

Feuilleter (/chimie/journals/crchim/) des articles, des auteurs

Rechercher

Précédent

Feuilleter



Tome 23 (2020)



non. 6-7



p. 433-444

Plan ▾

Mémoire

### Effect of acid–base properties on design of catalyst for methanol thiolation: A review

[Effet des propriétés acido–basiques sur la conception du catalyseur pour la Thiolation au methanol : Une revue]

Mohammad Reza Shabani (/chimie/search/%22Mohammad%20Reza%20Shabani%22-c/) ; Mohammad Ali

Moosavian (/chimie/search/%22Mohammad%20Ali%20Moosavian%22-c/) ; Yahya Zamani

(/chimie/search/%22Yahya%20Zamani%22-c/) ; Sayed Javid Royaei

(/chimie/search/%22Sayed%20Javid%20Royaei%22-c/)

Comptes Rendus. Chimie, **2020**, 23, non. 6-7, p. 433-444



(/chimie/article/CRCHIM\_2020\_\_23\_6-7\_433\_0.pdf)

## Résumés

Français

Anglais

La diminution de la concentration et de la force des sites acides de Lewis en augmentant à la fois des propriétés basiques du catalyseur s'est avérée augmenter la sélectivité envers le produit désiré de méthanethiol. Un acide faible et une base forte dans les paires acide–base de Lewis constituent les clés de la conception des catalyseurs. Une revue de l'histoire des recherches sur les catalyseurs montre que les principaux catalyseurs étudiés sont les oxydes métalliques et les zéolithes. L'alumine constituait la plus importante base choisie pendant une longue période et était en général imprégnée des métaux alcalins et du tungstène. Mais les études de recherches plus récentes ont prouvé que l'alumine peut être remplacée par du  $\text{TiO}_2$ . Le tungstène s'est avéré être inefficace dans la conception de nouveaux catalyseurs. De plus, de nouvelles études de recherche se sont concentrées sur l'augmentation de la dispersion des métaux alcalins imprégnés et aussi sur la manipulation des propriétés acido–basiques du catalyseur.

## Métadonnées

Détail

BibTeX

Comment citer

Reçu le : 2020-04-10

Révisé le : 2020-06-17

Accepté le : 2020-08-03

Publié le : 2020-11-10

DOI : <https://doi.org/10.5802/crchim.45> (<https://doi.org/10.5802/crchim.45>)

Mots clés: Méthanol, Thiolation, Acide, Base, Catalyseur

## Texte intégral

# 1. Introduction

Le méthane-thiol est un matériau efficace dans la synthèse de la méthionine. Il est utilisé comme intermédiaire dans les industries pétrochimiques et agricoles [ 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 , 10 , 11 , 12 ]. La production industrielle de méthane-thiol se fait par réaction entre le méthanol et le sulfure d'hydrogène. Cependant, des recherches récentes se sont concentrées sur sa synthèse à partir de gaz de synthèse et de sulfure d'hydrogène [ 13 , 14 , 15]. Bien que la production industrielle de méthane-thiol ait une histoire d'environ un siècle, la recherche sur les catalyseurs et procédés correspondants est toujours en cours.  $K_2WO_4$  / alumine est le catalyseur industriel le plus connu pour la thiolation du méthanol. Dans cette réaction, l'ajustement des propriétés acide-base est l'un des paramètres les plus importants dans la conception de ce catalyseur. La réaction entre le méthanol et le sulfure d'hydrogène produit du méthane-thiol ou du sulfure de diméthyle, mais le chemin de conversion dépend des propriétés acido-basiques du catalyseur [ 16 ]. Il est bien connu que les propriétés acido-basiques des catalyseurs sont très importantes dans la thiolation du méthanol [ 13 , 16 , 17 , 18 , 19 , 20 , 21 , 22 , 23 , 24 , 25 , 26 ], et des propriétés acide-base appropriées peuvent contrôler la conversion de la réaction et diriger la sélectivité de la réaction vers certains produits désirés. Le but de cet article est de passer en revue les effets des propriétés acido-basiques sur la conception des catalyseurs de thiolation au méthanol.

Des rapports sur la conception de ce catalyseur datant de 1910 ont été examinés dans cet article, et les voies de conception des futurs catalyseurs ont été précisées. Différents catalyseurs comprenant des oxydes métalliques et des zéolithes avec différents promoteurs, notamment des métaux alcalins, sont actuellement conçus et synthétisés. Une tendance générale a été observée montrant que la réduction de la concentration et de la force des sites acides de Lewis tout en augmentant les propriétés basiques améliore la sélectivité du méthane-thiol au prix d'un taux de conversion du méthanol plus faible. De nouveaux catalyseurs sont conçus pour stimuler la dispersion des métaux imprégnés [ 5 ].

## 2. Réseau de réaction de thiolation du méthanol

La thiolation du méthanol est la réaction entre le méthanol et le sulfure d'hydrogène, où le méthanol est converti en méthane-thiol dans un réacteur à lit fixe et en présence d'un catalyseur hétérogène. La réaction principale est la suivante:



**Table 1.**

Catalyseurs examinés (1910–2019)

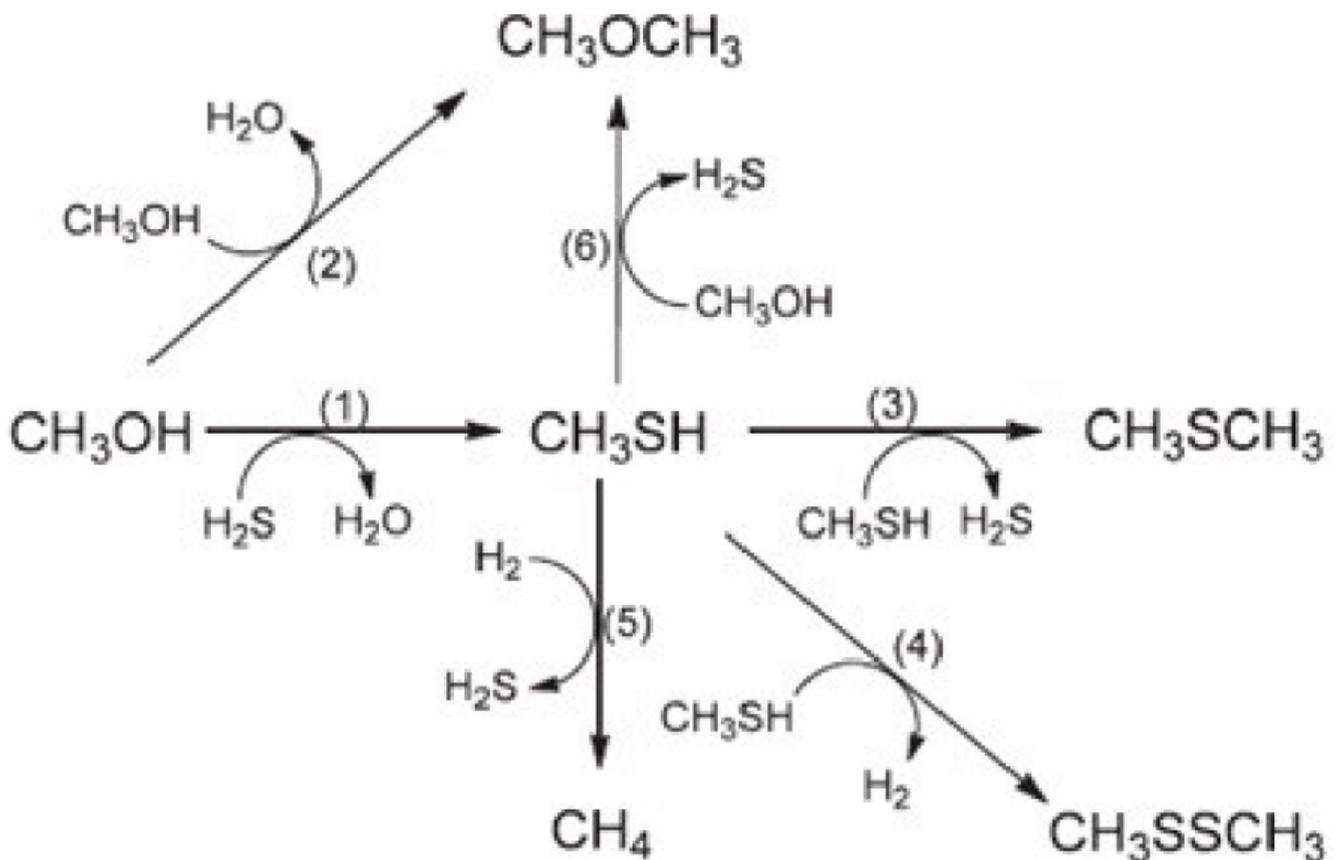
Ref.	Catalyseur	An
[29]	Thoria	1910
[30]	Thoria sur pierre ponce	1920
[31]	Thorium / pierre ponce	1954
[32]	Thorium / pierre ponce + eau	1954
[33]	Alumine activée et alumine de type gel activée	1958
[34]	$K_2WO_4$ / alumine activée	1958
[35]	Alumine + KOH / NaOH	1961
[27]	$K_2WO_4$ / alumine	1962
[36]	Alumine	1966
[37]	KW / $Al_2O_3$	1976
[38]	Zéolithes	1985
[39]	K, W, V / $SiO_2$ , $Al_2O_3$ , AlSi	1987
[40]	$Na_xW_yO_z$ / alumine, $K_2WO_4$ / alumine, $K_2WO_4$ / $SiO_2$	1988
[41]	Alumine	1988
[42]	Alumine	1989
[43]	K, Na / W / $Al_2O_3$	1989

Ref.	Catalyseur	An
[17]	Oxydes métalliques purs (MgO, TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1993
[22]	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1998
[8]	CsW / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1998
[44]	Na ou Mo / zircone ou alumine	1998
[45]	Zéolithes	1998
[9]	KW / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1999
[46]	Alcali / alumine, alcali / niobia, alcali / silice	2006
[25]	KW / sel d'ammonium / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2007
[10]	CsW avec halogénure	2008
[47]	Zéolite, oxydes métalliques	2009
[11]	KW / ammonium, phosphate, sulfure, sel de sulfate / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2010
[12]	K <sub>x</sub> WO <sub>y</sub>	2012
[48]	Si/K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2012
[49]	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2015
[1]	K / alumine, Rb / alumine, Cs / alumine	2017
[2]	CsW / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2017
[3]	CsW / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2019
[4]	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2019
[5]	Cs / alumine, Cs / TiO <sub>2</sub> (anatase), Cs / ZrO <sub>2</sub>	2019

De plus, il y a quelques réactions secondaires comme suit [ 27 , 28 ]:



Un réseau de réaction a été récemment développé par Pashigreva *et al.* avec six réactions comme le montre le schéma 1 [ 2 ].



(/chimie/article/CRCHIM\_2020\_\_23\_6-7\_433\_0/jpg/src/tex/figures/sc01.jpg)

**Schéma 1.**

Réseau pour la réaction du méthanol avec  $\text{H}_2\text{S}$  (avec l'autorisation de la Réf. [ 2 ]).

Outre la réaction principale, cinq réactions secondaires sont présentées dans le schéma 1. Dans ce schéma, le méthanethiol lui-même est au cœur de quatre réactions secondaires. Différents produits secondaires peuvent être produits sous différentes conditions opératoires (par exemple,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  sont produits à des températures élevées).

### 3. Examen des catalyseurs

Différents catalyseurs comprenant la thorine, les oxydes métalliques, les zéolites, les silicates d'alumine et les oxydes métalliques promus par les métaux alcalins et les métaux de transition ont été fabriqués et évalués pour le processus de thiolation du méthanol au cours des 110 dernières années. Le tableau 1 rapporte les données sur ces catalyseurs à partir de 35 références.

La tendance historique du type de catalyseurs montre que l'alumine était le matériau de base le plus fréquemment utilisé de 1958 à 2019. Un examen des dates de publication des articles montre que le taux de publication a été plus élevé récemment, ce qui reflète l'importance de l'optimisation pour le procédé de thiolation au méthanol.

### 4. Propriétés acido-basiques

Un transfert de charge via un transfert d'électrons ou un transfert de protons a lieu dans la plupart des réactions de surface. La capacité d'un catalyseur oxyde à donner ou à accepter des électrons / protons est liée à ses propriétés acides ou basiques, et elle peut être définie par le concept acide / base de Lewis ou de Brønsted. Selon la définition mentionnée dans les travaux de Somoraja [ 50 ], un site acide de Lewis peut recevoir une paire d'électrons de l'adsorbat, tandis qu'un site de base de Lewis peut les y transférer. De plus, un site acide de Brønsted peut perdre un proton au profit de l'adsorbat, mais un site de base de Brønsted peut en accepter un proton.

Bien que le premier article concernant un catalyseur de thiolation au méthanol ait été publié en 1910, le premier article sur les propriétés acido-basiques d'un catalyseur n'a été publié que 70 ans plus tard [ 39 ]. Les principales études concernant l'effet des propriétés acido-basiques sur la conception du catalyseur en fonction du type de catalyseur ont été organisées en trois catégories telles que les zéolites, les oxydes métalliques et les catalyseurs supportés.

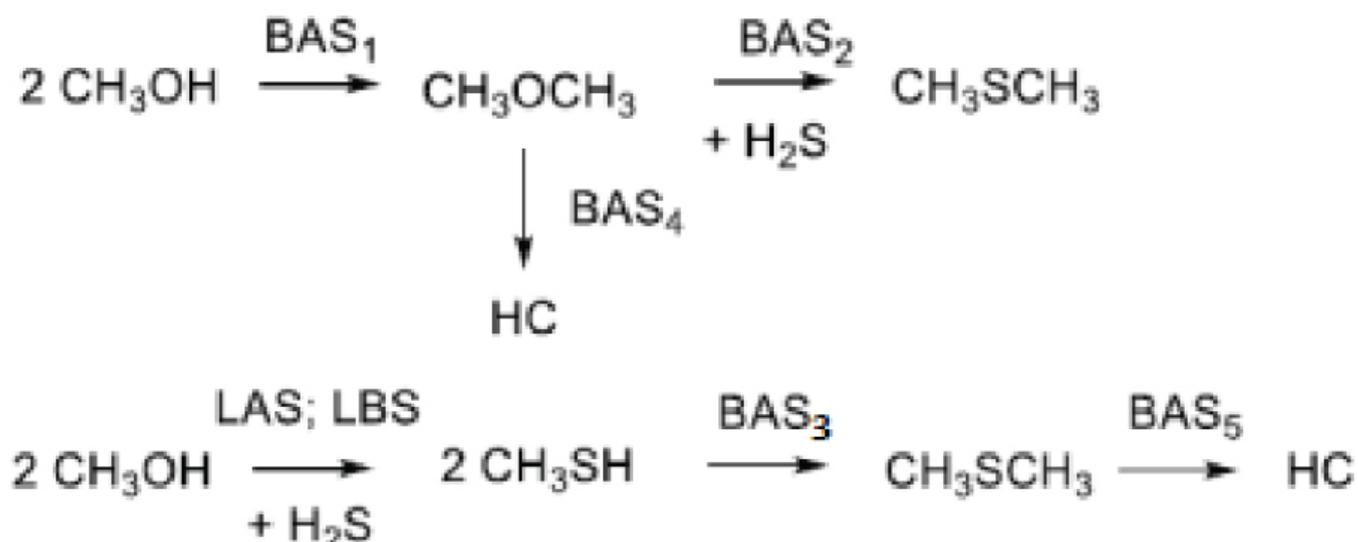
#### 4.1. Zéolithes

Les propriétés acido-basiques de différentes zéolites, dont HZSM-5, la faujasite, SAPO-18 et AlPO-18, ont été étudiées dans la réaction entre le méthanol et le sulfure d'hydrogène [ 45 , 47 , 51 , 52 ]. Les résultats ont montré que les zéolites acides ont tendance à former du DMS et des hydrocarbures, où la réduction de l'acidité des zéolites augmente la sélectivité envers le méthanthiol. La comparaison de HZSM-5 avec HNaY, NaX et NaY montre que l'activité diminue considérablement avec la diminution de l'acidité et l'augmentation de l'alcalinité dans l'ordre suivant:



La sélectivité en méthanthiol est de 5% à 20% sur HZSM-5, 60% -88% sur NaX et 69% -76% sur NaY. HZSM-5 et HNaY sont très sélectifs vis-à-vis du DMS en raison des sites acides de surface forts. Le manque de sites acides forts entraîne une activité plus faible sur NaX et NaY. Les zéolithes sont plus actives vis-à-vis du méthanthiol en présence de sites appariés acide-base ( $\text{Na}^+$  et oxygène du réseau) pour la dissociation de  $\text{H}_2\text{S}$  [ 51 , 52 ].

Plus de métaux alcalins imprégnés de zéolites faujasite ont été étudiés par Ziolk *et al.* [ 45 ]. Le méthanthiol et le DMS peuvent se former sur les zéolites acides, où le méthanol peut se convertir en hydrocarbure sur eux. La propriété de base des zéolithes affecte fortement le rendement de formation de méthanthiol (tableau 2).



(/chimie/article/CRCHIM\_2020\_\_23\_6-7\_433\_0/jpg/src/tex/figures/sc02.jpg)

**Schéma 2.**

Réactions du méthanol sur les sites acido-basiques des zéolithes. BAS: sites acides de Brønsted avec différentes forces:  $\text{BAS}_1 < \text{BAS}_2 < \text{BAS}_3 < \text{BAS}_4 < \text{BAS}_5$ ; LAS: sites acides de Lewis; LBS: sites basiques de Lewis; HC: hydrocarbures (avec l'autorisation de la Réf. [ 45 ]).

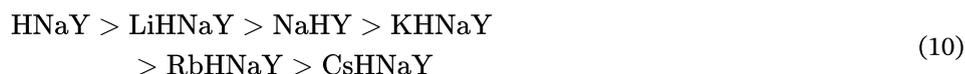
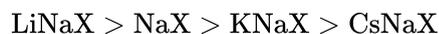
**Table 2.**

Activité et rendement des produits dans l'hydrosulfuration du méthanol (avec l'autorisation de la référence [ 45 ])

Catalyseur	LiNaY	Maintenant sur	KNaY	RbNaY	CsNaY	HNaX*	LiNaX	NaX	KNaX	CsNaX
Méthanol conv. (%)	26	27	22	19	41	90	36	55	80	72
Rendement (%)										
CH <sub>3</sub> SH	17	20	13	12	18	2	30	50	71	65
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	2	2	0.5	0.5	0	18	3	3	5	4
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	6	4	7	5	21.5					
C2 à C4	1	1	1.5	1	1.5					

\* 50% d'échange de Na sur  $\text{NH}^{4+}$  ; 90% de cristallinité dans l'échantillon déshydraté; cet échantillon est actif dans la formation d'hydrocarbures.

L'acidité des zéolithes diminue dans l'ordre suivant:



Un mécanisme de réaction sur les zéolithes a été proposé selon le schéma 2. Le méthanol peut être adsorbé à la fois sur le site basique de Brønsted et sur une paire de sites acide-base de Lewis selon deux voies différentes. La présence de sites acides de Brønsted forts peut convertir les produits de méthanethiol et d'éther diméthylé (DME) en DMS et en hydrocarbure.

SAPO-18 et AlPO-18 ont été étudiés pour la production de sulfure de diméthyle et de méthanethiol à partir de méthanol et de  $\text{H}_2\text{S}$ . Le nombre de sites acides diminue dans l'ordre suivant:



L'AlPO-18 avec le nombre et la force les plus faibles de sites acides est plus sélectif pour la formation de méthanethiol [47].

## 4.2. Oxydes métalliques

L'activité et la sélectivité de certains oxydes métalliques dont  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$  dans la réaction entre le méthanol et  $\text{H}_2\text{S}$  ont montré que  $\text{WO}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$  ont l'activité et la sélectivité les plus élevées en méthanethiol en raison de leur surface spécifique élevée. Ils ont été suivis par  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  avec une amplitude d'activité inférieure. Les oxydes métalliques restants avec une activité trois fois inférieure à celle du  $\text{WO}_3$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$  sont arrivés troisième. L'activité des oxydes métalliques augmente avec la diminution du potentiel d'ionisation et d'acceptation des électrons de leur cation, comme le montre le tableau 3 [18, 53].

**Table 3.**

Activités et sélectivités des oxydes métalliques dans la réaction du méthanol avec le sulfure d'hydrogène ( $360^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{S} / \text{MeOH} = 1,6$ , conversion = 50% -60%) extraites des données de la Réf. [53]

Catalyseur (potentiel d'ionisation, eV)	$W^1$	Selec. (%) de $\text{CH}_3\text{SH}$	Rendement (%) de $\text{CH}_3\text{SH}$ (moyen)
$\text{SiO}_2$ (45,13) <sup>2</sup>	0.006	22	9 (max.)
$\text{BeO}_2$ (18,21) <sup>2</sup>	0.04	47	19 (max.)
$\text{MgO}$ (15,03) <sup>2</sup>	0.05	65	26 (max.)
$\text{ZrO}_2$ (33,97)	0.06	85	46
$\text{ZnO}$ (17,96)	0.10	0	0
$\text{TiO}_2$ (43,24)	1.2	56	30
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (28,44)	1.9	37	20
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (28,44)	3.2	35	19
$\text{WO}_3$ (56)	32	73	40
$\text{V}_2\text{O}_5$ (65,2)	44	85	46

<sup>1</sup> Vitesse de réaction du méthanethiol ( $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ). <sup>2</sup> Conversion inférieure à 40%.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  est le principal oxyde de métal pur utilisé à tout moment pour la réaction de thiolation du méthanol. Il a l'activité la plus élevée parmi les autres oxydes métalliques purs (tableau 4). Cependant, ses sites basiques faibles provoquent des réactions pour former du sulfure de diméthyle avec une sélectivité élevée. Le  $\text{MgO}$  présente une activité minimale (environ 3% sous forme de conversion du méthanol) mais une sélectivité de 100% pour le

méthanethiol en raison de sites basiques très forts. Selon les données du tableau 4,  $ZrO_2$  avec un rendement de 69,1% pour la formation de méthanethiol à un  $H_2S$  en  $CH_3$ Le rapport OH de 2 est situé en haut. On a observé que la sélectivité pour le sulfure de diméthyle était inversement proportionnelle au nombre de sites basiques. Les oxydes métalliques avec des sites d'acide de Lewis très forts (et modérément basiques) se sont révélés appropriés pour la synthèse du sulfure de diméthyle [ 17 ].

**Table 4.**

Activité et sélectivité des catalyseurs (avec l'autorisation de la référence [ 17 ])

Sélectivité de conversion (%)	Catalyseur							
	$PO_4^{3-} / SiO_2$	MgO	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> (R)	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> (A)	PDG <sub>2</sub>	$\gamma-Al_2O_3$
CH <sub>3</sub> OH conversion (%)								
H <sub>2</sub> S: CH <sub>3</sub> OH = 2: 1	0	2	32	45	72	91	68	99
1:1	0	3	15	25	34	52	59	99
0.5:1	1	2	14	15	16	32	42	43
CH <sub>3</sub> SH sélec. (%)								
H <sub>2</sub> S: CH <sub>3</sub> OH = 2: 1	0	100	91	95	96	57	80	46
1:1	0	100	87	91	90	36	50	15
0.5:1	0	100	96	85	100	31	36	2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S sélec. (%)								
H <sub>2</sub> S: CH <sub>3</sub> OH = 2: 1	0	0	8	3	3	41	1	53
1:1	0	0	1	1	9	57	7	84
0.5:1	0	0	4	3	0	52	1	93
CH <sub>4</sub> selec. (%)								
H <sub>2</sub> S: CH <sub>3</sub> OH = 2: 1	0	0	0	2	1	2	19	0
1:1	0	0	0	8	1	7	43	1
0.5:1	0	0	0	12	0	17	63	5

### 4.3. Catalyseurs pris en charge

Les principales recherches concernant l'effet des propriétés acido-basiques des catalyseurs supportés sur la réaction de thiolation du méthanol ont été menées au cours des 30 dernières années. La promotion de différents supports a été testée notamment  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nb_2O_5$ , et  $TiO_2$  par  $WO_3$ , métaux alcalins et hydroxyde ou carbonate de métaux alcalins [ 1, 2, 4, 5, 39, 43, 44, 46, 47 ].

**Table 5.**

Les catalyseurs et leurs propriétés extraits des données de la Réf. [ 39 ]

Catalyseur	Spécification ( $m^2 / g$ )	S W (mmol Selec. Propriétés des sites L ( N , $\mu$ mol / g·h ) (%)			Propriétés des sites de base	
		MMDMS			Premier type X Deuxième type X	
		N	XX	(PA)	N	XX
$SiO_2$	350	0.14	0.03	30	0	0
7% $WO_3$ - $SiO_2$	290	9.7	4.6	46	-	-
10% $K_2WO_4$ - $SiO_2$	290	2.7	0.01	90	0	47 (910) 214 (805)
AlSi	430	0.83	4.5	6	22 (53)	80 (910) 40 (800)
7% $WO_3$ - AlSi	406	68	13	56	120 (56)	0 40 (800)

Catalyseur	Spécification $S$ ( $m^2/g$ )	W (mmol / g·h)			Selec. (%)	Propriétés des sites L ( $N$ , $\mu mol / g$ )	( $Q$ , kJ / mol)	Propriétés des sites de base	
		MMDMS						Premier type $X$	Deuxième type $X$
							$N$ $XX$ (PA)	$N$ $XX$ (PA)	
10% $K_2WO_4 - AlSi$	430	15.0	3.7	65		0	40 (915)	670 (800)	
$\gamma - Al_2O_3$	300	236	118	37		690 (34)	96 (900)	546 (810-840)	
7% $WO_3 - Al_2O_3$	260	280	100	51		381 (35.5)	29 (915)	325 (800)	
10% $K_2WO_4 - Al_2O_3$	260	12.1	0.05	87		214 (31.5)	137 (910-940)	425 (810)	
15% $K_2WO_4 / Al_2O_3$	270	9.5	0.02	93		135 (31.5)	330 (900-925)	670 (810)	
10% $Na_2WO_4 / Al_2O_3$	230	12.4	0.2	85		250 (32.5)	260 (900-930)	556 (810)	

$S_{spec}$  ( $m^2/g$ , surface spécifique du catalyseur);  $W$  (mmol / g·h, activité catalytique); Selec. (%), sélectivité envers le méthane-thiol);  $N$  ( $\mu mol / g$ , nombre de sites de Lewis);  $Q$  (kJ / mol, force des sites de Lewis);  $X_N$  ( $\mu mol / g$ , nombre de sites de base);  $XX_{(PA)}$  (kJ / mol, l'énergie d'addition de protons, PA signifie affinité du proton).

L'ajout de  $WO_3$  à  $\gamma - Al_2O_3$  réduit le nombre de sites acides de Lewis et de sites basiques, mais cela augmente le taux de production de méthane-thiol et abaisse le taux de production de sulfure de diméthyle [ 47 ]. L'addition de  $K_2WO_4$  à  $\gamma - Al_2O_3$  s'est avérée entraîner une réduction plus importante du nombre de sites acides de Lewis et de sites basiques. Cela a abouti à un rendement de production proche de zéro pour le sulfure de diméthyle, augmentant la sélectivité pour le méthane-thiol. Un tel comportement a également été observé pour  $SiO_2$  et  $AlSi$  (Tableau 5). Il a été conclu que les catalyseurs acides ont des activités plus élevées, mais que leur taux de production de méthane-thiol et de diméthyl sulfure est de 50-50. Les catalyseurs avec des sites acides de Lewis forts ont une tendance plus élevée à produire du sulfure de diméthyle, et pour la production sélective de méthane-thiol, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs avec des sites basiques forts en surface [ 39 ].

Dans une étude similaire, certains catalyseurs à base de  $\gamma - Al_2O_3$  ont été promus par  $K_2WO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KOH$  et  $NaOH$ .  $K_2WO_4$  a conduit à la formation de sites acides de Lewis relativement plus faibles et de sites basiques modérés, mais les trois autres catalyseurs avaient des sites acides de Lewis forts et des sites basiques. Comme le montre le tableau 6,  $K_2WO_4$  a créé une plus grande sélectivité pour le méthane-thiol, mais il a présenté une faible activité. Par exemple, à  $360^\circ C$ , les valeurs de sélectivité pour le méthane-thiol étaient de 96%, 95%, 92% et 90%, mais les valeurs de conversion du méthanol étaient de 47%, 56%, 55% et 53% pour  $K_2WO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $KOH$  et  $NaOH$ , respectivement. Les trois autres catalyseurs, en revanche, étaient plus actifs et moins sélectifs. Il a été conclu que les sites acides et basiques forts sont plus actifs mais moins sélectifs pour la production de méthane-thiol [ 43 ].

**Table 6.**

Activités catalytiques des catalyseurs extraites des données de la Réf. [ 43 ]

Catalyseur	T ( $^\circ C$ )	MeOH concentration (%)	Taux ( $mol / g$ ) $\times 10^4$						Sélectivité vers MM (%)
			MeOH	MMDMS	DME	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
$K_2WO_4 / Al_2O_3$	360	47	46	44	0.5	1.2	0.0	0.0	96
$K_2CO_3 / Al_2O_3$	360	56	64	61	2.0	0.3	0.0	0.0	95
$KOH / Al_2O_3$	360	55	59	54	2.4	2.1	0.0	0.0	92
$NaOH / Al_2O_3$	360	53	58	52	2.5	2.1	0.0	0.0	90
$K_2WO_4 / Al_2O_3$	400	68	62	59	1.5	0.7	0.4	0.2	95
$K_2CO_3 / Al_2O_3$	400	75	84	76	5.3	0.0	0.8	0.7	90
$KOH / Al_2O_3$	400	77	69	62	5.0	0.4	0.7	0.5	90

Catalyseur	T ( ° C)	MeOH concentration (%)	Taux (mol / g) × 10 <sup>4</sup>						Sélectivité vers MM (%)
			MeOH	MM	DMS	DME	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
NaOH / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	75	65	57	5.0	0.3	0.6	0.5	88
K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	89	225	175	7.0	0.0	21	9.0	78
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	86	303	201	18	0.0	34	19	66
KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	86	256	175	19	0.0	29	18	68
NaOH / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	90	313	221	22	0.0	24	23	71

L'utilisation de métaux comme promoteurs de la réaction de thiolation du méthanol est prise en considération depuis 20 ans. L'addition de Na à  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub> augmente la sélectivité en méthanethiol, mais elle réduit l'activité du catalyseur (tableaux 7 et 8). Na a été chargé sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,25% jusqu'à 4,5%. Par conséquent, la sélectivité a augmenté de 28% à 100%, et en même temps, la conversion du méthanol a diminué de 91% à 11%. L'ajout de Mo à ZrO<sub>2</sub> augmente l'activité, mais cela réduit la sélectivité pour le méthanethiol (tableau 9). De plus, Mo augmente l'acidité du catalyseur [ 44 ].

**Table 7.**

Activité et rendement du produit, Na sur alumine (avec l'autorisation de la référence [ 44 ])

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modifié avec	CH <sub>3</sub> OH conv. (%)	Rendement (%)			
	(H <sub>2</sub> S / CH <sub>3</sub> OH = 1/1)	CH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> SH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S
0% Na	99	-	-	11	88
0,2% de Na	91	-	7	26	58
0,5% de Na	83	-	25	45.2	12.5
1% de Na	59	3	16.5	26.5	13
2,2% de Na	13	-	-	13	-
4,5% de Na	11	-	-	11	-

**Table 8.**

Activité et rendement du produit, Na sur ZrO<sub>2</sub> (avec l'autorisation de la Réf. [ 44 ])

ZrO <sub>2</sub> modifié avec	CH <sub>3</sub> OH conv. (%)	Rendement (%)			CH <sub>3</sub> OH conv. (%)
	(H <sub>2</sub> S / CH <sub>3</sub> OH = 1/1)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> SH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	(H <sub>2</sub> S / CH <sub>3</sub> OH = 2/1)
0% Na	60	2	54	4	95
0,1% de Na	20	Trace	20		20
0,2% de Na	9	-	9		-
0,5% de Na	5	-	5		5
1% de Na	5	-	5		5

**Table 9.**

Activité et rendement du produit, Mo sur ZrO<sub>2</sub> (avec l'autorisation de la référence [ 44 ])

ZrO <sub>2</sub> modifié avec	CH <sub>3</sub> OH conv. (%)	Rendement (%)			
	(H <sub>2</sub> S / CH <sub>3</sub> OH = 1/1)	CH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> SH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S
0% Mo	60	-	1.8	54	4.2
0,25% Mo	72	3.6	1.4	57	10
0,5% Mo	81	10.8	0.8	53	16
1% Mo	93	21.6	0.4	47	24

ZrO <sub>2</sub> modifié avec	CH <sub>3</sub> OH conv. (%)		Rendement (%)		
	(H <sub>2</sub> S / CH <sub>3</sub> OH = 1/1)	CH <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> SH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S

L'addition de métaux alcalins à la niobie conduit à la formation de paires acide-base, augmentant ainsi la sélectivité du méthane-thiol et des sites basiques sur l'alumine et la silice. Lorsqu'un support est imprégné de métaux alcalins, les centres de Brønsted sont détruits [ 19 ], où la force des sites acides de Lewis diminue avec l'augmentation de la propriété de base [ 54 ]. La sélectivité pour le méthane-thiol dépend fortement de la nature des sites actifs. Le tableau 10 rapporte une production plus élevée de méthane-thiol par la niobie modifiée, qui peut être attribuée à la présence de paires acide-base sur sa surface [ 46 ].

Bien que des catalyseurs soient disponibles pour le procédé de thiolation du méthanol depuis environ 1910, les recherches dans ce domaine sont toujours en cours. De vastes et complètes études ont été menées sur la thiolation du méthanol depuis 2017 à la Technische Universität München (TUM) et à l'Institute for Integrated Catalysis par imprégnation de métaux alcalins (K, Rb et Cs) sur des supports de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> [ 1 , 2 , 4 , 5 ]. Ils affirment que le réglage des propriétés acido-basiques du catalyseur en ajustant les propriétés des métaux alcalins est une approche pour préparer de nouveaux catalyseurs.

Les métaux alcalins ont deux rôles importants dans le catalyseur final: abaisser la force acide et créer des sites appropriés pour l'adsorption des réactifs (H<sub>2</sub>S et CH<sub>3</sub>OH). Cs a une électronégativité inférieure à celles de Rb et K, ce qui augmente la densité électronique sur les anions voisins et améliore leur force de base de Lewis [ 55 , 56 , 57]. L'ajout de cations alcalins à la gamma-alumine bloque les sites acides de Lewis et empêche la formation de DME. En effet, les sites acides de Lewis très forts sont remplacés par les plus faibles en ajoutant des cations alcalins à la gamma-alumine, ce qui rend les oxyanions de soufre voisins plus forts en sites basiques de Lewis en augmentant leur charge électrique. En tant que tel, certaines paires acide-base se forment, ce qui aide à l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub>S. H<sub>2</sub>S est dissocié en H<sup>+</sup> et SH<sup>-</sup> comme illustré à la figure 1 . En outre, SH<sup>-</sup> génère des attaques nucléophiles sur les espèces méthoxy, ce qui conduit à la formation de méthane-thiol [ 1 ].

La taille et la charge des cations sur la gamma-alumine affectent la vitesse de formation du méthane-thiol. À des charges plus faibles, le taux de formation de méthane-thiol dans Cs<sup>+</sup> est inférieur à celui de Rb<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> en raison d'une meilleure dispersion des cations plus petits (Rb et K). Cependant, à des charges cationiques plus élevées, Cs<sup>+</sup> donne de meilleurs résultats dans la formation de méthane-thiol en raison d'une électronégativité plus élevée [ 1 ], comme le montre le tableau 11 .

**Table 10.**

Conversion et sélectivité des supports modifiés alcalins dans la réaction de thiolation au méthanol (avec l'autorisation de la Réf. [ 46 ])

	Conversion (%)	Selec. (%)			
		Moi <sub>2</sub> S	Engrener	Moi <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Moi <sub>2</sub> O
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	74	20	71	4	5
Li / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	14	1	93	4	2
Na / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	18	1	94	3	2
K / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	25	1	93	5	1
Rb / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	17	1	92	5	2
Cs / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	18	1	94	4	1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40	10	79	4	7
Li / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18	1	92	4	3
Na / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22	2	90	4	4
K / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	17	-	96	4	-
Rb / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18	-	96	3.5	0.5
Cs / Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	1	91	5	3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	63	34	2	-

	Conversion (%)	Selec. (%)			
		Moi <sub>2</sub> S	Engrener	Moi <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Moi <sub>2</sub> O
Li / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	30	43	2	25
Na / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	-	59	-	41
K / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	-	92	-	8
Rb / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23	6	40	-	54
Cs / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	-	88	-	12

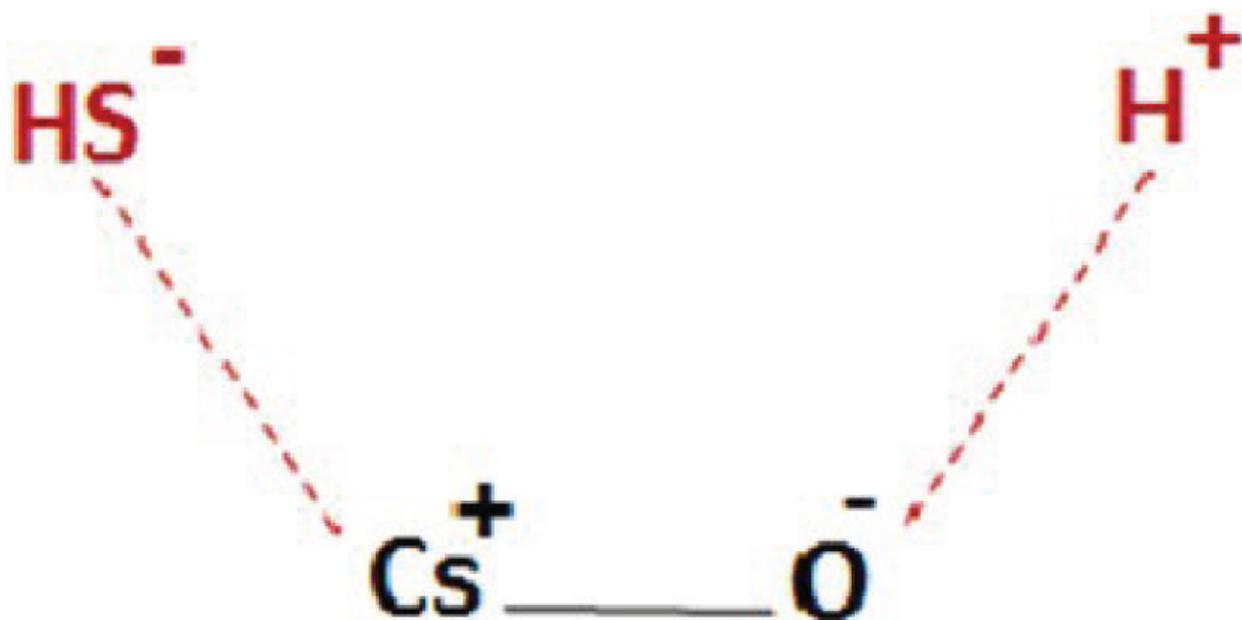
**Table 11.**

Taux de méthane-thiol en fonction de la concentration de cations alcalins extraits des données de la Réf. [ 1 ]

Concentration de cations alcalins (10 <sup>3</sup> mol / g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Taux (10 <sup>5</sup> mol CH <sub>3</sub> SH s / g cat)			
	K / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> S	Rb / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> S	Cs / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> S	
0.75	1.35	2.00	1.45	
1.15	1.12	1.80	1.80	
1.40	1.08	1.75	2.16	
2.05	1.00	1.75	2.00	

En raison des bonnes performances des catalyseurs activés par le Cs, une autre tentative a été faite pour trouver comment les propriétés acide-base du catalyseur peuvent affecter la voie de réaction. Les propriétés acido-basiques des catalyseurs finaux peuvent être manipulées en modifiant la teneur en Cs. Les catalyseurs (WS<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sans Cs ont produit du DME et du méthane-thiol, mais les catalyseurs contenant du Cs (Cs - WS<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont produit du méthane-thiol à un rendement plus élevé (figure 2).

L'ajout de Cs réduit à la fois la surface spécifique et l'acidité du catalyseur. La diminution de l'acidité est supérieure à la réduction de surface. L'ajout de Cs<sup>+</sup> améliore fortement la nature du catalyseur et réduit la résistance et la concentration des sites acides de Lewis. En fait, les sites de cations acides de Lewis très forts (Al<sub>3</sub><sup>+</sup> et W<sub>4</sub><sup>+</sup>) sont remplacés par les sites acides de Lewis plus faibles de Cs<sup>+</sup> [ 2 ].

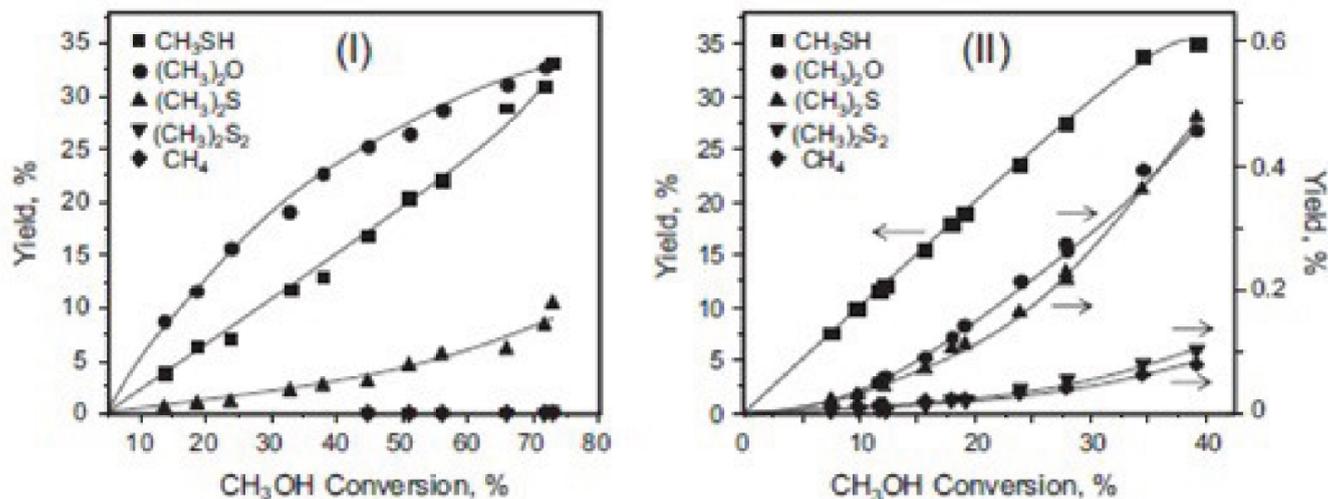


(/chimie/article/CRCHIM\_2020\_\_23\_6-7\_433\_0/jpg/src/tex/figures/fig01.jpg)

**Figure 1.**

Adsorption dissociative de H<sub>2</sub>S sur Cs - O.

Cs<sup>+</sup> induit des sites basiques très forts, ce qui augmente l'activité catalytique. Les sites basiques très forts, qui s'associent aux cations alcalins de sites acides de Lewis faibles voisins, améliorent les performances des catalyseurs. L'incorporation de Cs<sup>+</sup> diminue la quantité de méthanol adsorbé mais augmente la vitesse de réaction entre les groupes SH et le méthanol adsorbé. Cs<sup>+</sup> joue un rôle clé dans l'orientation sélective de la conversion du méthanol en méthanethiol. WS<sub>2</sub> n'a aucun rôle dans la réaction de thiolation du méthanol [ 4 ].



(/chimie/article/CRCHIM\_2020\_\_23\_6-7\_433\_0/jpg/src/tex/figures/fig02.jpg)

**Figure 2.**

Rendements de produit lors de la réaction entre le méthanol et H<sub>2</sub>S sur WS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I) et Cs-WS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) pour faire varier la conversion du méthanol (360 °C, 9 bar) (avec autorisation de la référence [ 2 ]).

Cs/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CsW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> révèlent les mêmes vitesses de réaction. La liaison de Cs<sup>+</sup> et WS<sub>2</sub> est forte et rend le catalyseur plus stable. Deux oxydes de métaux de transition, TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>, ont été examinés à des fins de comparaison. Ils ont été imprégnés de Cs<sup>+</sup> mais sans ajout de WS<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> fournissent des paires acide-base de Lewis, tandis que la gamma-alumine a une combinaison de sites acides de Lewis faibles et forts. Les taux initiaux de méthane thiol les plus élevés ont été observés avec TiO<sub>2</sub>. Les résultats indiquent que peut être mis au point un catalyseur de thiolation de méthanol sans WS<sub>2</sub>. Le paramètre principal dans la conception des catalyseurs est l'existence de paires acide-base, qui fournissent des sites appropriés pour l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub>S et CH<sub>3</sub>OH, où SH génère une attaque nucléophile sur l'espèce méthoxy. Les anions basiques forts jouent le rôle principal en l'absence de sites acides de Lewis forts [ 5 ].

## 5. Conclusion

Un examen de la tendance historique dans le développement de catalyseurs de thiolation au méthanol indique que les catalyseurs primaires utilisés dans la thiolation du méthanol étaient des oxydes métalliques. La prochaine génération de catalyseurs a été favorisée par les métaux alcalins et le tungstène. Cs s'est avéré être le meilleur promoteur parmi les métaux alcalins. L'inefficacité du tungstène a également été prouvée; la recherche d'un nouveau catalyseur plus stable a conduit au TiO<sub>2</sub> favorisé par le Cs. Le schéma de cette tendance est illustré dans le schéma 3.



(/chimie/article/CRCHIM\_2020\_\_23\_6-7\_433\_0/jpg/src/tex/figures/sc03.jpg)

**Schéma 3.**

Tendance historique dans le développement de catalyseurs de thiolation au méthanol.

Comme résultat final, on peut conclure que le meilleur catalyseur pour la thiolation du méthanol est un catalyseur avec des paires acide-base de Lewis dans lesquelles les sites acides faibles sont situés près des sites basiques forts.

En général, la basicité influence le rendement en méthane thiol. Des sites basiques forts aident à l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub>S, augmentant ainsi le rendement en méthane thiol. La force des sites acides voisins affecte la performance des sites basiques solides. Bien que les sites acides voisins forts suppriment l'efficacité des sites de bases

fortes dans la formation de méthane-thiol, la présence de sites acides voisins faibles a un effet synergique sur l'augmentation de la production de méthane-thiol.

## Bibliographie

- [1] R. Bermejo-Deval; R. M. H. Walter; O. Y. Gutierrez; J. A. Lercher **Catal. Sci. Technol.** Volume 7 (2017), p. 4437
- [2] A. V. Pashigreva; E. Kondratieva; R. Bermejo-Deval; O. Y. Gutiérrez; J. A. Lercher **J. Catal.** Volume 345 (2017), p. 308
- [3] SS Chen; Y. Zhang; L. Lin; X. Jing; **Cinétique de réaction** Y. Yang , *Mech. Catal.* , Volume 127 (2019), p. 917
- [4] M. Weber-Stockbauer; OY Gutiérrez; R. Bermejo-Deval; JA Lercher **Catal. Sci. Technol.** Volume 9 (2019), p. 509
- [5] M. Weber-Stockbauer; OY Gutiérrez; R. Bermejo-Deval; JA Lercher **ACS Catal.** Volume 9 (2019), p. 9245
- [6] H. Redlingshiifer; S. Kretz; C. Finkeldei; C. Weckbecker; W. Bock; KK Huthmacher (États-Unis 8008530 B2 (2011))
- [7] W. Hofen; W. Boeck; S. Rautenberg; J. Sauer; D. Arntz; R. Goedecke; W. Taugner; R. Sonnenschein (États-Unis 5886230 (1999))
- [8] J. Sauer; W. Boeck; LV Hippel; W. Burkhardt; S. Rautenberg; D. Arntz; H. Hofen (États-Unis 5852219 (1998))
- [9] J. Sauer; LV Hippel; D. Arntz; W. Boeck (États-Unis 5977011 (1999))
- [10] J. Barth; H. Redlingshiifer; C. Weckbecker; K. Huthmacher (États-Unis 7368611 B2 (2008))
- [11] A. Marque; V. Quaschnig (US 7687667 B2 (2010))
- [12] H. Redlingshoefer; C. Weckbecker; K. Huthmacher (États-Unis 0277095 A1 (2012))
- [13] A. Cordova; P. Blanchard; H. Salembier; C. Lancelot; G. Frémy; C. Lemonier **Catal. Aujourd'hui**, volume 292 (2017), p. 143
- [14] G. Mul; IE Wachs; AS Hirschon **Catal. Aujourd'hui** Volume 78 (2003), p. 327
- [15] A. Chen; Q. Wang; Q. Li; Y. Hao; W. Fang; Y. Yang **J. Mol. Catal. R: Chem.** Volume 283 (2008), p. 69
- [16] O. Weisser; **Catalyseurs de sulfure de S. Landa , leurs propriétés et applications** , Acad. Publ. Maison, Prague, 1972
- [17] M. Ziolk; J. Kujawa; O. Saur; J. C. Lavalley **J. Phys. Chem.** Volume 97 (1993), p. 9761
- [18] AV Mashkina **Russ. Chem. Tour.** Volume 64 (1995), p. 1131
- [19] VY Mashkin **Appl. Catal. A** Volume 109 (1994), p. 45
- [20] W. Wang; Y. Li; X. Zhang; W. Fang; Y. Yang **Catal. Commun.** Volume 69 (2015), p. 104
- [21] S. Chen; H. Zhang; M. Wu; P. Fang; Q. Yang **Appl. Catal. A** Volume 431 (2012), p. 151
- [22] H. Ponceblanc; F. Tamburro (États-Unis 5847223A (1998))
- [23] M. Cook; E. Albright; C. Savidakis (US 5874630A (1999))
- [24] A. Moller; W. Bock; S. Rautenberg; H. Hasselbach; W. Taugner; H. Heinzl; T. Zarfl (États-Unis 7199270 (2007))
- [25] A. Brand; V. Quaschnig (US 0015941A1 (2007))
- [26] B. Fonfe; S. Fuss; F. Wilz; H. Jakob; G. Weckbecker (États-Unis 0357897 A (2014))
- [27] P. Sabatier; C. R. Mailhe **Compt. rend. chim.** Volume 150 (1910), 11221
- [28] RL Kramer; EE Reid **J. Am. Chem. Soc.** Volume 43 (1921), p. 880
- [29] RT Bell (États-Unis 2647151 (1949))
- [30] RT Bell (États-Unis 2685605 (1953))
- [31] TF Doumani (US 2829171 (1958))
- [32] HO Folkins; C. Lake; EL Miller; CA Kempf (États-Unis 2820062 (1958))
- [33] TF Doumani (US 3006966 (1961))

- [34] H. Folkins; E. Miller **Indust. Eng. Chem. Proc. Des. Développer**. Volume 1 (1962), p. 271
- [35] M. Miki; T. Ito; K. Nomura; N. Mitsui **J. Syn. Org. Chem.** Volume 24 (1966), p. 482
- [36] G. Biola; B. Buathier; A. Combes; M. Martin (US 3935276 (1976))
- [37] M. Ziolk; I. Bresinska **Zeolites** Volume 5 (1985), p. 245
- [38] AV Mashkina; EA Paukshtis; EN Yurchenko; V. N Yakovleva; AV Popov **React. Kinet. Catal. Lett.** Volume 34 (1987), p. 407
- [39] AV Mashkina; RI Maksimovskaya; VN Akovleva; EP Starodubtseva **React. Kinet. Catal. Lett.** Volume 36 (1988), p. 159
- [40] AV Mashkina; EA Paisukshtis; VN Yakovleva **Kinet. Katal.** Volume 29 (1988), p. 1174
- [41] AV Mashkina; EA Paukshtis; VN Yakovleva; GV Timofeeva **Kinet. Katal.** Volume 30 (1989), p. 1083
- [42] VM Kudenkov; EA Paukshtis; AV Mashkina **React. Kinet. Catal. Lett.** Volume 38 (1989), p. 199
- [43] M. Ziolk; J. Kujawa; J. Czyzniewska; I. Nowak; A. Aboulayt; O. Saur; JC Lavalley **Appl. Catal. R: Volume général** 171 (1998), p. 109
- [44] M. Ziolk; J. Czyzniewska; J. J. Kujawa; A. Travert; M. F. Travert; J. C. Lavalley **Micropor. Mesopor. Mater.** Volume 23 (1998), p. 45
- [45] V. Calvino-Casilda; R. Martin-Aranda; I. Sobczak; M. Ziolk **Appl. Catal. A: Gen.** Volume 303 (2006), p. 121
- [46] C. P. Plaisance; K. M. Dooley **Catal. Lett.** Volume 128 (2009), p. 449
- [47] Y. Zhang; S. Chen; M. Wu; W. Fang; Y. Yang **Catal. Commun.** Volume 22 (2012), p. 48
- [48] A. Woelfert; F. Grzonkowski; H. Jachow; G. Renz (États-Unis 9067872 (2015))
- [49] AV Yermakova; AV Mashkina **Kinet. Catal.** Volume 45 (2004), p. 522
- [50] GA Somoraja **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**, Jone Wiley, 1994
- [51] AV Mashkina; VN Yakovleva; LN Khairulina **React. Kinet. Catal. Lett.** Volume 43 (1991), p. 405
- [52] AV Mashkina; VN Yakovleva **Kinet. Catal.** Volume 32 (1991), p. 566
- [53] AV Mashkina; AV Paukshtis; VN Yakovleva **Kinet. Catal.** Volume 29 (1988), p. 596
- [54] VA Ivanov; A. Pieplu; JC Lavalley; P. Nortier **Appl. Catal. R: Gén.** Volume 131 (1995), p. 323
- [55] A. Travert; C. Dujardin; F. Maugé; S. Cristol; J. F. Paul; E. Payen; D. Bougeard **Catal. Today** Volume 70 (2001), p. 255
- [56] K. Dolui; I. Rungger; CD Pemmaraju; S. Sanvito **Phys. Tour. B** Volume 88 (2013), p. 1
- [57] E. Schachtl; E. Kondratieva; OY Gutiérrez; JA Lercher **J. Phys. Chem. Facile.** Volume 6 (2015), p. 2929



(<http://www.centre-mersenne.org>)



(<https://www.academie-sciences.fr>)



Mathdoc

(<http://www.mathdoc.fr>)

ISSN: 1631-0748 - e-ISSN: 1878-1543

© 2019-2020 Centre Mersenne (<http://www.centre-mersenne.org>), l'Académie des Sciences (*/chimie/*), et les auteurs