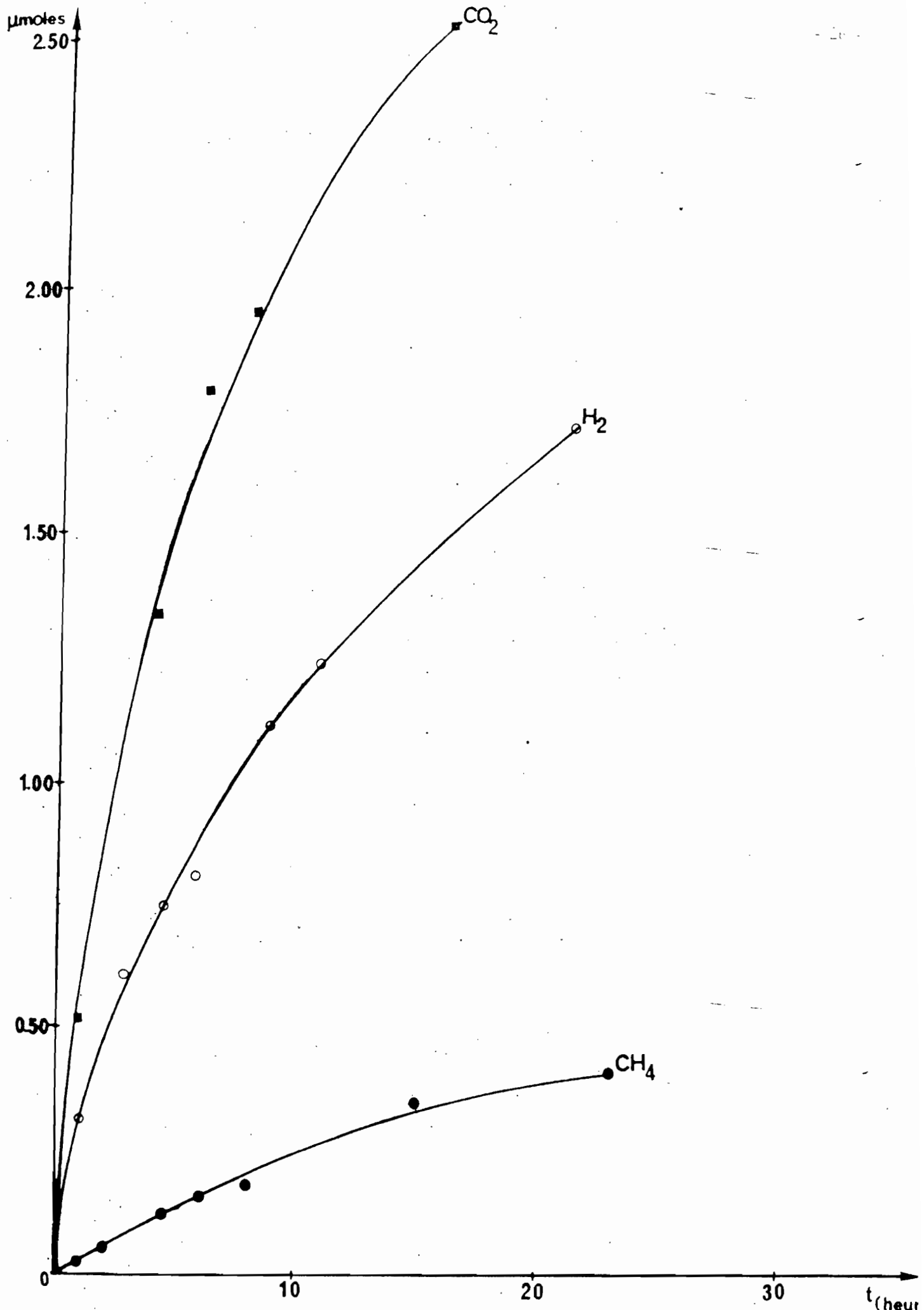


Fig. 11. Evolution of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{CH}_4$  (in  $\mu\text{moles}$ ) as a function of time (in hours) for a given amount of  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ .

de l'enceinte réactionnelle pour éviter les effets de dilution qui rendent les analyses chromatographiques aléatoires lorsque les quantités de produits formés sont très faibles.

#### II-4 - Catalyseur Nickel/Titanate de strontium

Connu pour ses propriétés hydrogénantes du monoxyde de carbone, le nickel a été utilisé dans le but de favoriser la formation d'hydrocarbures.

Ce catalyseur a été préparé par imprégnation classique du titanate de strontium par une solution de nitrate de nickel ; après évaporation, séchage et calcination à l'air à 460°C, le catalyseur a été réduit à 500°C sous hydrogène pendant 15 heures.

Les résultats obtenus avec un catalyseur à 1 % en masse de métal déposé sur le support photosensible sont représentés sur la figure 12. Les conditions expérimentales de températures et de pressions partielles des réactifs sont identiques à celles des manipulations précédemment décrites. Le principal produit de la réaction est cette fois le méthane. Sa formation s'étend sur plusieurs dizaines d'heures et il faut attendre 3 jours pour observer une désactivation complète du catalyseur. L'hydrogène apparaît initialement dans le milieu réactionnel avec une vitesse comparable à celle du méthane ; cependant, très rapidement sa concentration passe par un maximum puis diminue lentement, sans toutefois disparaître totalement. Parallèlement à cette décroissance de la concentration en hydrogène apparaissent deux hydrocarbures en quantité dosable : l'éthane et l'éthylène ; l'apparition de ces deux derniers hydrocarbures semble indiquer que la réaction recherchée est possible. Cependant, avec ce dernier catalyseur, le dioxyde de carbone n'apparaît pas dans le milieu réactionnel et aucune trace de produit oxygéné n'a été décelée. La réaction observée est bien une réaction photoactivée car si après quelques cycles de réaction on arrête l'illumination, la quantité des différents produits présents dans le réacteur reste constante, ainsi que l'indique la figure 13.

Si on augmente la teneur en métal du support, l'activité catalytique diminue, et sur les figures 14 et 15, on a représenté les quantités des différents produits formés en fonction du temps pour des catalyseurs respectivement à 2 % et 5 % en masse de nickel. Ces courbes correspondent à des catalyseurs neufs et sont donc à comparer avec celles de la figure 12 pour le catalyseur à 1 %. On constate que l'activité du catalyseur

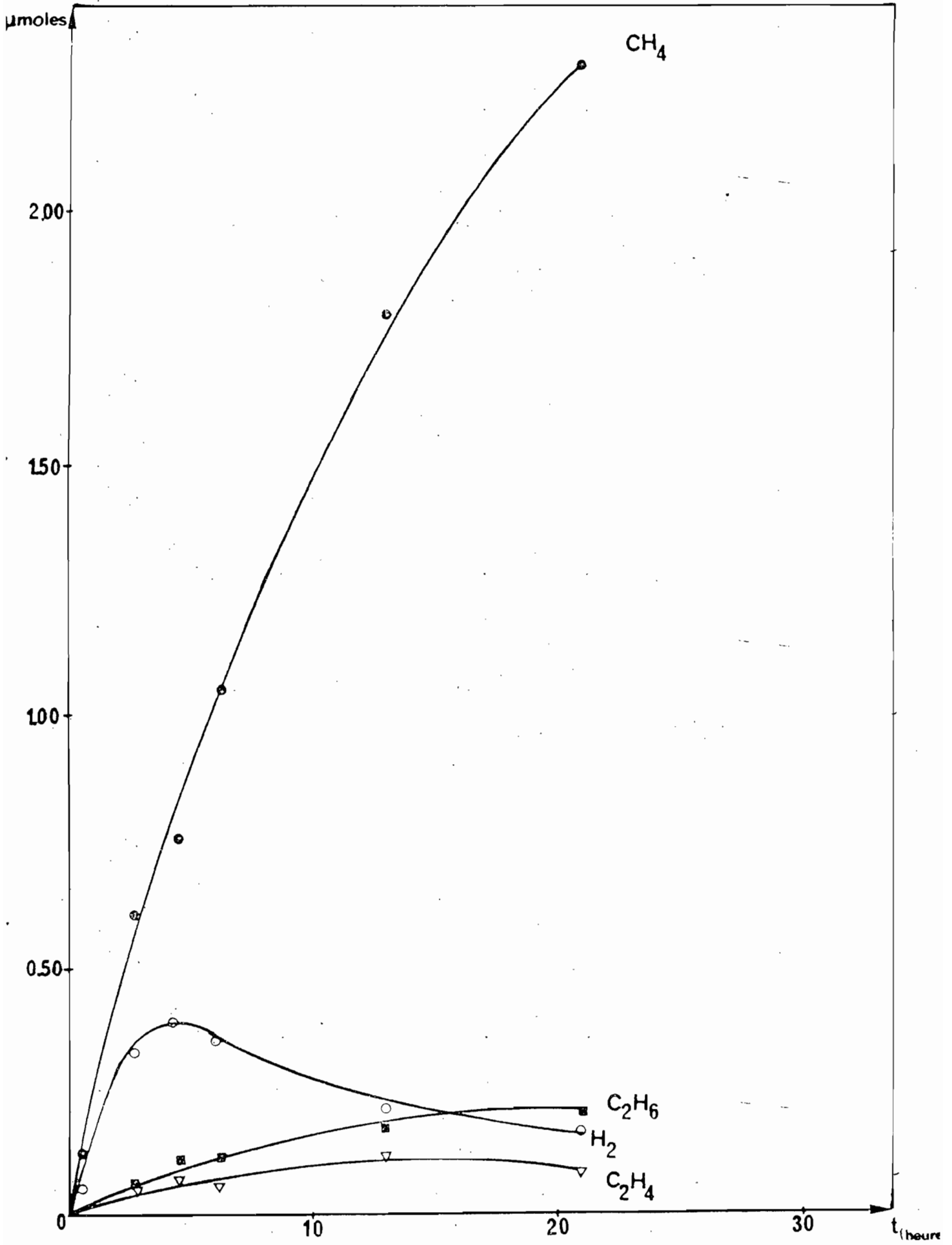


Fig. 12: Evolution d'hydrocarbures CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et de l'hydrogène en fonction du temps sur catalyseur au Ni/SrTiO<sub>3</sub> 1 %.

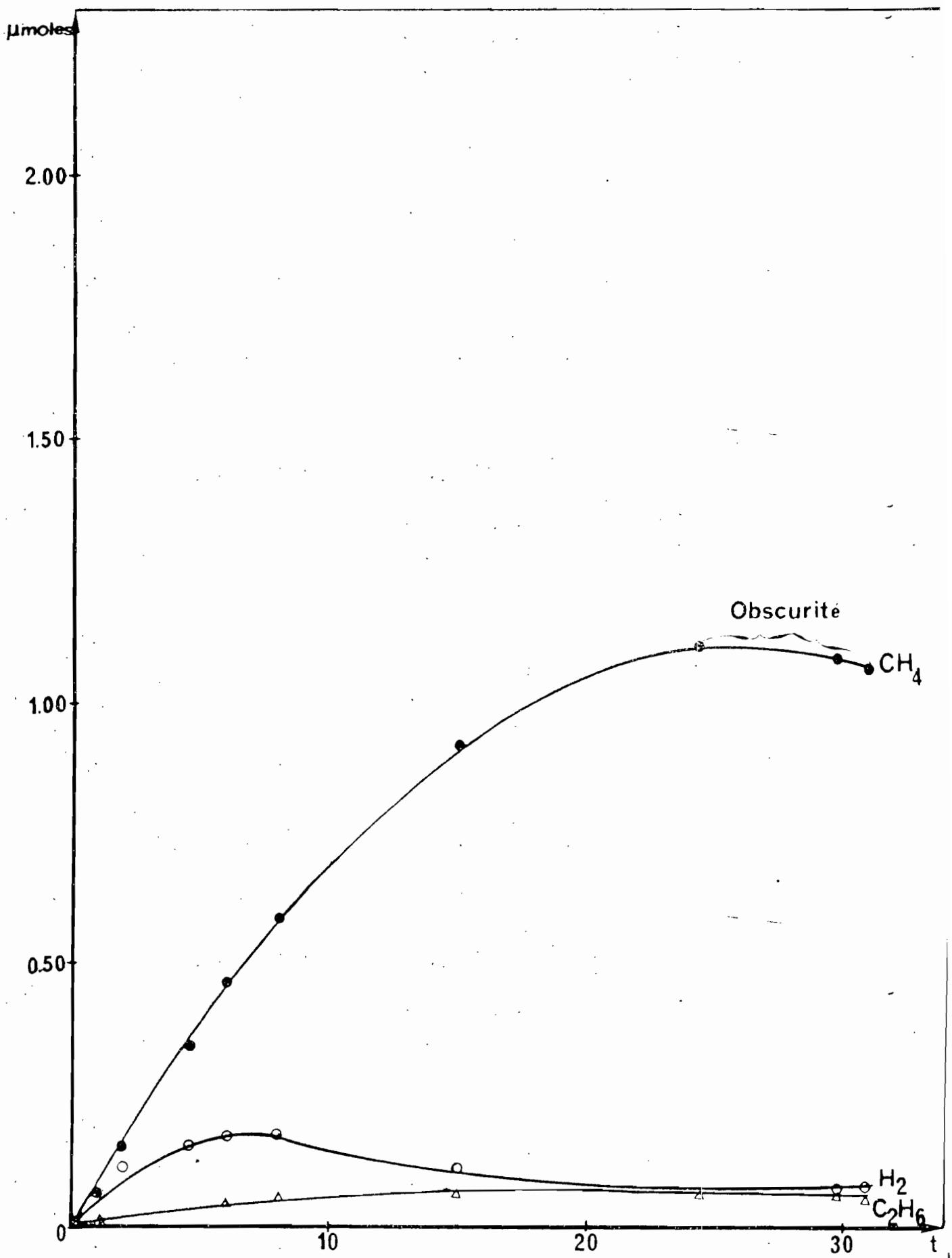


Fig. 13: Evolution du méthane en fonction du temps sur un catalyseur Ni/SrTiO<sub>3</sub>, 1 % Comportement dans le noir.

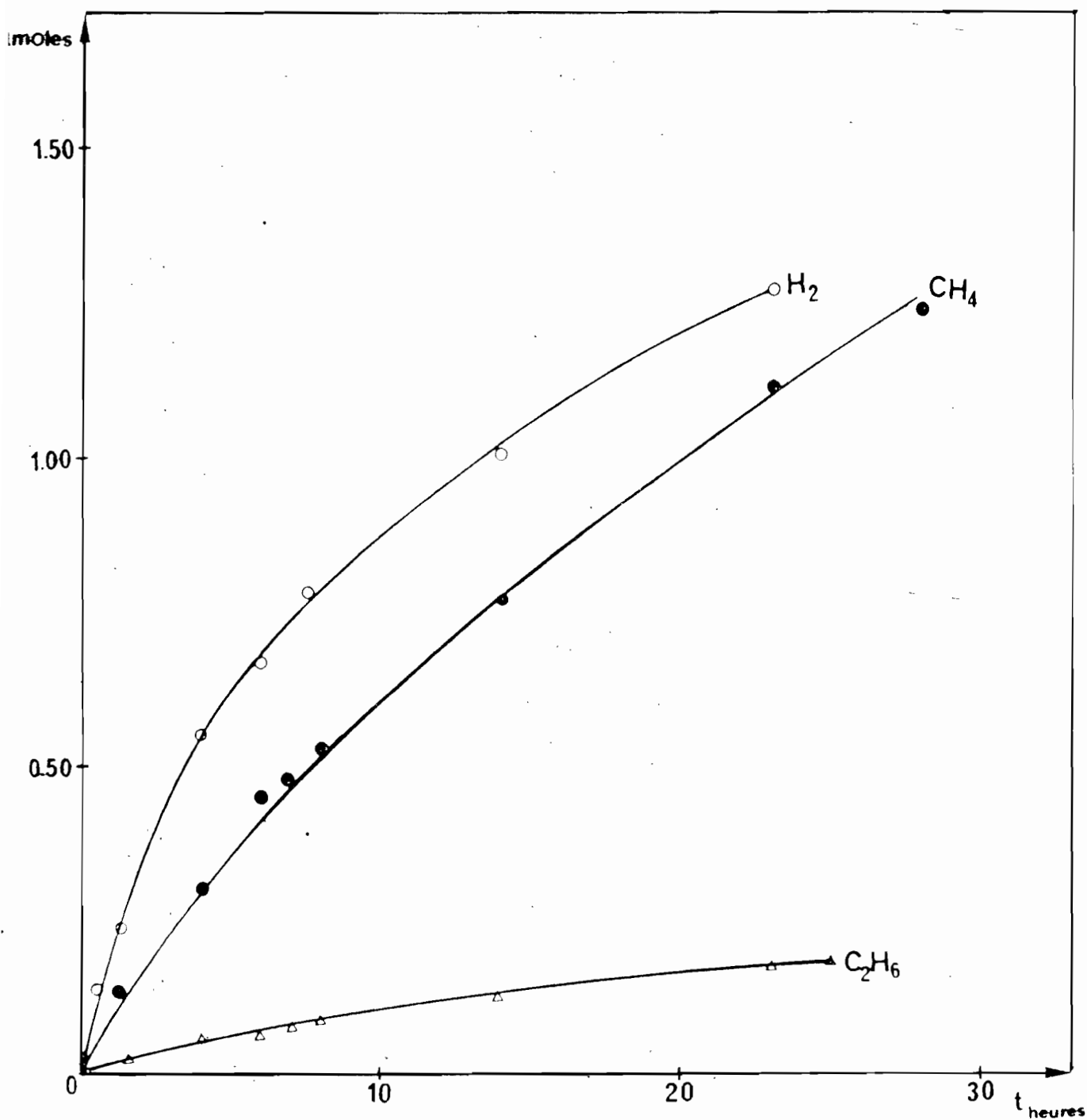


Fig. 14 : Evolution des hydrocarbures en fonction du temps sur un catalyseur Ni/SrTiO<sub>3</sub> 2 %.



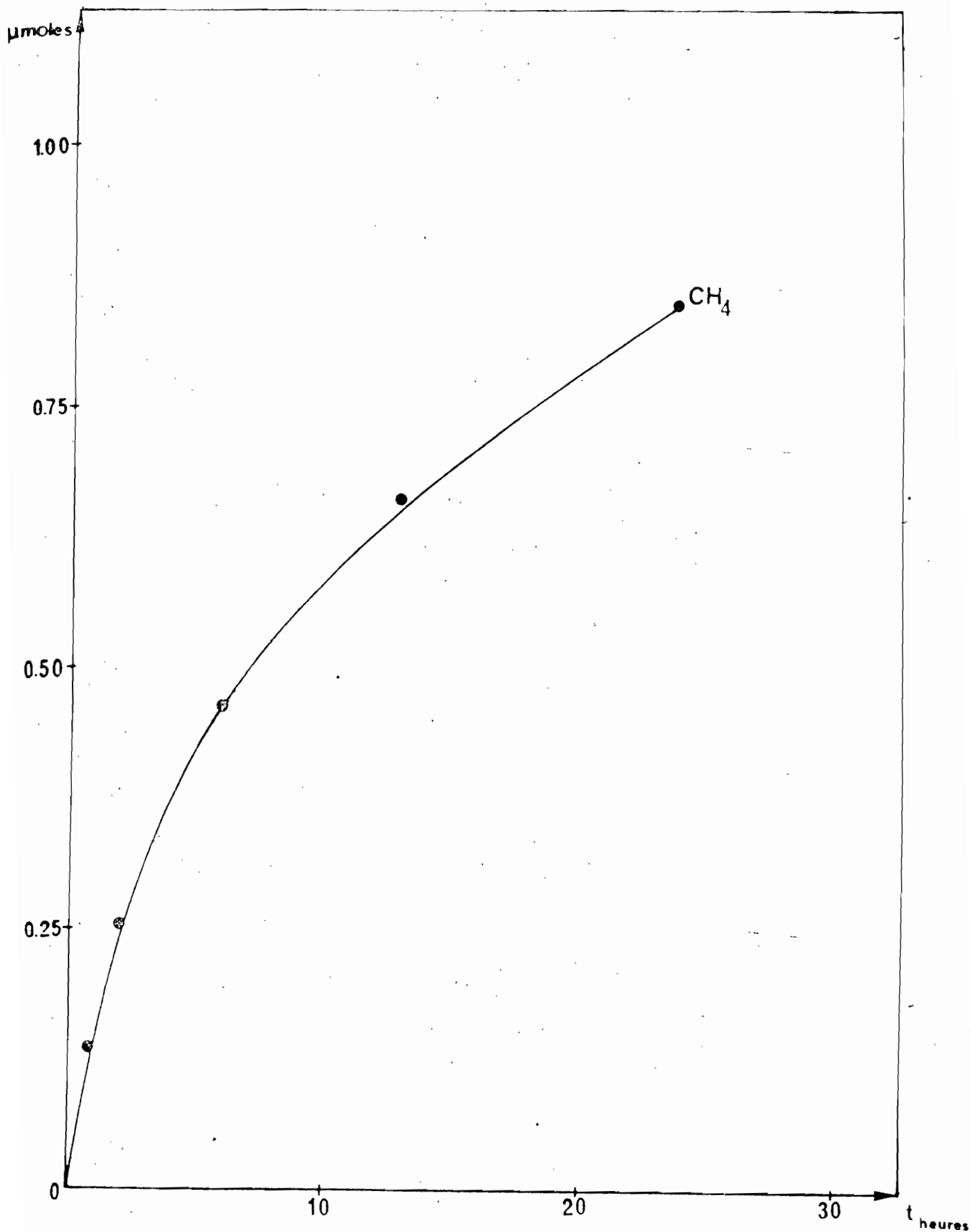


Fig. 15 : Evolution du méthane en fonction du temps sur un catalyseur  
Ni/SrTiO<sub>3</sub>, 5 %

B.U.P.

à 2 % est plus de deux fois inférieure à celle du catalyseur à 1 % de nickel. L'activité chute encore pour le catalyseur à 5 %. La courbe représentant la quantité de méthane formé après 20 heures de réaction en fonction de la teneur en métal du catalyseur est représentée sur la figure 16.

Ce résultat confirme le caractère photocatalytique lié à l'apparition du méthane. En effet, lorsqu'on augmente la teneur en métal, on recouvre totalement le support. Or, seul celui-ci est photosensible et la réaction n'aura pas lieu s'il est entièrement recouvert d'un dépôt métallique opaque au rayonnement ultra-violet. Avec des supports de type perovskite comme  $\text{SrTiO}_3$ , l'aire spécifique est toujours faible et le recouvrement total des grains de support par un métal est obtenu pour de très faibles quantités de celui-ci.

L'ensemble de ces résultats montre qu'une photoréaction du monoxyde de carbone sur un support sensible au rayonnement ultra-violet est possible. L'étude de cette réaction a donc été étendue à la partie visible du spectre solaire.

### III - ESSAIS DE PHOTOREACTION DANS LE VISIBLE.

La répartition de l'énergie contenue dans le rayonnement solaire en fonction de la longueur d'onde est représentée sur la figure 8. Pour tirer profit de la plus grande fraction du spectre solaire, il serait souhaitable de travailler en utilisant la partie visible de la lumière, celle-ci constituant 43 % de l'énergie totale.

Dans le même esprit que les manipulations décrites précédemment, on peut utiliser un semi-conducteur dont la largeur de la bande interdite correspond en énergie à une longueur d'onde du spectre visible. Parmi les solides pouvant convenir, le sulfure de cadmium possède toutes les qualités potentielles nécessaires : largeur de bande interdite de 2.4 eV (517 nm). Ce semi-conducteur de couleur orange est stable thermiquement. De plus, des travaux récents ont démontré ses propriétés intéressantes pour la photodécomposition de l'eau (39).

#### III-1 - Catalyseur à base de CdS

Comme avec le titanate de strontium, on a préparé en vue d'une étude comparative, une série de catalyseurs à 1 % en masse de métal déposé sur le support : platine, ruthénium, platine et ruthénium. Les essais

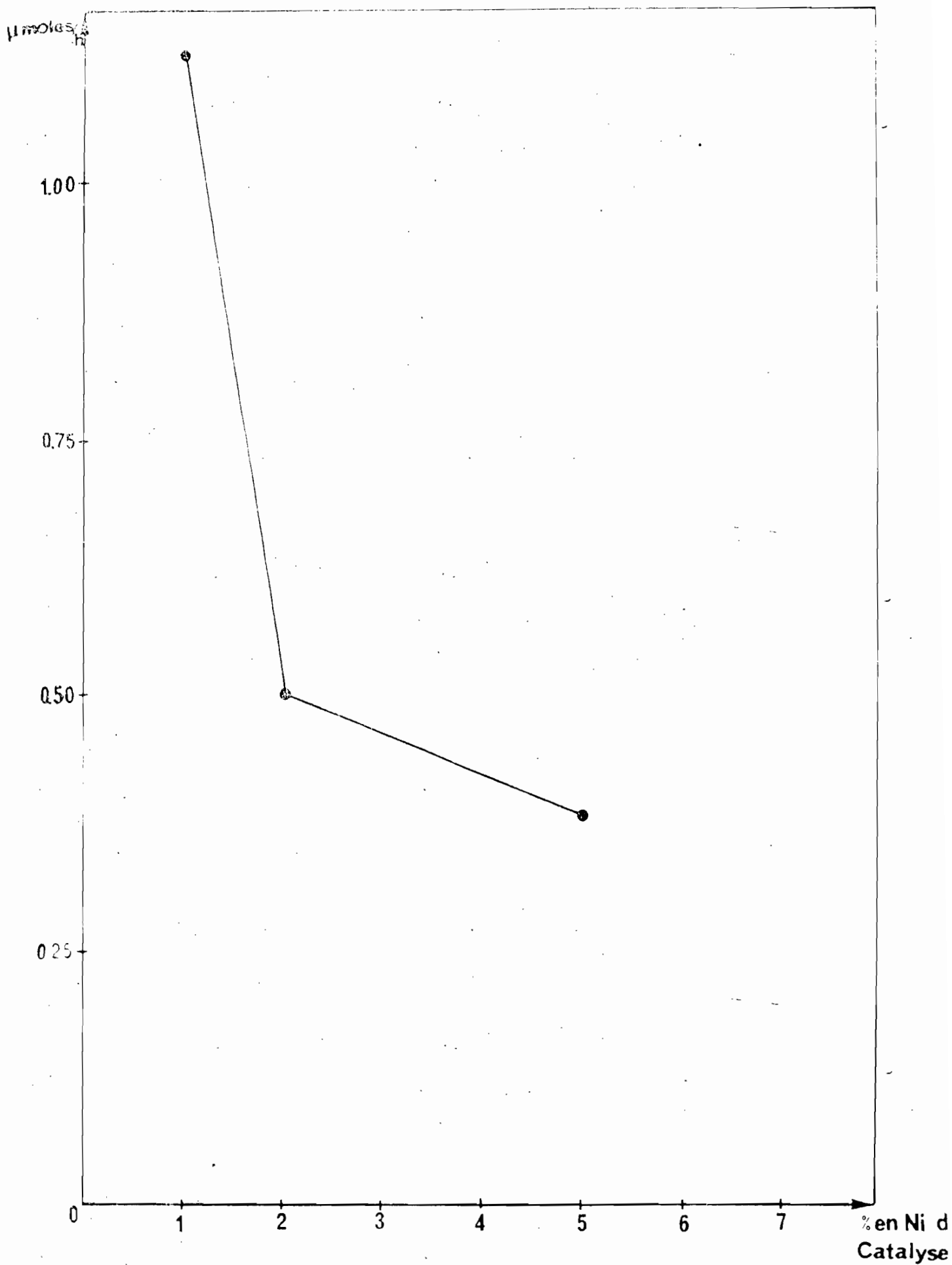


Fig. 16 : Volume du CH<sub>4</sub> formé en une heure en fonction du poids du nickel déposé sur le SrTiO<sub>3</sub>.

catalytiques ont été réalisés sous irradiation visible à l'aide d'une lampe de 500 watts à halogène.

Malheureusement, avec aucun de ces catalyseurs, il n'a été possible d'observer une réaction. La quantité du monoxyde de carbone dans l'enceinte réactionnelle reste constante, et l'analyse chromatographique n'a jamais révélé, avec aucun des catalyseurs étudiés, de trace d'hydrogène, de méthane ou de dioxyde de carbone.

Plusieurs explications sont plausibles pour interpréter cet échec. Thermodynamiquement, la réaction est possible et la réaction de photodécomposition de l'eau a déjà été réalisée à l'aide de ce solide photosensible. L'absorption de la lumière par le sulfure de cadmium peut promouvoir un électron dans la bande de conduction, mais si la vitesse de recombinaison de l'ensemble électron-trou positif ainsi créé est nettement supérieure à la vitesse de réduction de l'ion  $H^+$ , on n'observera aucune réaction.

De plus, le sulfure est connu pour s'oxyder très rapidement en sulfate, composé qui lui est inactif vis-à-vis du rayonnement. La présence d'eau dans le milieu favorise cette oxydation et cette réaction parasite a pu modifier la surface du semi-conducteur, la rendant ainsi totalement inactive.

Une autre possibilité d'interprétation réside dans la source du sulfure de cadmium commercial qui ne présente peut être pas toutes les qualités semi-conductrices potentielles de ce composé. Son séjour à l'air a pu avoir également pour conséquence une oxydation de la surface, la rendant ainsi inopérante. Pour une meilleure maîtrise des causes possibles de cet échec, il faudrait préparer le support, ce qui permettrait de mieux contrôler les paramètres de préparation du catalyseur.

### **III-2 - Catalyseurs au ruthénium tris (2,2' bispyridyl)**

Pour la photodécomposition de l'eau en phase liquide, l'ion  $Ru(bipy)_3^{2+}$ , où bipy représente le ligand bipyridine, est sans conteste le complexe photosensible le plus utilisé. On peut espérer en déposant ce complexe sur un solide tel que le titanate de strontium, si la barrière de potentiel n'est pas trop importante, qu'il soit possible de transférer un électron du ruthénium tris (2,2' bispyridyl) excité photochimiquement

Dans ce cas, la phase photoactive est le complexe et le support joue uniquement le rôle de relais d'électrons.

Des essais dans ce sens ont été réalisés en déposant 5 % de Ru (bipy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> sur les catalyseurs Pt/SrTiO<sub>3</sub>, Ru/SrTiO<sub>3</sub> et Pt, Ru/SrTiO<sub>3</sub>. Malheureusement, comme dans le cas du sulfure de cadmium, toutes ces manipulations ont donné un résultat négatif : la quantité de monoxyde de carbone ne varie pas, et aucune trace d'hydrogène, de méthane ou de dioxyde de carbone. Le ruthénium tris 2,2 bipyridyl, déposé sur un support, n'a pas induit de réaction de type "photo FISCHER-TROPSCH" avec utilisation de la partie visible du rayonnement.

Ici encore, il faudrait tenter d'optimiser la préparation du catalyseur pour améliorer autant qu'il en soit possible, le contact électrique et la disposition géométrique des divers dépôts sur le support.

## - PARTIE EXPERIMENTALE -

Toutes les réactions ont été étudiées dans l'installation catalytique déjà décrite (figure 7). Elle se compose essentiellement de deux parties : un circuit de gaz et un réacteur. L'eau utilisée a été purifiée selon la procédure décrite ci-dessous.

### I - PURIFICATION D'EAU

L'eau utilisée doit être pure pour éviter toute erreur d'appréciation. On utilise une eau bidistillée. Après une première distillation, elle passe très lentement dans une colonne de charbon actif pour éliminer toutes traces de phase organique. Elle est ensuite distillée une seconde fois. L'eau recueillie est considérée comme pure et permet de faire les manipulations.

### II - PREPARATION DES CATALYSEURS

Les produits employés pour la préparation des catalyseurs sont des solides :

- Le titanate de strontium constituant le support est un produit VENTRON qui se présente comme une poudre blancâtre dont les grains ont un diamètre de 2 microns. Il contient 5 % en masse de strontium et est commercialisé par MALLET.

- Le sulfure de cadmium est lui aussi un produit VENTRON. Il s'agit d'une poudre de couleur orange, le diamètre moyen des grains est de 2 microns également.

les dépôts métalliques à la surface du catalyseur. De même, la pression partielle de monoxyde de carbone est sans influence sur la vitesse de réaction. L'étape lente du processus semble donc être la réaction photochimique. Néanmoins, des manipulations complémentaires sont nécessaires pour préciser ce point.

Sur la figure 11, les trois courbes représentant l'évolution des quantités de produits formés ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) en fonction du temps d'éclairage ont une allure similaire. De plus, à côté du méthane, on note aussi quelques traces d'éthane en quantité trop faible pour pouvoir être représenté.

La quantité d'hydrogène produit ou consommé pour la formation du méthane correspond à la quantité de  $\text{CO}_2$  apparaissant dans le milieu réactionnel. En effet, à tout moment on peut écrire que :

$$\text{Quantité } \text{CO}_2 = \text{quantité } \text{H}_2 + 3 \text{ quantités } \text{CH}_4$$

Le bilan global de la réaction correspond donc bien à l'ensemble de réactions :



Au cours de la manipulation, la pression partielle de monoxyde de carbone décroît fortement et les quantités consommées sont supérieures à ce que le bilan de réaction laisse attendre. De plus, la pression totale dans l'enceinte réactionnelle diminue. On ne peut donc pas exclure la possibilité de formation d'un produit condensé soluble dans l'eau. Comme dans le cas du ruthénium seul, l'analyse chromatographique de l'eau utilisée dans le même système sursaturateur-condenseur n'a rien donné, ce qui n'est pas étonnant vu la dilution du milieu.

L'étude de ce catalyseur nous a permis de constater que la combinaison de deux dépôts catalytiques, l'un pour la réduction, l'autre pour l'oxydation améliore les performances du catalyseur. Pour pouvoir tenter de boucler le bilan carbone à partir du monoxyde de carbone, il faudrait utiliser un montage différent de celui utilisé dans ce travail. Le système sursaturateur-condenseur n'est peut être pas idéal pour l'introduction de la source potentielle d'hydrogène car il implique des volumes liquides trop importants. Il faudrait également réduire au maximum le volume

- Le platine est acheté sous forme de sel : le tétra ou l'hexachloro-platinate de potassium contenant 47 % en masse de platine. Ils se décomposent à partir de 250°C.

- Le ruthénium est déposé sur le support sous forme de sel ou de complexe : le trichlorure de ruthénium à 40 %, le triruthénium dodécacarbonyl se décomposant à 150°C.

- Le nickel est obtenu en réduisant un sel : le nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

### **II-1 - Catalyseurs au Platine et/ou au Ruthénium**

Ils ont été préparés suivant deux méthodes différentes :

- La méthode classique d'imprégnation simple du support. 212,8 mg de tétrachloroplatinate de potassium  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  ou 205,2 mg de trichlorure de ruthénium sont dissouts dans 50 ml d'eau bidistillée. Après y avoir ajouté 9,9 g de titanate de strontium, on évapore à sec à l'évaporateur rotatif. Le tout, introduit dans un réacteur, est porté progressivement à 300°C sous hydrogène. La température est en effet augmentée de 10 à 15°C par heure jusqu'à la température maximale de réduction. Il est ainsi réduit pendant 15 heures à 300°C.

Le catalyseur bimétallique est préparé de manière similaire en dissolvant dans 50 ml d'eau bidistillée les mêmes quantités de tétrachloroplatinate de potassium et de trichlorure de ruthénium.

Les catalyseurs ainsi préparés contiennent 1 % en masse de métal.

- Suivant la méthode décrite par J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE et R. ZIESSEL ( 20 ) il est possible de photodéposer des métaux sur le support. On dissout la même quantité (212,8 mg) de tétrachloroplatinate de potassium dans 50 ml d'eau bidistillée. La solution est dégazée sous vide après 5 minutes d'agitation. On ajoute 9,9 g de  $\text{SrTiO}_3$ , on éclaire ensuite la solution à l'aide de la lampe U.V. pendant 15 heures. Le catalyseur devient gris clair, on le récupère par centrifugation. Après trois lavages à l'eau bidistillée, il est ensuite séché à l'étuve. Avant utilisation, le catalyseur est broyé au mortier.

### **II-2 - Catalyseurs Nickel/titanate de strontium**

Connu pour ses propriétés hydrogénantes, le nickel pourrait être un bon catalyseur pour la formation des hydrocarbures. La préparation



du catalyseur au nickel comporte deux étapes de chauffage :

On dissout 495 mg de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  dans 50 ml d'eau bidistillée. On ajoute 9,8 g de  $\text{SrTiO}_3$  et on évapore à sec. Ce mélange solide est calciné à l'air dans le four à  $460^\circ\text{C}$ . Il se forme de l'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  qu'il faut réduire à  $500^\circ\text{C}$  sous hydrogène. On prépare ainsi des catalyseurs à différents pourcentages en nickel.

### III - ANALYSES

L'analyse des mélanges est faite par chromatographie en phase gaz. Elle se fait soit en ligne, soit par prélèvement au moyen d'une seringue.

- En ligne : une vanne d'injection à six voies relie le montage à un chromatographe à catharomètre IGC 12 équipé de deux colonnes en séries de trois mètres chacune, contenant, pour la première, de l'hexaméthylphosphotriamide sur le chromosorbe P à 30 %. La deuxième colonne est remplie de tamis moléculaire 13X.

La première colonne permet de séparer le dioxyde de carbone des autres gaz tandis que la seconde sépare l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le méthane et le monoxyde de carbone dans cet ordre.

Les conditions de la chromatographie sont alors les suivantes :

les colonnes sont à la température ambiante

Gaz vecteur : Argon

Débit du gaz vecteur dans les colonnes :  $25 \text{ ml. mn}^{-1}$

Les gaz ont été identifiés grâce à une injection préalable d'un mélange étalon comprenant ces gaz.

- Des prélèvements au moyen d'une seringue d'1 ml de volume sont effectués dans le montage au début, en cours et à la fin de la manipulation. Ces prises d'essais sont injectées dans un chromatographe à ionisation de flamme de type GIRDEL série 3000 équipé d'une colonne de squalane. Les pics sont enregistrés sur enregistreur SEFRAM. La colonne de squalane de 2,50 m de longueur (diamètre 1/8 de pouce) convient pour séparer les hydrocarbures. Les conditions des analyses sont alors les suivantes :

Température du four :  $100^\circ\text{C}$

Gaz vecteur : Azote

Débit du gaz vecteur :  $15 \text{ ml mn}^{-1}$

Les analyses quantitatives sont faites à partir des chromatogrammes ainsi obtenus, après un étalonnage préalable de l'appareil par injection de divers mélanges de composition connue de gaz étalon.

## - CONCLUSION -

Sous l'effet d'une irradiation ultra-violette, il est possible de promouvoir un électron d'un solide support tel que le titanate de strontium de la bande de valence dans la bande de conduction. Ce travail montre qu'en associant à la surface de ce support deux types de dépôts, l'un oxydant, l'autre réducteur, il est possible de faire réagir l'ensemble électron-trou formé par l'irradiation. On peut ainsi préparer un catalyseur capable d'induire la photodécomposition de l'eau en ses éléments en phase gaz.

Si on ajoute à la phase gaz un réducteur susceptible de réagir avec l'hydrogène formé, on peut observer la formation d'hydrocarbures, principalement le méthane. La quantité de méthane formé est fonction de la nature du métal déposé sur le support photosensible. Elle est plus grande avec le platine qu'avec le ruthénium. Lorsqu'on associe ces deux éléments sur le même catalyseur, on observe un effet de synergie pour la production de méthane, un des dépôts, probablement le platine, agissant comme réducteur tandis que l'autre joue le rôle d'oxydant.

Lorsqu'on utilise un catalyseur au nickel, on observe en plus du méthane, la formation d'éthane et d'éthylène. Pour des catalyseurs ayant une teneur en nickel compris entre 1 et 5 % en masse, la quantité d'hydrocarbures formés décroît lorsque la teneur en métal augmente. Ceci suppose que l'étape limitante pour la formation des hydrocarbures est la création du couple électron-trou positif ou le transfert de ces entités au métal réactionnel à la surface du support photosensible.

Ce travail montre donc qu'une réaction que l'on pourrait appeler de "photo FISCHER-TROPSCH" est possible à la température ambiante. Pour améliorer les rendements et optimiser les conditions de réactions, une étude des différents facteurs régissant cette réaction tels que influences de la température de réduction, de la quantité de métal, du diamètre des particules etc... pourront constituer la suite de ce travail.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - Anal. K. GHOSH , H. Paul MARUSKA , LINDEN.  
Research and engineering company. June 30 1976.
- 2 - J. KAWAI et T. SAKATA  
Macmillan Journals Ltd ; 282, 283 (1979)
- 3 - T. KAWAI et T. SAKATA  
Chem. Letters ; p. 81 (1981)
- 4 - T. KAWAI et T. SAKATA  
Chem. Phys. Letters 72, 83 (1980)
- 5 - T. KAWAI et T. SAKATA  
Nouveau journal de chimie ; 5, 279 (1981)
- 6 - T. KAWAI et T. SAKATA  
Chem. Phys. Letters ; 80, 341 (1981)
- 7 - T. KAWAI et T. SAKATA  
J.C.S. Chem. Comm. ; 384, 694 (1980)
- 8 - G. BLONDEEL, A. HARRIMAN, G. PORTER, D. URWIN and J. KIWI  
J. Phys. Chem. ; 87, 2629 (1983)
- 9 - A. MILLS and G. PORTER  
J. Chem. Soc. ; 78, 3659 (1982)
- 10 - H. NIJS, H. VAN DAMME, F. BERGAYA, A. HABTI and J.J. FRIPIAT  
Journal of Molecular Catalysis ; 21, 223 (1983)
- 11 - R. BATTAGLIA, R. HENNING, B. DINH-NGOC, W. SCHLAMANN and  
H. KISCH  
Journal of molecular catalysis ; 21, 239 (1983)
- 12 - T. ARUGA, K. DOMEN, S. NAITO T. ONISHI and K. TAMARU  
Chem. Letters p. 1037, (1983)

- 13 - S. SATO and J.M. WHITE  
J. Am. Chem. Soc. ; 102, 7206 (1980)
- 14 - S. SATO and J.M. WHITE  
Chem. Phys. Letters ; 72, 83 (1980)
- 15 - A. HARRIMLAN and M.C. RICHOUX  
J. Photochem. ; 14, 253 (1980)
- 16 - A. HA TINNEMANS and A. MACKOR  
Recl. Trav. Pays-Bas ; 100, 295 (1981)
- 17 - C. YIXUAN, WEI ZHOBIN, CHEN YANXIN, LIN HUAXIN, HONG ZUPEI,  
LIU HUIQING, DONG YONGLEI, YU CHUNYING and LI WENZHAO  
Journal of molecular catalysis ; 21, 275 (1983)
- 18 - J.M. LEHN and J.P. SAUVAGE  
Nouveau journal de chimie ; 1, 449 (1977)
- 19 - J.M. LEHN  
Actualité chimique p. 13, décembre 1982
- 20 - J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE and R. ZIESSEL  
Nouveau journal de chimie ; 4, 623 (1980)
- 21 - J.M. LEHN, J.P. SAUVAGE and R. ZIESSEL  
Nouveau journal de chimie ; 5, 291 (1981)
- 22 - C.H. BARTHOLOMEW, R.B. PANNELL and R.W. FOWLER  
Journal of catalysis ; 79, 34 (1983)
- 23 - G. GIROP, P.G. DIMARCO and G. CASALBORE  
Inorganica chimica Acta ; 50, 201 (1981)
- 24 - J. CUNNINGHAM, B. K. HODNETT, M. ILYAS, E.M. LEAHY and  
J.P. TOBIN  
J. Chem. Soc. ; 78, 3297 (1982)
- 25 - C. WEBB and LICHTENSTEIGER  
Surface science ; 107, 345 (1981)
- 26 - J. R. DARWENT  
J. Chem. Soc. ; 77, 1703 (1981)
- 27 - K. CHANDRASEKARAN, T.K. FOREMAN and D.G. WHITTEN  
Nouveau journal de chimie ; 5, 275 (1981)

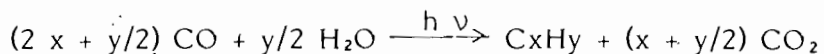
- 28 - I. OKURA and N. KIM-THUAN  
Chem. Letters ; p. 1511, (1980)
- 29 - A. CEULEMANS and L.G. VANQUICKENBORNE  
J. Am. Soc. ; 103, 2238 (1981)
- 30 - O. JOHANSEN, A. LAUNIKONIS, J.W. LODER, A. W.H. MAU,  
W. H.F. SASSE, J.D. SWIFT and D. WELLS  
Aust. J. Chem. ; 34, 981 (1981)
- 31 - V.E. HENRICH, G. DRESSELHAUS and H.J. ZEIGER  
Physical review B ; 17, 4908 (1978)
- 32 - J. CUNNINGHAM and J.P. TOBIN  
Surface science ; 108, 465 (1981)
- 33 - D. DUONGHONG, E. BORGARELLO and M. GRATZEL  
J. Am. Chem. Soc. ; 103, 4685 (1981)
- 34 - E. BORGARELLO, K. KALYANASUNDARAM, Y. OKUNO and M. GRATZEL  
Helvetica Chimica Acta ; 64, 1937 (1981)
- 35 - M. GRATZEL  
Journal de Chimie Physique ; 78, 1 (1981)
- 36 - F.T. WAGNER and G.A. SOMORJAI  
J. Am. Chem. Soc. ; 102, 5494 (1980)
- 37 - F.T. WAGNER and G.A. SOMORJAI  
Surface Science ; 101, 462 (1980)
- 38 - S. FERRER and G.A. SOMORJAI  
Phys. review letters ; august 1980
- 39 - K. KALYANASUNDARAM, E. BORGARELLO and M. GRATZEL  
Helvetica Chimica Acta ; 64, 362 (1981)
- 40 - P.A. BRUGGER, P. CUENDET and M. GRATZEL  
J. Am. Chem. Soc. ; 103, 2923 (1981)
- 41 - C.V. KRISHNAN and N. SUTIN  
J. Am. Chem. Soc. ; 103, 2141 (1981)
- 42 - I. OKURA, N. KIM-THUAN and M. TAKEUCHI  
Inorganica Chimica Acta ; 53, 149 (1981)

- 43 - D. MILLER and G. MELENDON  
Inorg. Chem. ; 20, 950 (1981)
- 44 - B. AURIAN-BLAJENI, M. HALMANN and J. MANASSEN  
Solar Energy ; 25, 165 (1980)
- 45 - P. KELLER and ALEC MORADPOUR  
J. Chem. Soc. ; 78, 3331 (1982)
- 46 - T. SHIMIDZU, T. LYODA, Y. KOIDE and N. KANDA  
Nouveau journal de chimie ; 7, 21 (1983)
- 47 - N. Z. MURADOV, YU.V. BAZHUTIN, A.G. BEZUGLAYA, E.N. IZAKOVICH  
and M.J. RUSTAMOV  
Kinet. Catal. Letters ; 17, 355 (1981)
- 48 - P. INFELTA  
Journal of photochemistry ; 20, 181 (1982)
- 49 - R.D. RAUH, J.M. BUZBY, T.F. REISE and S.A. ALKAITIS  
Journal of Physical Chem. ; 83, 2221 (1979)
- 50 - A. MORADPOUR, E. AMOUYAL, P. KELLER and H. KAGAN  
Nouveau journal de chimie ; 2, 547 (1978).



## Résumé indicatif

La réaction de photodécomposition de l'eau en ses éléments est thermodynamiquement possible. Il apparaît intéressant d'utiliser un réducteur abondant et relativement bon marché : le monoxyde de carbone. En outre celui-ci est susceptible de réagir avec l'hydrogène formé pour conduire à des produits de condensations hydrocarbonés. On aura alors réalisé ce que l'on peut appeler une réaction de "photo FISCHER-TROPSCH" selon la réaction globale :



Alors que sous rayonnement visible, aucun produit n'est détecté, l'irradiation par des ultra-Violetts conduit à la formation de méthane dont la quantité est fonction de la nature du métal déposé sur le support photosensible de titanate de strontium :

- avec le platine, les principaux produits de réaction sont l'hydrogène et le dioxyde de carbone accompagnés d'un peu de méthane
- en présence de ruthénium, on note principalement la formation du  $\text{CO}_2$
- un dépôt de nickel conduit à une plus grande quantité d'hydrocarbures.

## Mots-clés

- . Catalyse hétérogène.
- . Eau - Photodécomposition.
- . Irradiation U.V.
- . Réaction photochimique de type "FISCHER-TROPSCH" : hydrogène, méthane.
- . Réducteur : monoxyde de carbone (CO)
- . Catalyseur : Platine (Pt)/Titanate de Strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ); Ruthénium (Ru)/Titanate de Strontium  
Platine + Ruthénium/Titanate de Strontium ; Nickel (Ni)/Titanate de Strontium.