UNIVERSITÉ DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

50376
1961
14

50376
1961
14

THESE

présentée à la Faculté des SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIÈME CYCLE

(Chimie de la Houille)

par

Jean BIGOURD

Licencié ès-sciences

MICRO-REACTEUR CATALYTIQUE DIFFERENTIEL

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE LILLE

Soutenue à LILLE le 16 MAI 1961

devant la Commission d'examen

M. J. ROIG Président

M. J. E. GERMAIN
M. G. TRIDOT } Examinateurs

UNIVERSITÉ DE LILLE - FACULTÉ DES SCIENCES

LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen Honoraire :

M.PRUVOST

Professeurs Honoraires :

MM.ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DECARRIERE, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P.GERMAIN, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM.MAZET, A.MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen et Professeur :

M.LEFEBVRE, Professeur de Chimie appliquée et Chimie de la Houille

Assesseur :

M.ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité Industrielles

Professeurs :

MM.BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico chimie industrielles
BONTE, Géologie appliquée
CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEFRETIN, Zoologie
DEHEUVELS, Analyse supérieure et Calcul des probabilités

Professeurs :

MM.DEHORS, Physique Industrielle
DELATTRE, Géologie
Mlle DELWAULLE, Chimie minérale
MM.DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
DURCHON, Zoologie
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
J.E.GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique
GLACET, Chimie
HEIM DE BALSAC, Zoologie
HEUBEL, Chimie
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
KAMPE DE FERIET, Mécanique des Fluides
KOURGANOFF, Astronomie
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et Electronique
MARTINOT-LAGARDE, Mécanique des Fluides
PARREAU, Mathématiques
PEREZ, Physique
POITOU, Algèbre supérieure
ROIG, Physique générale
ROSEAU, Mécanique rationnelle et expérimentale
WATERLOT,,Géologie Houillère

Professeurs sans chaire :

Mlle MARQUET, Mathématiques
MM.MONTREUIL, Chimie biologique
SAVARD, Chimie générale
TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie appliquée

Maîtres de conférences :

MM.BECART, Physique
BOUISSET, Physiologie animale
CERF, Mathématiques
Mlle CHAMFY, Mathématiques
MM.GONTIER, Mécanique des Fluides
GUILBERT, Physique
LACOMBE, Mathématiques
Mlle LENOBLE, Physique
MM.LINDER, Botanique
LUCQUIN, Chimie minérale
LURCAT, Physique
MARION, Chimie
MAUREL, Chimie
POLVECHE, Géologie
SCHAELLER, Zoologie

Maîtres de conférences :

MM. VIVIER, Zoologie
WERTHEIMER, Physique

Secrétaire :

Mme BOUCHEZ

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN

A MES PARENTS

Témoignage de gratitude

A MA FEMME

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Avant d'en commencer l'exposé, qu'il nous soit permis d'exprimer notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN, notre guide.

Nous remercions Monsieur le Professeur ROIG et Monsieur le Professeur TRIDOT, qui ont bien voulu examiner notre travail.

Nous remercions également tous nos camarades de laboratoire pour l'amitié qu'ils nous ont témoignée et plus particulièrement Monsieur B. GRAS, pour le soutien tant matériel que moral qu'il nous a apporté.

N O T E S

I Pour la réalisation du réacteur, nous avons utilisé les résultats de Monsieur B. GRAS (Communication privée, à paraître)

II L'examen de nos catalyseurs au microscope électronique est dû à Monsieur L. PONSOLLE. Nous l'en remercions.

La catalyse hétérogène exige des transferts de matière et d'énergie du catalyseur vers la phase gazeuse et vice-versa. Dans le cas fréquent où la vitesse de réaction est grande vis-à-vis des vitesses de diffusion dans le gaz, la température et les concentrations en produits et réactants varient beaucoup entre la surface du catalyseur et la phase gazeuse. Comme les mesures ne donnent que les valeurs des concentrations dans la phase gazeuse, elles ne fournissent qu'une vitesse de réaction apparente, fonction des vitesses de diffusion.

Schwab (1) a montré qu'on pouvait atteindre la vitesse de réaction réelle à condition d'opérer de façon dynamique à grande vitesse spatiale : en effet, il a trouvé, à température constante, que la vitesse de réaction, d'abord croissante avec le débit, devient ensuite indépendante du débit. L'appareil décrit par Schwab convient bien à l'étude des réactions telles que la déshydrogénation de l'isopropanol : l'alcool passe sur le catalyseur; une faible fraction est décomposée en acétone et hydrogène ; à la sortie du réacteur, on condense l'alcool et l'acétone, et la mesure du débit d'hydrogène fournit directement la vitesse de réaction. Cet appareil ne convient plus si, comme nous l'avons fait, on dilue l'alcool dans un gaz inerte, par exemple l'azote. On obtient en effet à la sortie, après condensation de l'alcool et de l'acétone, un mélange azote-hydrogène dont il faut déterminer la teneur en hydrogène et le débit.

Notre appareil est conçu comme celui de Schwab de manière à mesurer l'activité du catalyseur indépendamment de la diffusion (voir note 1). Comme dans l'appareil de Bridges et Houghton (2), l'analyse du mélange azote-hydrogène est basée sur les variations de la conductibilité thermique avec la composition. L'azote étant six à sept fois moins conducteur que l'hydrogène, on peut mesurer par cette méthode de très faibles teneurs en hydrogène ; ceci permet d'opérer à faible taux de conversion pour l'alcool, c'est-à-dire de se placer dans les conditions où le "régime Schwab" est atteint.

Dans la première partie de cet exposé, nous décrirons l'appareil et préciserons ses conditions de fonctionnement. Nous verrons ensuite son application à l'étude d'une série de catalyseurs oxyde de zinc - oxyde de chrome dans la déshydrogénation de l'isopropanol.

CHAPITRE I

L'APPAREIL ET LES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

A/ DESCRIPTION DE L'APPAREIL

La figure 1 donne le schéma général de l'appareil qui est presque entièrement construit en pyrex.

a/ Purification de l'azote

L'azote employé contient moins de 2.10^{-3}% d'oxygène (qualité "azote R" de l'Air Liquide). Il passe sur du cuivre actif à 350ºC, ce qui doit encore diminuer la teneur en oxygène : ce cuivre actif est préparé selon la méthode de Meyer et Ronge (3) qui obtiennent dès 200ºC moins de 4.10^{-5}% d'oxygène.

Il est extrêmement important de purifier l'azote ; en effet, nous verrons plus loin que pour de l'azote contenant 0,5% d'oxygène, l'erreur relative sur l'activité est de l'ordre de 40%.

b/ Le saturateur

Par un système de by-pass, l'azote peut soit aller directement dans le réacteur, soit traverser auparavant le saturateur. Le principe du saturateur est le suivant : si un courant d'azote traverse une enceinte contenant de l'isopropanol liquide maintenu à une température fixe t, on a, à la sortie de cette enceinte, un mélange gazeux azote-isopropanol dont la pression partielle p d'isopropanol est égale à la pression de vapeur saturante à la température t.

En réalité, il est difficile d'atteindre la pression de saturation de cette manière ; aussi notre saturateur comporte-t-il deux éléments que nous appelons sursaturateur et condenseur (voir figure 2).

FIG. 1 APPAREIL

R	Réacteur	(Fig. 3)	M	Manomètre	
C	Catharomètre	(Fig. 4)	T	Thermomètre	
S	Saturateur	(Fig. 2)	A	Ascarite	
D	Débitmètre		P	Piéges	
V	Volumes tampons		E	Réfrigérant	

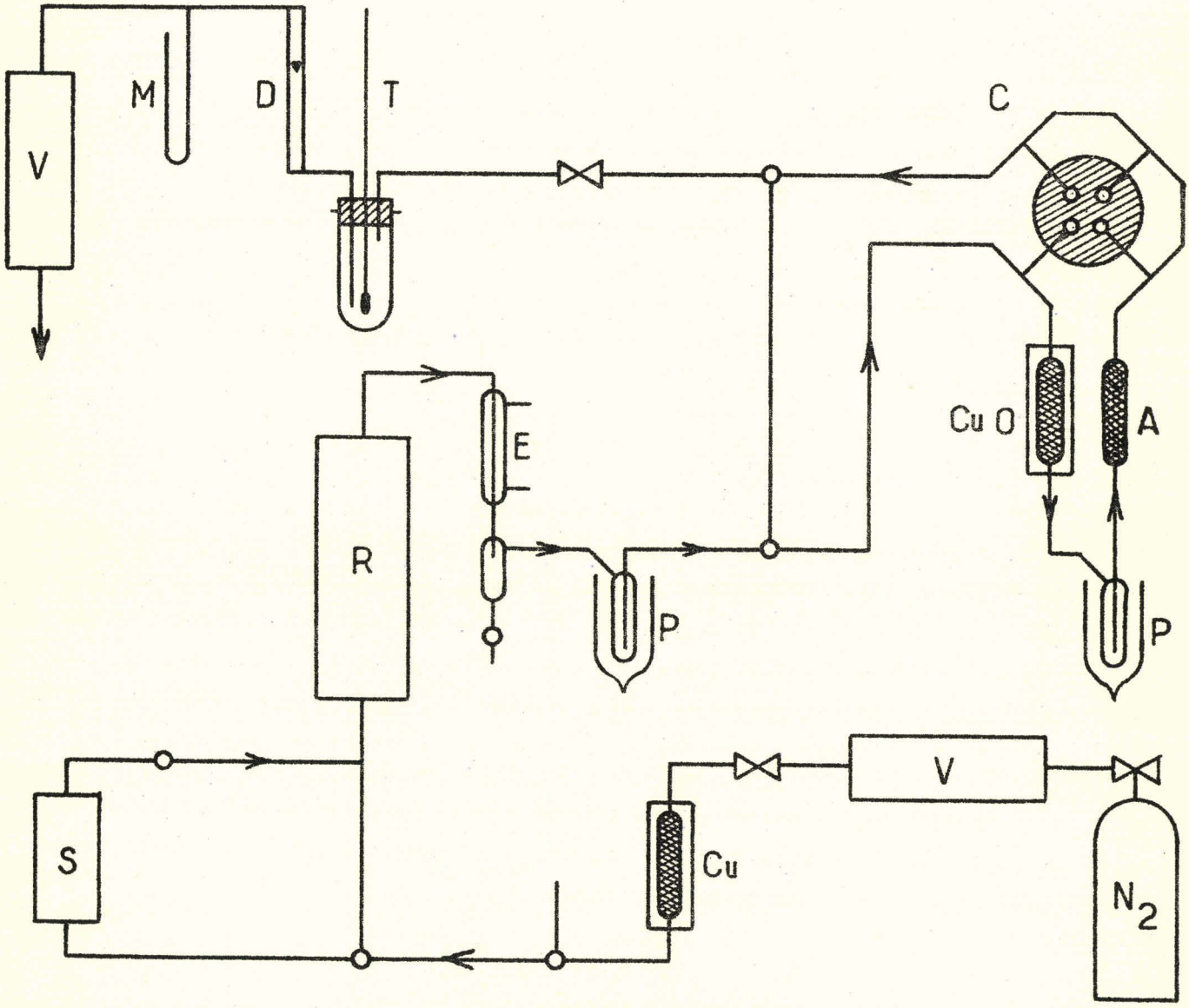
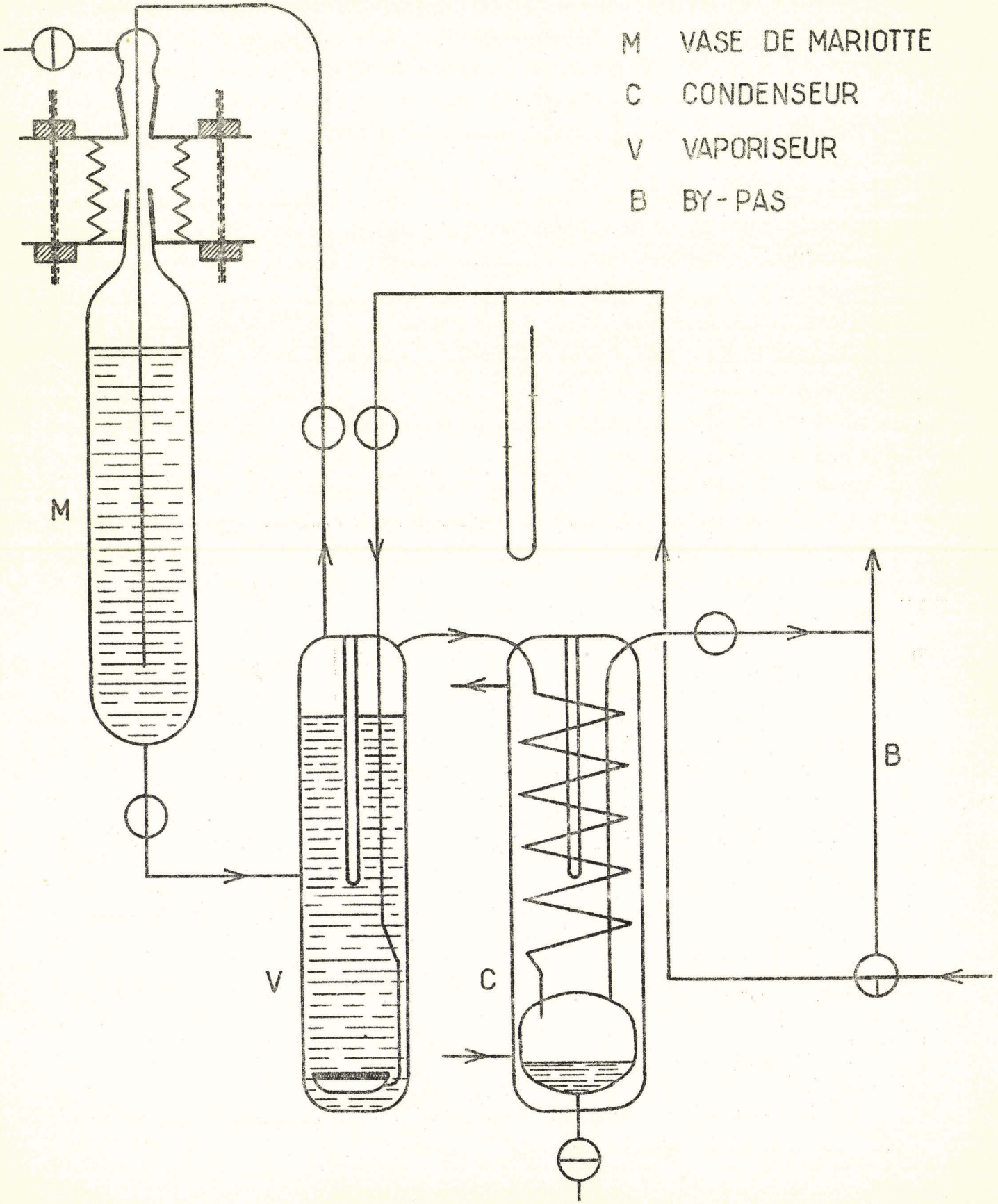


FIG. 2 SATURATEUR



Le premier est porté à une température T par un ruban chauffant. Il contient de l'isopropanol distillé dont le niveau est maintenu constant par un système type vase de Mariotte. Pour éviter la dissolution des graisses dans l'alcool, nous employons des robinets et des joints de rodage en Téflon. L'azote arrive en bas du sursaturateur où un verre fritté le divise en petites bulles qui traversent l'isopropanol. La pression partielle d'alcool à la sortie de ce premier élément est comprise entre les pressions de vapeur saturante correspondant à T et t, température du condenseur. Cette dernière température est maintenue constante avec précision par une circulation d'eau provenant d'un thermostat. Celui-ci, pourvu d'une agitation et régulé en "tout ou rien" par l'intermédiaire d'un thermomètre à contact et de relais, doit sa grande stabilité (1/100 de degré) à la faible inertie des résistances chauffantes (simples fils de cuivre émaillé immergés dans l'eau). Dans le condenseur, le mélange gazeux perd une partie de son isopropanol; il sort un mélange dont la pression partielle d'alcool p correspond à la pression de vapeur saturante à la température t. Un bon fonctionnement est obtenu lorsque l'excès à condenser est deux à trois fois la quantité d'alcool restant dans le gaz ; ceci détermine la température T du sursaturateur. Dans le tableau ci-dessous, nous observons la coïncidence aux erreurs de mesure près (3%) entre la pression de vapeur saturante et la pression partielle obtenue à partir des mesures de la pression totale dans le saturateur, du débit d'azote et de la masse d'alcool piégée.

T = 50ºC t = 20ºC	débit N2 en moles/h	0,195	1,40	3,65	5,10
pression de vapeur saturante : 31,5mm	p en mm de Hg	32,3	31,5	31,0	31,4
T = 80ºC t = 60ºC	débit N2 en moles/h	0,175	0,315	1,67	4,85
pression de vapeur saturante : 272mm	p en mm de Hg	268	270	280	274

Ce saturateur nous permet donc de réaliser des mélanges azote-isopropanol, la pression partielle d'alcool variant de 30 à 270 mm, à un débit de 4 à 100 l/h.

c/ Le réacteur (voir note 1)

Le réacteur est démontable en deux parties, l'assemblage se faisant au

moyen d'un rodage sphérique (figure 3). La partie fixe comprend :

- un serpentin de préchauffage de vingt spires (tube de pyrex, diamètre intérieur 3mm, longueur 1,30m);
- un tube cylindrique (diamètre intérieur 12mm, longueur 18cm) terminé par un rodage et avec sortie latérale;
- un tube (diamètre intérieur 5mm, longueur 3cm) qui sert de raccord soudé entre le serpentin et le tube précédent.

La partie mobile, ou plus exactement son extrémité, sert à la fois de support au catalyseur et de sonde pour la mesure de la température de ce catalyseur. Cette extrémité est un cylindre fermé (diamètre 3mm, longueur 25mm) en pyrex de faible épaisseur (environ 0,2mm); à l'intérieur et le plus près possible de la paroi, se trouve un filament de tungstène dont la résistance est comparée, dans un pont de Wheastone alternatif, à des résistances de précision (résistance A.O.I.P.). Avec un étalonnage préalable, ceci permet la mesure de la température du catalyseur :

- sensibilité du pont ± 0,2 degré
- erreur due à l'étalonnage ± 1 degré

Pour mettre en place le catalyseur, nous procédons comme suit :
La partie mobile du réacteur est démontée; un moteur la fait tourner autour de son axe, l'extrémité de la sonde étant placée entre deux lampes à infra-rouge; le catalyseur broyé finement au mortier est mis en suspension dans de l'isopropanol; cette suspension est projetée en fines gouttelettes sur la sonde à l'aide d'un pulvérisateur. On obtient ainsi un dépôt uniforme et assez adhérent de 1 à 5 mg de catalyseur.

Le montage et le démontage de la sonde sont rendus plus faciles et plus rapides par l'emploi, pour le chauffage du réacteur, d'un four ouvrant. Les deux moitiés de ce four sont alimentées en courant alternatif stabilisé, l'une de façon permanente, l'autre de façon discontinue par l'intermédiaire d'un régulateur électronique de température (modèle "Sensilab" Brion-Leroux) et d'un relais, les puissances moyennes étant égales pour les deux moitiés du four. La température de la sonde, sous courant gazeux, peut ainsi être maintenue constante à 0,5º près (sur l'intervalle 250 - 450ºC) à condition que les périodes de chauffage et de non chauffage de la seconde partie de four soient égales (durée : 20 sec. environ); ceci s'obtient par un choix convenable de la puissance en fonction de la température désirée.

FIG. 3 REACTEUR

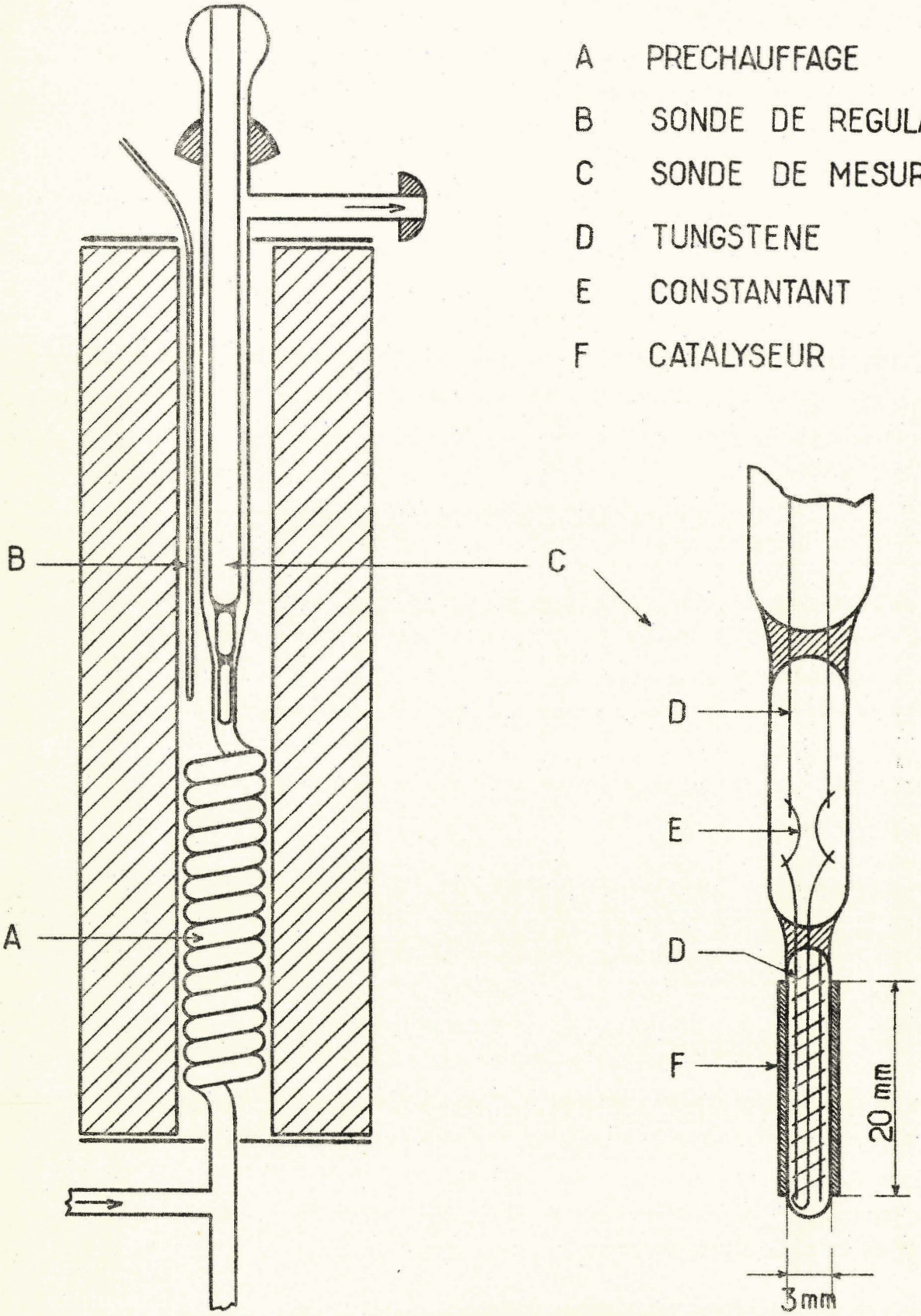


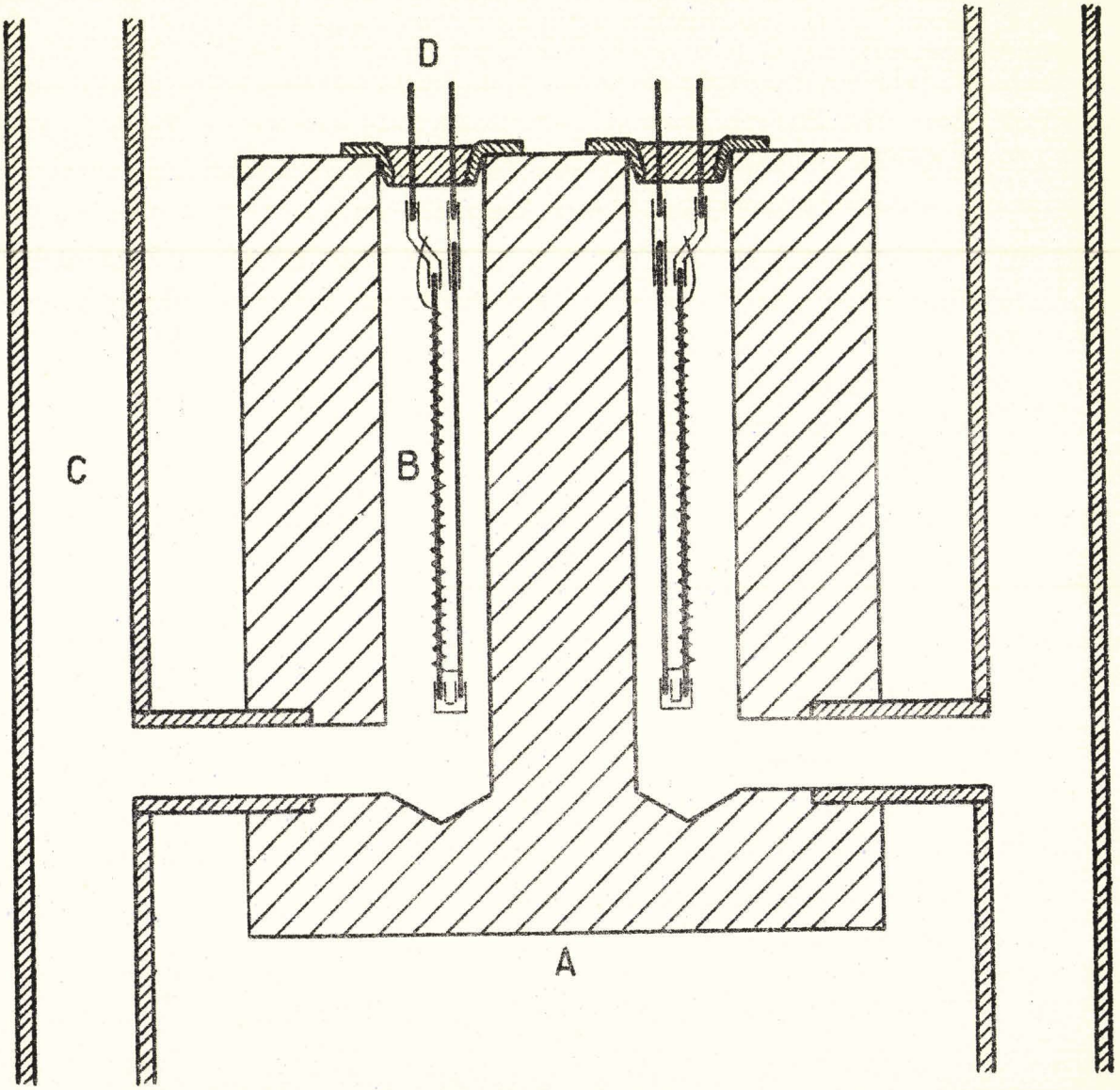
FIG. 4 COUPE DU CATHAROMETRE

A BLOC

B FILAMENT

C CONDUITE

D PASSAGE ISOLANT



d/ Condensation de l'alcool et de l'acétone

Nous avons cherché à réduire le plus possible les volumes morts, en ce qui concerne le réfrigérant à eau, son larmier et le piège à carboglace. La quantité d'isopropanol échappant au piégeage correspond à une pression partielle de 0,1 à 0,2mm de mercure.

e/ Système analyseur

Le mélange azote-hydrogène passe d'abord dans une première cellule du catharomètre, puis sur de l'oxyde de cuivre porté à 350ºC où l'hydrogène est transformé en eau qu'on arrête par un piège à carboglace, l'azote restant passe ensuite dans les trois cellules de référence du catharomètre (figure 1).

Des essais à blanc, c'est-à-dire sans catalyseur, ont montré que les traces d'alcool non piégé donnent un signal équivalent à 0,05% d'hydrogène avec le système précédemment décrit et qu'elles ne donnent pas de signal si l'on ajoute à la sortie du piège à eau un tube contenant de l'ascarite (solution choisie) ou si l'on piège l'alcool à l'air liquide. Autrement dit, le catharomètre ne détecte pas l'alcool non piégé mais détecte le gaz carbonique provenant de l'oxydation de l'alcool sur le four à oxyde de cuivre. Divers types de catharomètres ont été essayés :

- catharomètre à thermistance
- à fil résistant tendu dans une enceinte de pyrex (4)
- à filament de tungstène dans le courant gazeux, ou en dérivation

aucun ne nous a paru réunir les qualités recherchées qui sont :

- une grande sensibilité indépendante du débit
- un bruit de fond et une dérive faibles
- la stabilité dans le temps
- un temps de réponse assez court

Le catharomètre que nous avons adopté possède les trois premières qualités qui sont les plus importantes dans notre cas. Les quatre cellules sont dans un bloc de laiton (figure 4); dans chacune d'elles, un filament spiralé de tungstène, enfilé sur une fine tige de verre (diamètre 0,1mm, longueur 25mm) est monté sur un passage isolant.

Pour que la position du filament soit bien définie, un vernis isolant u-

nit rigidement le filament, la tige de verre et le support. Pour atténuer l'influence du débit, les cellules ne sont pas parcourues par le courant gazeux, mais montées en cavité. Comme l'ont fait remarquer Dimbat, Porter et Stross (6), ceci a pour effet d'augmenter le temps de réponse car il faut que le gaz diffuse jusqu'au filament pour obtenir le signal. Le catalyseur n'atteignant pas instantanément sa température d'équilibre, la constante de temps du catharomètre n'est pas extrêmement gênante : la figure 5 montre simultanément l'enregistrement de la teneur en hydrogène et la variation de la température au cours du temps, le catalyseur étant sous un débit constant d'azote, puis du mélange azote-isopropanol, puis à nouveau d'azote.

Le montage électrique du catharomètre est le suivant (figure 6) : les quatre cellules forment un pont de Wheastone qui est alimenté par une batterie de 12v. L'équilibrage du pont se fait au moyen d'une résistance variable montée en parallèle sur l'une des cellules. Le signal est envoyé sur un potentiomètre enregistreur par l'intermédiaire d'un diviseur de tension; ce dernier est construit de façon à avoir une impédance d'entrée pratiquement constante aux bornes de l'enregistreur.

Le système analyseur a été étalonné par la méthode suivante : un courant d'azote de débit déterminé traverse le compartiment cathodique d'une cellule à électrolyse; le courant électrique dans cette cellule donne la quantité d'hydrogène libérée par seconde. On peut donc calculer le pourcentage d'hydrogène dans l'azote et le relier au signal (déséquilibre du pont) fourni par le catharomètre (figure 7). L'efficacité de l'oxyde du cuivre à 350°C pour l'élimination de l'hydrogène est vérifiéepar le fait que, pour un mélange donné, le signal obtenu est indépendant du débit.

On sait (7) que sur l'oxyde de zinc l'isopropanol se décompose, soit en acétone et hydrogène (réaction principale), soit en propène et eau (réaction secondaire).

Le signal que nous obtenons en mesurant l'activité d'un catalyseur est dû uniquement à l'hydrogène : en effet, si l'on intercale dans l'appareil, avant le système analyseur, un piège à air liquide, ce qui arrête le propène, le signal obtenu est inchangé. Nos résultats concernent donc uniquement la réaction principale.

FIG. 5 TEMPS DE REPONSE

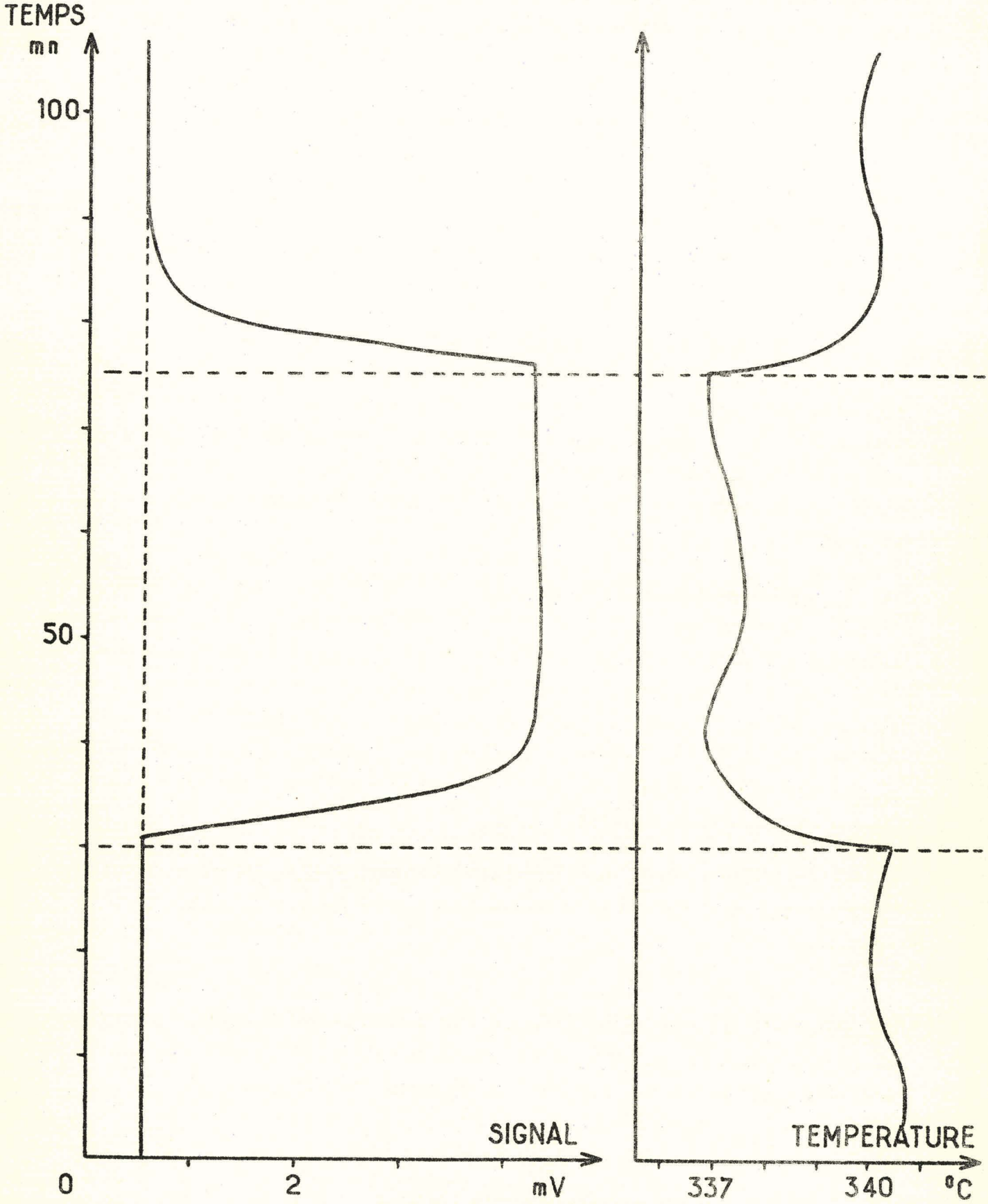


FIG. 6 PONT DE WHEASTONE

a Batterie

b Equilibrage

c Diviseur

d Potentiomètre enregistreur

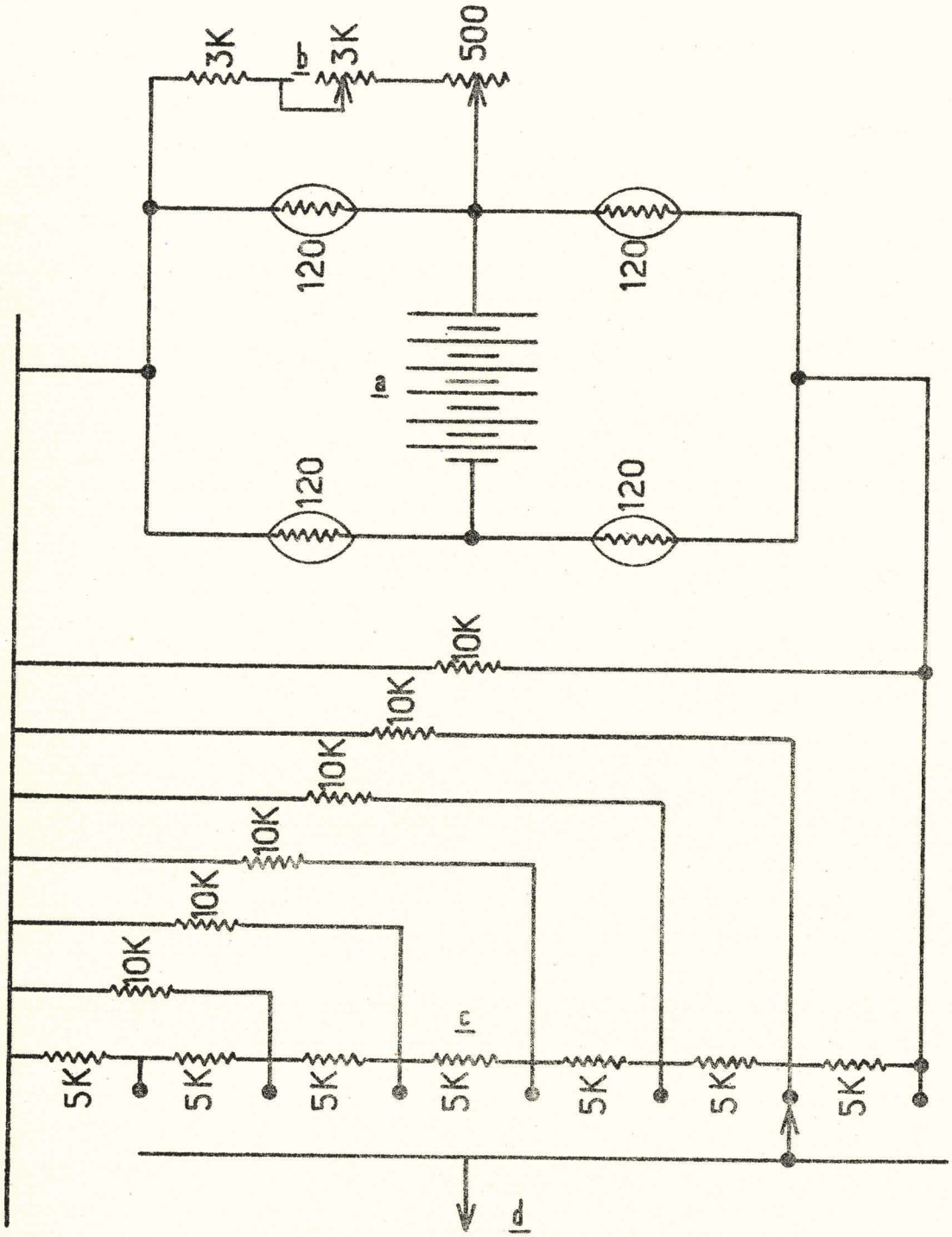


FIG. 7 ETALONNAGE DU CATHAROMETRE

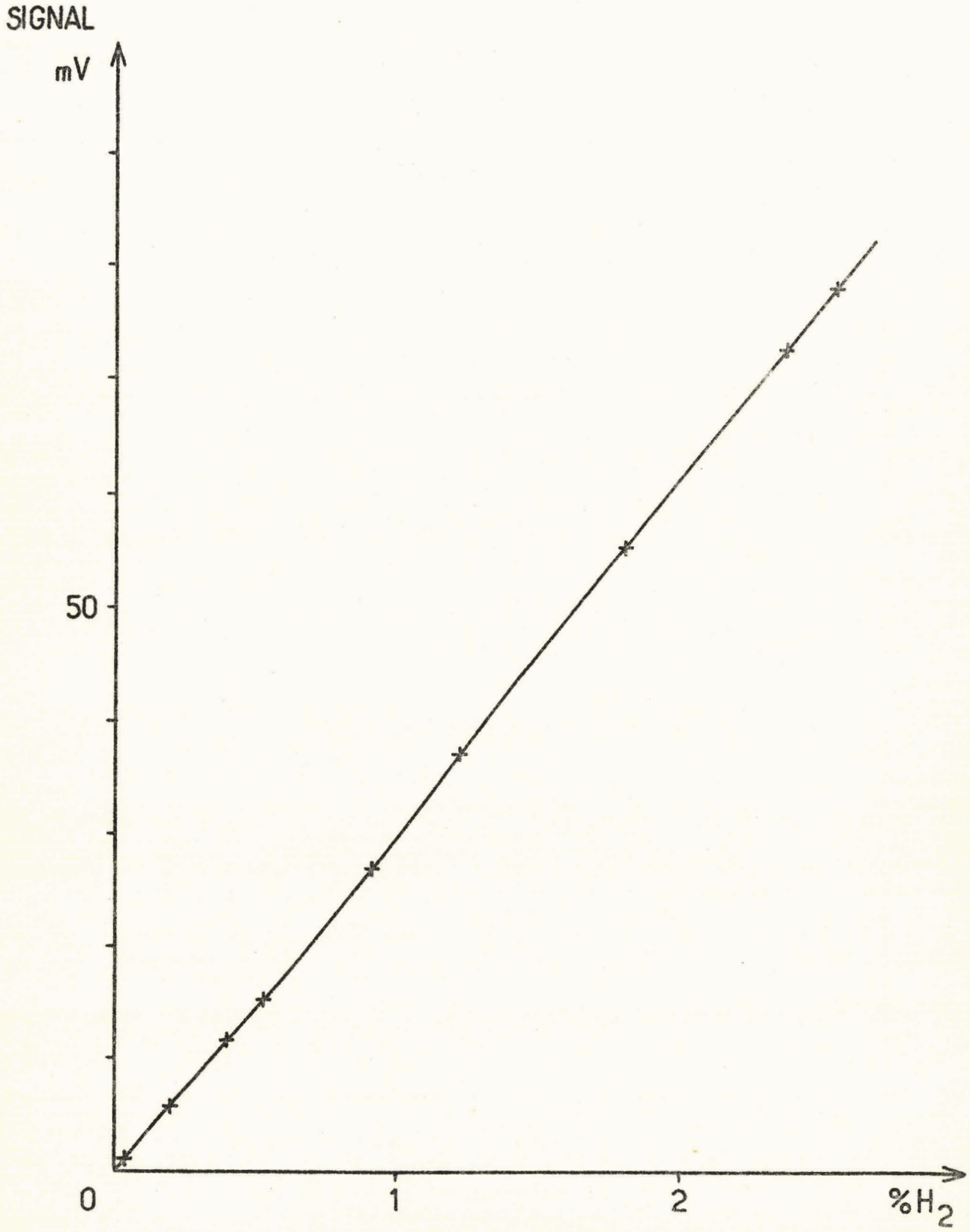
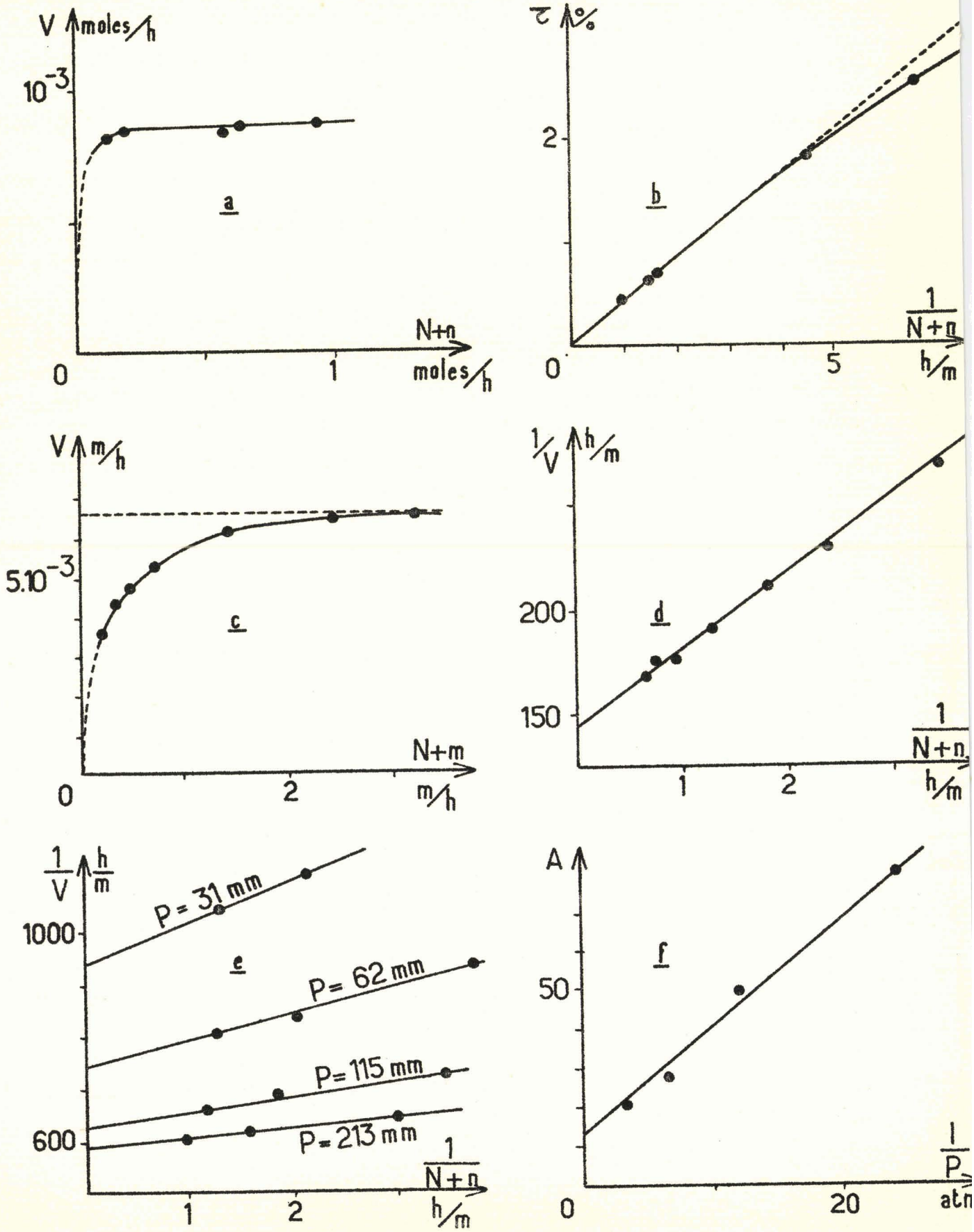


FIG. 8 INFLUENCE DU DEBIT



f/ Mesure du débit d'azote

Un rotamètre (type RLo, ROTA) associé à un thermomètre et à un manomètre permet de mesurer le débit à 1% près, dans le domaine : 0,6 à 43 l/h.

En dehors de ces limites, nous avons utilisé soit un compteur à gaz, soit un autre rotamètre.

Le débit est stabilisé par prudence par plusieurs volumes tampons; il peut être réglé très finement à l'aide d'un pointeau de précision.

g/ Circuit auxiliaire

Avant la mesure, les catalyseurs sont traités par l'hydrogène à haute température. L'hydrogène est d'abord purifié de la façon suivante : il traverse successivement un four à cuivre actif à 350ºC, un barboteur à acide sulfurique, des colonnes silica-gel, un four à palladium à 150ºC et de nouveau des colonnes de silica-gel. Le gaz passe alors dans le réacteur et gagne directement la sortie.

B/ CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

Une série d'essais a déterminé dans quelles conditions notre appareil permet d'atteindre le "régime Schwab" (vitesse de réaction indépendante du débit). Ces essais ont été pratiqués à diverses températures, pour différentes pressions partielles d'isopropanol et sur plusieurs dépôts d'un catalyseur oxyde de zinc - oxyde de chrome à 56% en poids d'oxyde de zinc. Les résultats sont résumés ci-dessous :

- si la réaction est assez lente (catalyseur peu actif, ou masse de catalyseur faible, ou température basse), on atteint facilement le "régime de Schwab": Exemple : la figure (8a), où l'on a tracé la vitesse de désydrogénation V en moles/h en fonction du débit global d'azote (N) et d'alcool (n) en moles/h, correspond à un essai à 313ºC avec un dépôt de 1,6 mg de catalyseur et une pression partielle d'isopropanol de 175 mm de mercure. La courbe (8b) traduit le même résultat; elle donne le taux de désydrogénation de l'isopropanol en fonction de l'inverse du débit total. Le "régime de Schwab" n'est atteint que si le taux de déshydrogénation est inférieur ou égal à 1%, ce qui correspond à 0,25% d'hydrogène dans l'azote.

- si la réaction est plus rapide (catalyseur plus actif, ou masse plus grande, ou température plus élevée), la vitesse de réaction limite est plus difficile à atteindre. La courbe (8c) le montre; elle correspond à un essai à 355ºC pour un dépôt de 1,4 mg de catalyseur et une pression partielle d'alcool de 31 mm. Pour que la vitesse de réaction soit constante aux erreurs de mesure près, le débit doit être supérieur ou égal à 60 l/h. Le pourcentage d'hydrogène dans l'azote est encore inférieur ou égal à 0,25%.

- si la réaction est trop rapide, il devient impossible d'atteindre le "régime de Schwab". En effet, l'appareil ne peut guère fonctionner au-delà de 60 l/h car il est alors difficile de maintenir stables le débit et la température du catalyseur et la pression à l'entrée de l'appareil devient trop forte pour qu'on puisse éviter les fuites.

En conséquence, on peut considérer que la vitesse limite maximale observable est de l'ordre de 7.10^{-3} moles/h pour cet appareil (valeur obtenue pour l'essai 8c).

Nous avons donc cherché à préciser la forme de la courbe $V = f\ (N + n)$ donnant la vitesse de réaction V en fonction du débit total (azote + alcool) de façon à pouvoir extrapoler. La forme hyperbolique $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_o} + \frac{A}{N+n}$ semble convenir; Vo désigne la vitesse de réaction limite et A une constante. La figure (8d) où l'on a tracé, pour le même essai que (8c), $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{N+n}$, montre que cette équation est assez bien vérifiée.

L'influence de la pression partielle d'isopropanol est double :

- la vitesse limite est fonction de cette pression (voir chapitre II Ordre de réaction)
- la pente de la droite d'extrapolation est d'autant plus grande que la pression est faible (figures 8e, 8f).

On a donc intérêt à travailler à la plus haute pression partielle possible.

En utilisant selon les cas, soit la mesure directe de la vitesse limite, soit l'extrapolation, on peut donner les résultats suivants :

- vitesses de réaction avec une précision variable de 3 à 10%
- énergies d'activation de l'ordre de 30 k cal à 1 ou 2 k cal près (voir chapitre II : Energies d'activation)

la précision des mesures étant de : ± 1º sur la température
± 1% sur le débit
± 1 à 5% sur le pourcentage d'hydrogène dans l'azote.

CHAPITRE II

APPLICATION A L'ETUDE DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE ZINC DANS LA DESHYDROGENATION DE L'ISOPROPANOL

A/ DESCRIPTION DES CATALYSEURS

Comme Frey et Huppke (8) et Huffman et Dodge (9), nous préparons les catalyseurs oxyde de zinc ou oxyde de zinc - oxyde de chrome par action de l'ammoniaque sur une solution de nitrate de zinc ou des nitrates de zinc et de chrome. Le mode opératoire est le suivant :

- On calcule et prépare les quantités nécessaires d'ammoniaque (solution à 255 g NH_3/l) et de nitrates : $Zn(NO_3)_2$, 6 H_2O et $Cr(NO_3)_3$, 9 H_2O

- Les nitrates sont dissous ensemble dans un peu d'eau distillée (1cm^3 par g de nitrate)

- La précipitation est faite à température ambiante, en versant la solution de nitrates dans l'ammoniaque et en agitant

- On continue à agiter pendant une heure puis on lave le précipité à l'eau distillée par décantations et centrifugations. On vérifie la présence d'ions NO_3^- dans les eaux de lavage à l'aide du réactif sulfate ferreux - acide sulfurique. On arrête les lavages lorsque ce test devient négatif.

- Le précipité est alors séché à 110º pendant 18 h. Le gâteau obtenu est alors broyé en grains de 1 mm de diamètre environ.

- A ce stade de la préparation, nous avons utilisé la remarque de Rohmer et Avrillon (10). L'hydroxyde de zinc est un adsorbant puissant des ions NH_4^+ et NO_3^- . On peut éliminer ces ions par chauffage prolongé ; l'ion ammonium disparait à 265ºC ; l'ion nitrate subsiste jusqu'à 350ºC.

On pouvait donc éliminer totalement le nitrate d'ammonium par chauffage à 350º, mais on sait (9,10) qu'il y a réaction entre l'oxyde de zinc et le nitrate d'ammonium. Pour diminuer l'importance de cette réaction, on procède par étapes:

- cuisson à l'air à 270ºC destinée à éliminer les ions ammonium (durée:24 h)

- série de lavages à l'eau distillée par décantations et centrifugations jusqu'à test négatif de présence de NO_3^- à la brucine

- cuisson à 600ºC à l'air, pendant 4 heures

Le but de cette opération est d'améliorer la stabilité des catalyseurs au cours des mesures. En effet, il est bien connu (11) que vers 400ºC l'oxyde de zinc évolue du point de vue cristallin, cette évolution s'accompagnant d'une baisse d'activité.

- Le catalyseur est alors broyé finement (dimensions des particules inférieures à 100μ)

- Enfin, avant toute mesure, le catalyseur est réduit sous courant d'hydrogène pendant 15 h à 430ºC, dans le réacteur. L'influence de la température de réduction a été étudiée sur un catalyseur à 44% en poids d'oxyde de chrome en traçant les courbes d'Arrhénius pour six dépôts.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus :

Température de réduction ºC	Intervalle de mesure ºC	Masse de catalyseur mg	Energie d'activation k-cal/mole	Vitesse de réaction à 300ºC par g de catalyseur-mole/h
350	280 - 340	4,8	30	0,25
		2,5	28	0,15
		4,0	25	0,14
390	280 - 360	1,5	24,5	0,20
		1,85	23,5	0,23
430	280 - 380	3,4	23	0,23

On voit que l'accroissement de la température de réduction provoque une diminution de l'énergie d'activation. La reproductibilité étant meilleure pour la réduction à 430ºC, c'est cette température qui a été retenue pour le traitement des catalyseurs.

Nous avons dosé le chrome dans les catalyseurs par la méthode suivante : une masse déterminée de catalyseur est soumise dans un creuset de nickel à une fusion alcaline oxydante (potasse et chlorate de potassium). Le produit est repris par une solution à 10% d'acide sulfurique en excès. Le chrome est alors à l'état de bichromate qu'on dose par une solution de sel de Mohr en présence de sulfate de diphénylamine. Cette méthode a été essayée pour de l'oxyde de chrome préparé par décomposition du chromate d'ammonium. La précision relative est de l'ordre de 2 %. Les pourcentages en poids de Cr_2O_3 dans les divers catalyseurs sont les suivants :

0 - 4,5 - 20 - 27,5 - 33 - 42 - 44 - 45 - 63

L'examen au microscope électronique (voir note II) des différents catalyseurs nous a fourni diverses indications intéressantes. Tout d'abord, les catalyseurs oxyde de zinc - oxyde de chrome comportent deux phases. Ils sont formés de chromite de zinc et d'oxyde de zinc. Ceci a été vérifié pour les catalyseurs à 20 et 44% d'oxyde de chrome en utilisant le procédé suivant :

- le catalyseur est d'abord réduit à 430ºC sous courant d'hydrogène (conditions de réduction avant les mesures); une masse déterminée de ce catalyseur est alors traitée par une solution d'acétate d'ammonium qui dissout sélectivement la phase oxyde de zinc (14); le résidu est lavé et séché; sa masse est comparée à la masse initiale, on en déduit le pourcentage d'oxyde de zinc non combiné avec le catalyseur. Le résultat est comparé au pourcentage calculé en attribuant au chromite la formule Cr_2O_4Zn :

Catalyseur à 20% Cr_2O_3 : oxyde de zinc non combiné mesuré: 67%, calculé: 69,5%
Catalyseur à 44% Cr_2O_3 : oxyde de zinc non combiné mesuré: 32%, calculé: 32,5%

La correspondance entre les valeurs mesurées et calculées est bonne, d'autant plus qu'il est difficile d'extraire complètement l'oxyde de zinc. Le microscope électronique fournit également des renseignements sur la taille des cristallites (assemblage de microcristaux donnant un diagramme de diffraction de Debye et Scherrer).

Pour la phase chromite (cubique), on n'observe guère de variations d'un catalyseur à l'autre (0,05 - 0,1μ).

Les cristallites de la phase oxyde sont des plaquettes hexagonales; lorsqu'on augmente le pourcentage en poids d'oxyde de chrome de 0 à 63%, le diamè-

tre de l'hexagone croît de 1 à 2 microns tandis que l'épaisseur de la plaquette décroît rapidement de 5000 à 50 Å.

On peut, à partir de ces dimensions, calculer les surfaces géométriques spécifiques des deux phases. Pour le chromite, on obtient 17 m^2/g. Pour les oxydes de zinc provenant des catalyseurs à 0,20, 33 et 44% d'oxyde de chrome, on obtient respectivement : 1,6 - 5,2 - 19 et 34 m^2/g.

Enfin, nous avons mesuré les surfaces spécifiques B.E.T. des divers catalyseurs. Nous obtenons : 5 - 16 - 26 - 44 - 71 - 35 - 65 et 100 m^2/g pour les catalyseurs à : 0 - 4,5 - 20 - 27,5 - 33 - 42 - 44 - 45 et 63% Cr_2O_3. La surface B.E.T. du chromite extrait du catalyseur à 44% de Cr_2O_3 est 40 m^2/g. On peut calculer l'aire spécifique de l'oxyde de zinc non combiné contenu dans ce même catalyseur; on obtient 118 m^2/g.

La correspondance entre les surfaces déduites des mesures au microscope électronique et celles déduites des mesures B.E.T. est bonne; en effet, si on compare les surfaces de l'oxyde de zinc pour les catalyseurs à 0 et 45% de Cr_2O_3, on a : par B.E.T. $\frac{118}{5} = 23,6$; par microscopie $\frac{34}{1,6} = 21,2$

B/ ACTIVITÉS DES CATALYSEURS

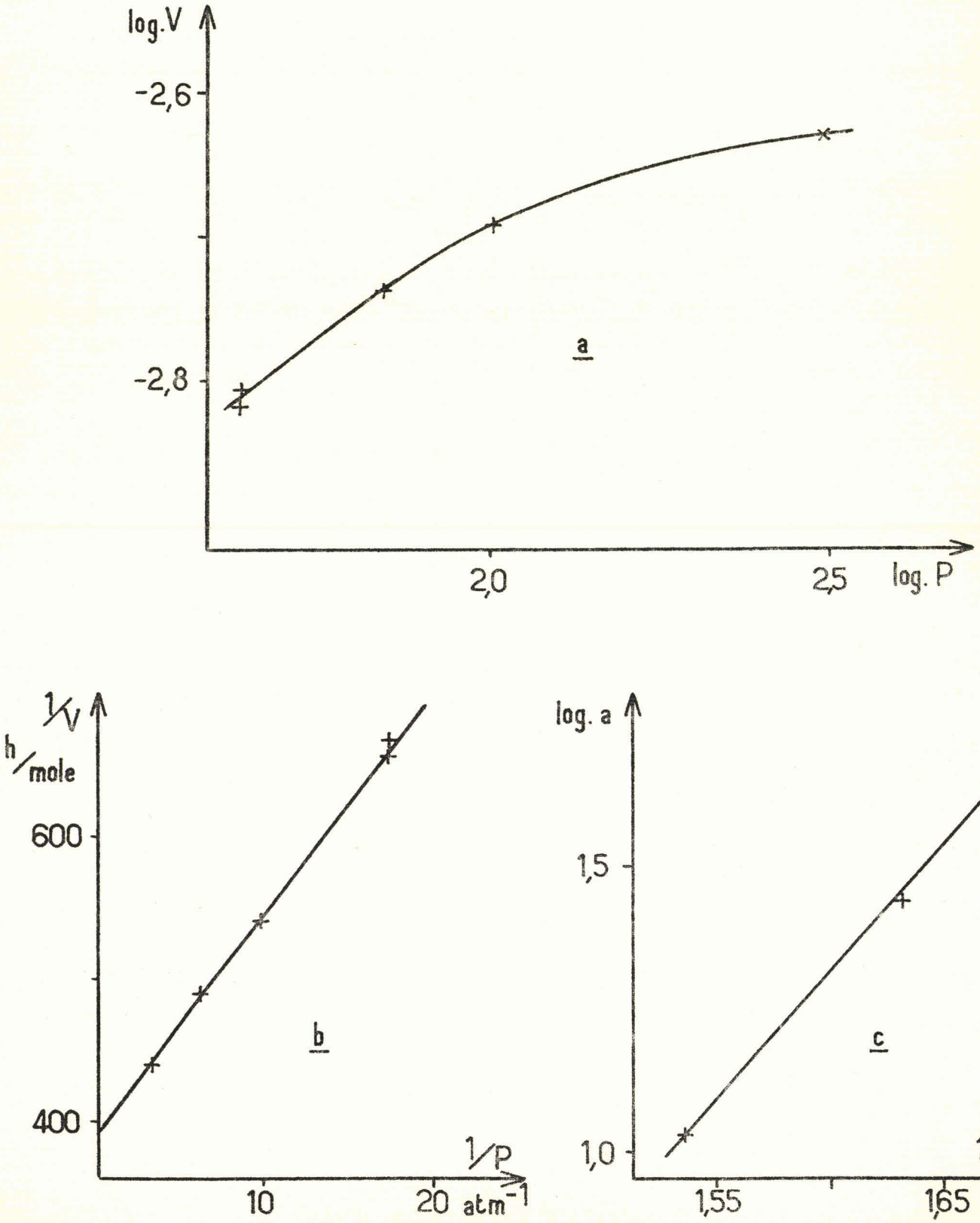
L'étude du vieillissement des catalyseurs nous a fourni les renseignements suivants :

Pour des essais de courte durée (20 mn), la reproductibilité est assurée au cours d'une journée si, entre les essais, le catalyseur demeure sous courant d'azote; elle l'est aussi, d'une journée à l'autre, si le catalyseur est réduit, au cours de la nuit, par un courant d'hydrogène.

Pour des essais de longue durée, on observe un vieillissement assez faible d'allure exponantielle (ex. à 392,5°C, pour un catalyseur à 45% en poids de Cr_2O_3, et un débit de 1,04 mole/h d'azote et 0,25 mole/h d'alcool, la vitesse initiale est de $5,6.10^{-3}$ mole/h. Au bout de 5 h la vitesse se stabilise vers $4,25.10^{-3}$ mole/h).

Procédant par essais de courte durée, nous avons négligé le vieillissement des catalyseurs dans les études suivantes :

FIG. 9 ORDRE DE REACTION



- ordre de réaction
- effet de l'oxygène
- énergies d'activation
- activités spécifiques des divers catalyseurs

Nous allons d'abord décrire les expériences que nous avons faites et en donner les résultats. Nous discuterons ensuite ces résultats au chapitre III.

a/ Ordre de réaction

Notre saturateur permet de faire varier la pression partielle d'isopropanol de 30 à 270 mm de mercure; nous avons étudié, dans ce domaine, son influence sur l'activité des catalyseurs à 0, 33 et 45% en poids d'oxyde de chrome. Pour obtenir l'ordre de réaction par rapport à l'isopropanol, nous avons tracé les courbes donnant le logarithme de la vitesse de réaction en fonction du logarithme de la pression partielle d'isopropanol. Ces courbes sont analogues à celles de la figure (9a) qui correspond à des essais à 383°C sur de l'oxyde de zinc. L'ordre de réaction diminue quand la pression partielle d'alcool augmente. Le tableau ci-dessous donne la valeur moyenne de l'ordre de réaction dans le domaine de pression étudié :

Catalyseur % Cr_2O_3	Température en °C	Ordre de réaction moyen	Coefficient d'adsorption at^{-1}	Chaleur d'adsorption k cal/mole
0	325	0,10	125	19,5
	339,5	0,15	65	
	383	0,23	29	
33	320	0,16	50	21
	341	0,25	28,5	
	378	0,43	10,5	
45	312	0,10	90	21
	348,5	0,24	31	

On voit que l'ordre de réaction est faible mais non nul et qu'il croît avec la température. On en déduit que le recouvrement de la surface du catalyseur par l'isopropanol est grand mais non total et que ce recouvrement diminue quand la température augmente. Garcia de la Banda (12) a étudié, entre 410 et 470°C la déshydrogénation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc fritté à 600°C. Il obtient pour expression de la vitesse de réaction :

$$V = K\frac{aP}{(1+aP+a'P'+a''P'')^2}$$

P,P',P" désignant les pressions partielles de l'alcool, de l'acétone et de l'hydrogène; a,a',a" étant les coefficients d'adsorption de ces différents corps.

Au contraire, Balandin (13) trouve pour toutes les cinétiques de déshydrogénations catalytiques, la forme :

$$V = k\frac{aP}{1+a\ P+a'P'+a''P''}$$

Agronomov (15) confirme ceci dans le cas particulier de la déshydrogénation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc entre 320 et 390ºC ; il précise en outre qu'au-dessus de 390ºC, cette cinétique ne s'applique plus car on a carbonisation de l'alcool. Ceci explique la différence entre les résultats de Balandin et de Garcia de la Banda.

Dans notre cas, les pressions partielles des produits (P' et P") sont négligeables. La température est inférieure à 390ºC. On doit donc avoir :

$$V = k\frac{aP}{1+aP}$$

expression qui peut se mettre sous la forme :

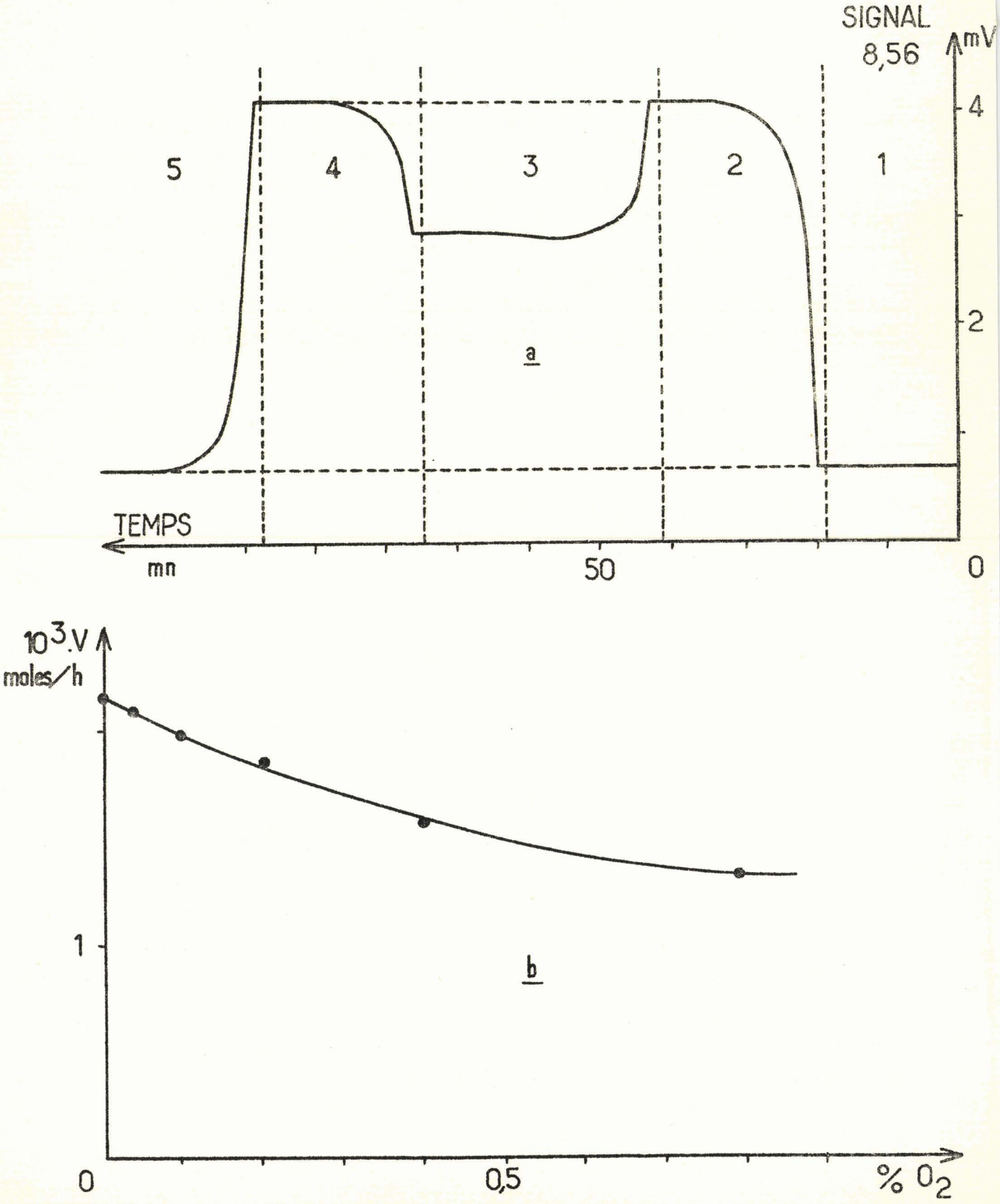
$$\frac{1}{V} = k(1 + \frac{1}{aP})$$

Par suite, si l'on porte sur un graphique $\frac{1}{V}$ en fonction de $\frac{1}{P}$, on doit obtenir une droite d'ordonnée à l'origine k et de pente $\frac{k}{a}$. Nos mesures nous fournissent bien des droites (figure 9b). On peut en tirer les coefficients d'adsorption a. Leurs valeurs sont données dans le tableau précédent. Si, pour un catalyseur donné, on trace la courbe Log a en fonction de l'inverse de la température absolue, on obtient une droite de pente proportionnelle à la chaleur d'adsorption de l'isopropanol sur ce catalyseur (figure 9c). Les valeurs de cette chaleur d'adsorption sont également données dans le tableau précédent.

En conclusion, dans le domaine étudié et à la précision des mesures près, l'influence de la pression partielle d'isopropanol s'explique par la théorie de Langmuir en ne faisant appel qu'à un seul site d'adsorption par molécule adsorbée. (L'expression de Garcia de la Banda, à des températures plus élevées, entraîne l'intervention de deux sites par molécule adsorbée).

Pour les mesures qui suivent, le saturateur a toujours été maintenu à 50 $\pm$0,1ºC, ce qui correspond à une pression partielle d'isopropanol de 167mm de mercure.

FIG. 10 EFFET DE L'OXYGENE



b/ Effet de l'oxygène

Pour cette étude, nous avons adopté le montage suivant : avant d'entrer dans l'appareil, l'azote purifié traverse le compartiment anodique d'un vase à électrolyse et un piège à carboglace destiné à arrêter l'eau.

Le débit d'oxygène est mesuré par le courant électrolytique. Connaissant le débit d'azote, on en déduit le pourcentage d'oxygène dans le gaz. Nous avons vérifié que le catharomètre était insensible aux faibles pourcentages d'oxygène introduits (moins de 1%).

La figure (10a) représente l'enregistrement obtenu pour un essai sur de l'oxyde de zinc à 382ºC, la pression partielle d'isopropanol étant de 167 mm de mercure, le débit d'azote de 0,725 mole/h et la teneur en oxygène de 0,8%.

On distingue les cinq étapes suivantes :

1 - azote seul (ligne de base)
2 - azote et isopropanol
3 - azote, isopropanol et oxygène
4 - azote et isopropanol
5 - azote seul

Les deux dernières étapes servent de contrôle pour la stabilité du catalyseur et du catharomètre.

Le graphique (10b) où l'on a porté la vitesse de réaction V en fonction du pourcentage d'oxygène dans l'azote résume nos résultats pour l'oxyde de zinc à 382ºC.

Nous avons mesuré par ailleurs, pour une teneur en oxygène donnée, l'effet de l'oxygène en fonction de la température (300 - 380ºC). La baisse d'activité est d'autant plus forte que la température est basse. Ceci se traduit en apparence par une augmentation de l'énergie d'activation. On obtient en présence de 0,8% d'oxygène, une énergie d'activation de 33,5 k cal/mole, alors que l'énergie d'activation mesurée avec l'azote pur est de 30,5 k cal/mole (voir paragraphe c : énergies d'activation). L'effet de l'oxygène sur les catalyseurs, oxyde de zinc - oxyde de chrome, est identique.

c/ Energies d'activation

Des essais à pression partielle d'isopropanol constante et à diverses températures nous ont permis de déterminer l'énergie d'activation pour chaque catalyseur. La figure (11a) représente les courbes d'Arrhénius (logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température absolue) obtenues avec les divers catalyseurs, la pression partielle d'isopropanol étant de 167 mm de mercure. La pente de la droite obtenue fournit l'énergie d'activation.

Le graphique (11b), où l'on a représenté les énergies d'activation obtenues en fonction du pourcentage en poids d'oxyde de chrome dans le catalyseur, résume nos résultats. Toutes les énergies d'activation sont comprises entre 28 et 30,5 k cal/mole. La précision des mesures étant de 1 à 2 k cal, on peut admettre que l'énergie d'activation est constante et égale à 29,5 k cal/mole.

d/ Activités spécifiques

Nous désignons par activité spécifique d'un catalyseur dans des conditions données, le quotient de la vitesse de réaction dans ces conditions par la masse du catalyseur. Nous n'avons pas étudié l'influence de la masse sur l'activité spécifique mais nous pensons que, pour des masses de catalyseur du même ordre de grandeur (1,5 à 3,5 mg), l'activité spécifique ne varie guère et peut servir à la comparaison des catalyseurs. A l'appui de ceci, nous citerons les essais pratiqués sur un catalyseur à 44% d'oxyde de chrome, les masses de 2 dépôts étant de 1,85 et 3,4 mg, on obtient respectivement pour activités spécifiques :

2,15 et 2,05 mole/h.g à 370ºC
0,23 et 0,23 mole/h.g à 300ºC

Les masses des dépôts de catalyseur sont déterminées au 1/10ème de mg près par pesée de la sonde avec et sans dépôt.

La figure (12) représente, en fonction du pourcentage en poids d'oxyde de chrome dans le catalyseur, l'activité spécifique en mole/h.g à 310ºC et sous une pression partielle d'isopropanol de 167 mm de mercure. Le maximum s'obtient approximativement pour la composition pondérale 35% Cr_2O_3, 65% ZnO.

FIG. 11 ENERGIES D'ACTIVATION

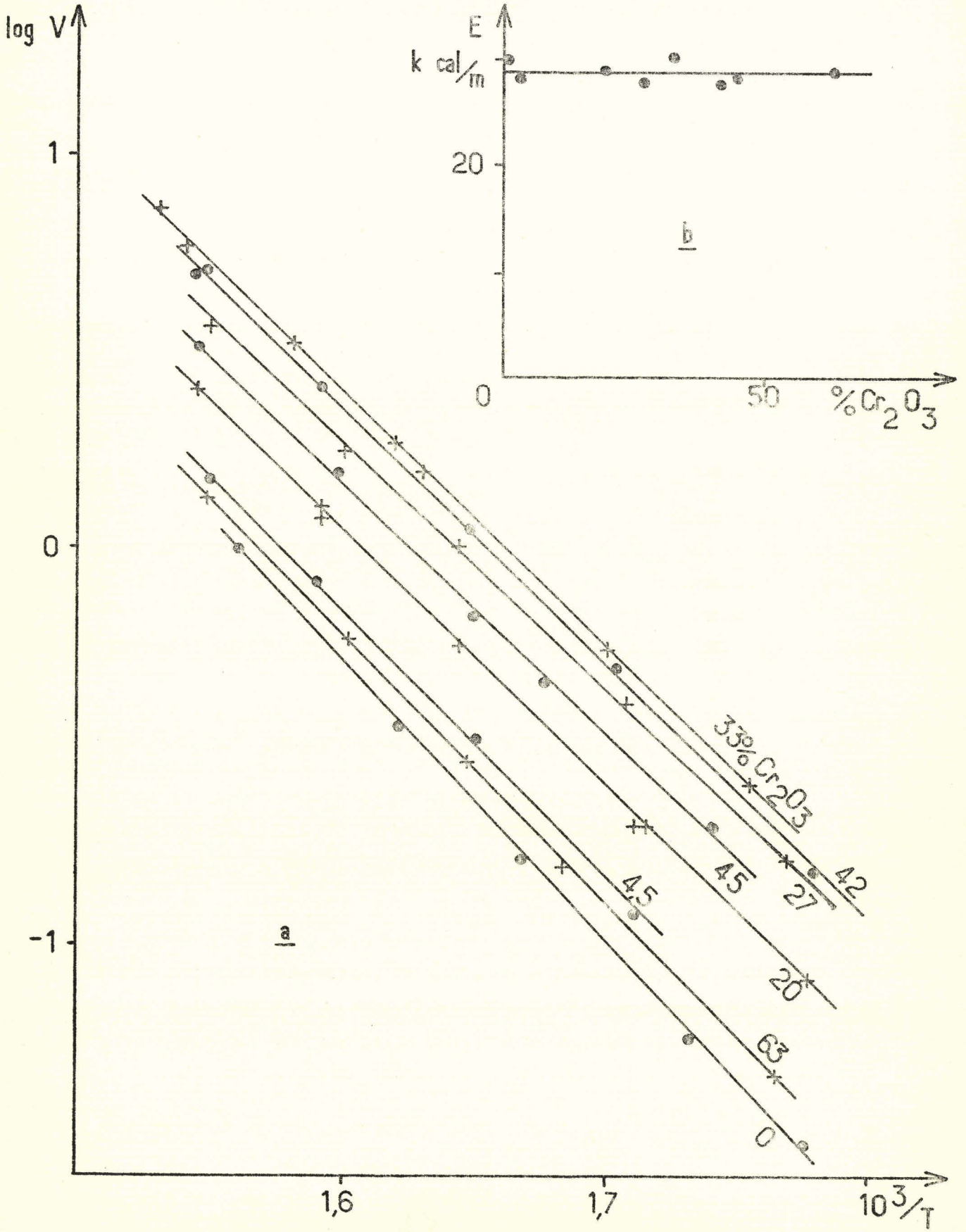
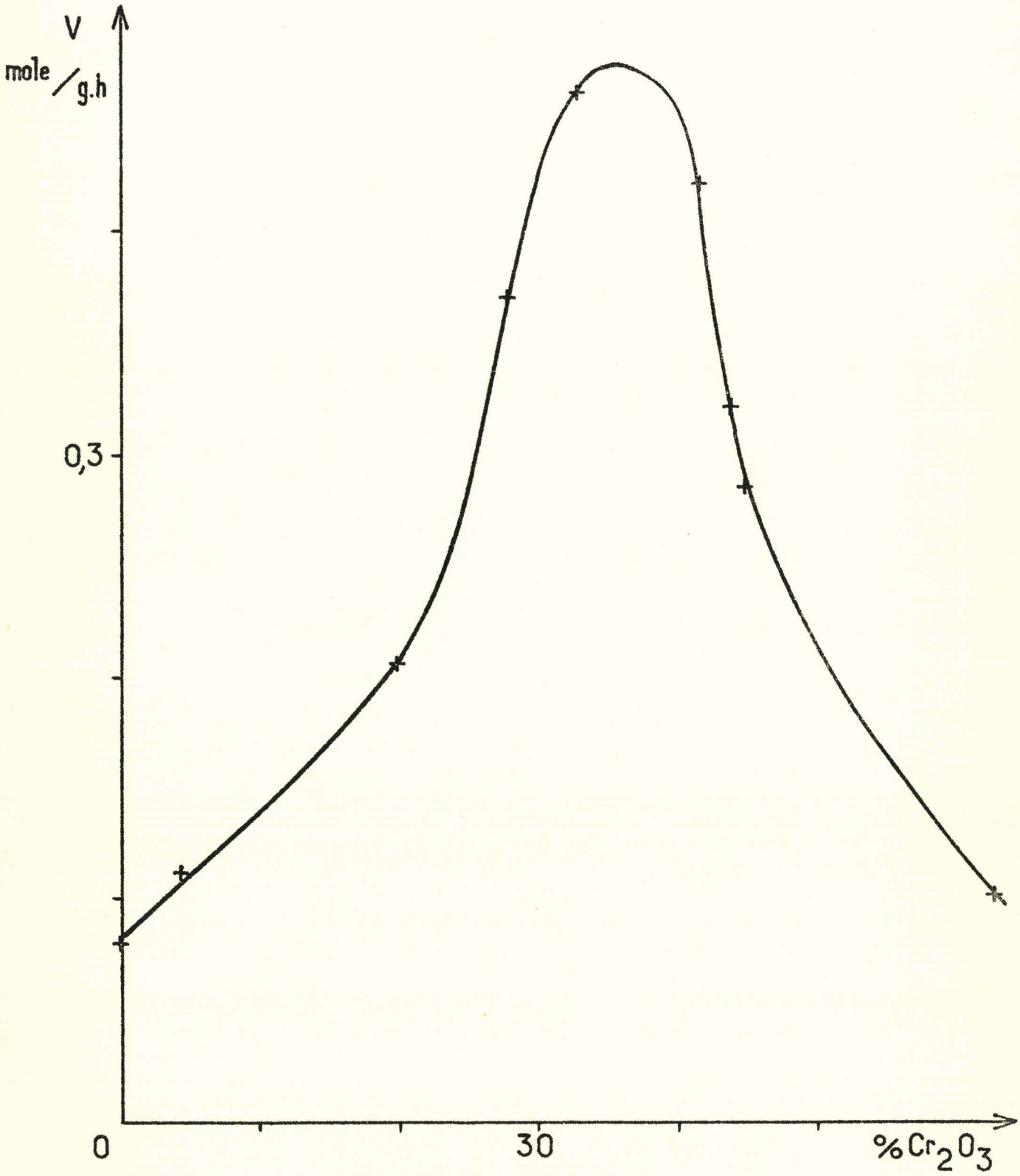


FIG. 12 ACTIVITES SPECIFIQUES

310°C



Nous avons également mesuré les activités spécifiques des chromites extraits des catalyseurs à 20 et 44% d'oxyde de chrome (voir A) ainsi que celle d'un chromite synthétique. Ce dernier a été préparé de la façon suivante : le catalyseur à 63% d'oxyde de chrome diffère peu de la composition du chromite (65,5% en poids de Cr_2O_3).

Nous l'avons porté pendant 24 h à 1000°C, l'excès d'oxyde de zinc a été éliminé par traitement à l'acétate d'ammonium. Le produit ainsi obtenu est vert foncé et bien cristallisé tandis que les chromites extraits des catalyseurs sont violet gris et assez mal cristallisés. Ces chromites étant peu actifs, nous avons fait nos mesures à haute température (380°C). Les résultats sont donnés ci-après, avec, à titre de comparaison, l'activité du catalyseur correspondant dans les mêmes conditions.

Pourcentage en Cr_2O_3 du catalyseur	Activité spécifique du chromite	Activité spécifique du catalyseur
20	0,22 mole/h.g	2,90 mole/h.g
44	0,08 mole/h.g	3,70 mole/h.g
63	0,19 mole/h.g	1,28 mole/h.g

Comme il est difficile d'affirmer que l'oxyde de zinc est complètement éliminé par le traitement à l'acétate d'ammonium, on peut admettre en première approximation que l'activité du chromite est négligeable vis-à-vis de l'activité de la phase oxyde de zinc.

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RÉSULTATS

D'après nos résultats (figure 12), l'activité spécifique maximale pour un catalyseur ZnO - Cr_2O_3 dans la déshydrogénation de l'isopropanol s'obtient entre 35 et 40% en poids de Cr_2O_3.

Ceci est en accord avec les travaux d'Ogino, Oba et Uchida (17) et de Molstad et Dodge (20). Les premiers ont étudié la synthèse et la décomposition du méthanol sur des catalyseurs obtenus par imprégnation de l'oxyde de zinc par l'acide chromique, l'excès de chrome étant éliminé après séchage par un lavage à l'acétone. Les seconds ont utilisé pour la synthèse du méthanol des catalyseurs préparés par coprécipitation des nitrates de zinc et chrome par l'ammoniaque.

Par contre, nous sommes en désaccord avec les publications plus anciennes de Cryder et Frolich (21) et de Huffman et Dodge (9) qui donnent un maximum d'activité pour 20% de Cr_2O_3 dans la synthèse et la décomposition du méthanol (catalyseurs préparés par coprécipitation des nitrates par l'ammoniaque).

Nous sommes également en désaccord avec Garner, Dowden et G. de la Banda (7) qui obtiennent un maximum vers 50% de Cr_2O_3 pour la déshydrogénation de l'isopropanol, mais il convient de noter l'absence de mesures entre 25 et 50% de Cr_2O_3, chez eux.

Il n'y a pas de relation simple entre l'activité spécifique et l'aire spécifique des catalyseurs. Ceci est visible sur la figure 13 où l'on a représenté la vitesse de réaction rapportée au m^2 de surface (à 310°C) en fonction de la teneur en oxyde de chrome.

Garcia de la Banda (16) obtient une courbe de même allure pour la déshy-

FIG. 13 ACTIVITE PAR M^2 DE CATALYSEUR

310° C

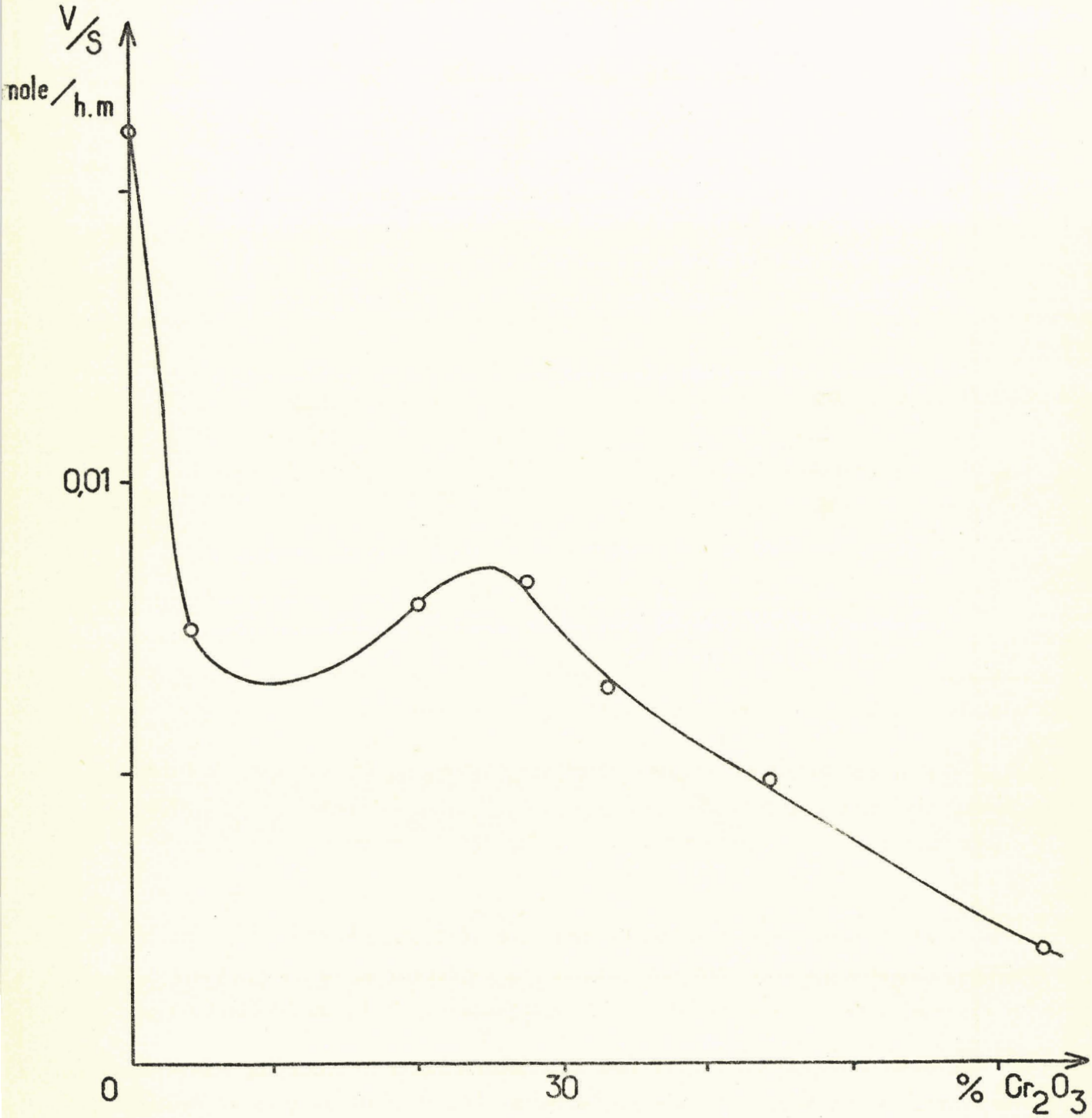
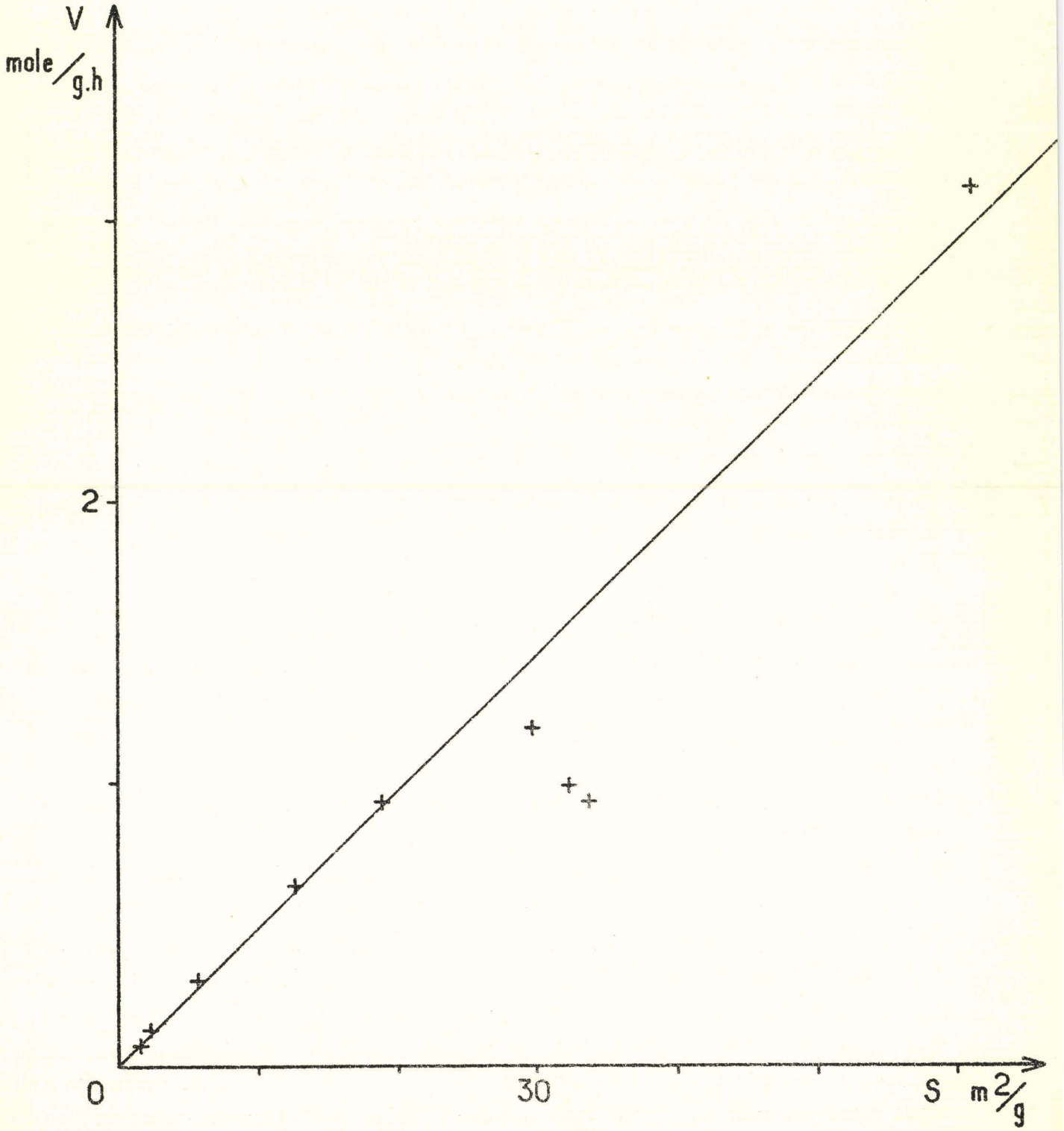


FIG. 14 AIRES ET ACTIVITES SPECIFIQUES DU ZnO

310°C



drogénation de l'isopropanol (sans gaz inerte) sur des catalyseurs préparés comme les nôtres par coprécipitation des nitrates par l'ammoniaque puis pastillés. Des mesures d'Ogino, Oba et Uchida (17) on déduit le même fait : l'activité par m^2 diminue lorsqu'on introduit de l'oxyde de chrome dans l'oxyde de zinc. L'hétérogénéité du catalyseur (oxyde de zinc : phase active, chromite de zinc : phase inactive) explique la non-proportionnalité de l'activité à la surface. Cependant, il faut remarquer que l'inactivité du chromite n'est pas universellement admise. Par exemple, Ogino, Oba et Uchida (17), qui préparent leurs catalyseurs en imprégnant l'oxyde de zinc par l'acide chromique, ont extrait de l'un de ces catalyseurs par traitement à l'acide nitrique un chromite, environ trois fois plus actif que l'oxyde de zinc pur pour la décomposition du méthanol. Par contre, Huffman et Dodge (9) qui préparent leurs catalyseurs par coprécipitation des nitrates par l'ammoniaque, obtiennent une décroissance rapide de l'activité dans la décomposition du méthanol quand la teneur en Cr_2O_3 dépasse 60% en poids; or, nous savons que pour de telles teneurs le catalyseur se compose essentiellement de chromite (63% Cr_2O_3). Ceci montre que le chromite est inactif. En faveur de ce dernier point de vue, on peut également citer le fait que le chromite n'intervient pas dans la chimisorption du gaz carbonique par les catalyseurs oxyde de zinc - oxyde de chrome (18). Si l'on admet que le chromite de zinc est inactif, il est facile d'expliquer nos résultats concernant les activités spécifiques et les énergies d'activation.

On sait d'après Wicke (19) que la décomposition catalytique des alcools sur l'oxyde de zinc a lieu sur des surfaces cristallographiques régulières et non sur des défauts accidentels du réseau ou d'autres irrégularités. L'activité doit donc être proportionnelle à la surface des cristallites. Pour chaque catalyseur, nous avons calculé l'activité à 310°C et la surface géométrique d'un gramme d'oxyde de zinc non combiné (l'activité spécifique de l'oxyde de zinc dans un catalyseur est le quotient de l'activité spécifique de ce catalyseur par sa teneur en oxyde de zinc non lié; l'aire spécifique est déduite des mesures au microscope électronique; il s'agit d'une aire géométrique approximativement égale au tiers de l'aire B.E.T. - cf chapitre II - A). Nous avons représenté (figure 14) l'activité spécifique de l'oxyde de zinc en fonction de son aire spécifique. La proportionnalité est bien vérifiée pour les faibles teneurs en oxyde de chrome. Les écarts observés pour les teneurs supérieures à 40% ne sont pas dûs à des erreurs sur l'estimation des surfaces : la concordance entre les résultats du microscope électronique et ceux du B.E.T. a été

vérifiée pour les catalyseurs à 0 et 44% de Cr_2O_3. Peut-être pourrait-on expliquer ces écarts par des différences d'activité des faces cristallographiques ? En effet, le rapport des surfaces géométriques des faces (00.1) et (10.0) varie de 1 à 160 lorsque le pourcentage de Cr_2O_3 passe de 0 à 63. L'action de l'oxyde de chrome ou plus exactement du chromite de zinc dans les catalyseurs ZnO - Cr_2O_3 se traduit par une augmentation de l'aire spécifique de l'oxyde de zinc d'autant plus forte que le chromite est présent en plus grande quantité. (L'existence d'un maximum d'activité pour ces catalyseurs s'explique par la diminution de la teneur en oxyde de zinc non lié lorsqu'on augmente la proportion de chromite). Autrement dit, l'oxyde de chrome est un promoteur textural de l'oxyde de zinc. L'influence de l'oxyde de chrome sur la dimension des cristallites d'oxyde de zinc avait déjà été signalée par Natta (11), mais l'on pouvait se demander si l'oxyde de chrome ne jouait pas également le rôle de promoteur structural (activité de Cr_2O_3, Cr_2O_4Zn et des solutions solides de Cr_2O_3 dans Zn O).

Ce rôle semble inexistant pour les catalyseurs que nous avons étudiés :

- nos catalyseurs ne contiennent pas d'oxyde de chrome libre

- l'activité du chromite est nulle ou faible, mais certainement inférieure à celle de l'oxyde de zinc

- l'existence de solutions solides n'a pas été mise en évidence; elle ne ressort pas non plus des résultats puisque l'on a proportionnalité de l'activité à la surface de l'oxyde de zinc

- enfin, notre argument majeur est le suivant : l'énergie d'activation ne dépend pas de la composition du catalyseur.

$E = 29,5 \pm 1$ k cal/mole (chapitre II - B)

Ceci confirme le résultat de Natta (11) qui obtient la même énergie d'activation (30 k cal/mole) pour les catalyseurs ZnO et ZnO 89%, Cr_2O_3 11%. Par contre Ogino (17) trouve pour la décomposition du méthanol des énergies d'activation décroissantes de 35 à 31 k cal/mole lorsque la teneur en oxyde de chrome augmente. Les résultats d'Ogino sont donc en complète opposition avec les nôtres (chromite actif, énergie d'activation variable). Cette divergence s'explique peut-être par les différences entre les préparations des catalyseurs:

- différence de méthodes (imprégnation de l'oxyde de zinc par l'acide chromique; coprécipitation des nitrates par l'ammoniaque) et surtout différences dans le traitement thermique : les catalyseurs d'Ogino sont utilisés directement après séchage; ils ne dépassent donc pas 400ºC; les nôtres sont au contraire recuits à 600ºC avant usage et nous savons (11) qu'un tel traitement modifie profondément les catalyseurs ZnO - Cr_2O_3 (passage d'un produit amorphe à un produit cristallisé; formation abondante du spinelle Cr_2O_4Zn).

Relier la conductivité et l'activité des catalyseurs semi-conducteurs est un des problèmes les plus intéressants de la catalyse. Sans chercher à le résoudre, nous allons examiner comment il se présente dans le cas particulier de la déshydrogénation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc et nous verrons que l'étude de l'effet de l'oxygène sur la vitesse de cette réaction présente un intérêt certain.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type N; sa conductibilité est due à l'ionisation des atomes de zinc interstitiels :

$$Zn_i \rightleftharpoons Zn^+ + e^-$$

La déshydrogénation de l'isopropanol procède par une série d'étapes; selon Wolkenstein (22), l'étape déterminante est l'adsorption de l'isopropanol qui nécessite un électron (caractère accepteur de la déshydrogénation); au contraire, selon Hauffe (23), l'étape déterminante est la désorption de l'acétone qui libère un électron (caractère donneur de la déshydrogénation).

Les expérimentateurs ont cherché à relier l'activité soit à la conductivité initiale, soit à la conductivité en cours de réaction, soit aux deux en utilisant comme paramètre la température, la composition du catalyseur (solutions solides diluées d'oxydes de métaux monovalents ou trivalents dans l'oxyde de zinc), ou traitement du catalyseur, ou la composition de l'atmosphère réactionnelle (isopropanol et hydrogène, azote ou oxygène). Les résultats obtenus sont contradictoires, ils ne permettent pas actuellement de choisir entre les mécanismes de Wolkenstein et de Hauffe, ni même, comme le suggère Otwinowska (24), de concilier les deux en admettant que l'adsorption de l'isopropanol et la désorption de l'acétone soient deux étapes déterminantes. On peut considérer comme certains les faits suivants :

- quelle que soit l'atmosphère initiale, l'arrivée d'alcool sur un catalyseur

de type N à température de réaction se traduit par une forte augmentation de la conductivité (25),(26),27).

Notons que la conductivité n'atteint une valeur constante qu'après une dizaine de minutes; ce temps correspond bien à ceux que nous avons observés pour la mise en équilibre du catalyseur au point de vue activité (chapitre I,fig. 5).

- l'effet de l'oxygène sur la conductivité et l'activité de l'oxyde de zinc dans la déshydrogénation de l'isopropanol a été étudié par Myasnikov (27, 28, 29). D'après lui, la conductivité varie comme l'inverse de la racine carrée de la pression partielle d'oxygène (dans l'intervalle 10^{-3} à 1 mm de mercure); l'activité diminue également en présence d'oxygène, tout se passe comme si l'oxygène empoisonnait les centres d'activité catalytique et de conductivité. Le mécanisme proposé par Myasnikov est le suivant :

$$Zn^{+} + e + O_2 \rightleftharpoons Zn^{+}\ O_2^{-}$$

Nos mesures d'activité en présence d'oxygène confirment les résultats de Myasnikov. Ceci est un argument en faveur de l'hypothèse de Wolkenstein. En effet, l'action de l'oxygène se traduit d'une part par une diminution du nombre des électrons du catalyseur, d'autre part par une diminution de la vitesse de réaction; ceci ne peut s'expliquer que par un mécanisme de réaction à caractère accepteur.

C O N C L U S I O N

Après avoir construit un appareil permettant la mesure de l'activité des catalyseurs indépendamment des phénomènes de diffusion en phase gazeuse, nous avons étudié la déshydrogénation de l'isopropanol sur une série de catalyseurs oxyde de zinc - oxyde de chrome.

Il ressort de cette étude que ces catalyseurs comportent deux phases : le chromite de zinc qu'on peut considérer comme un support et l'oxyde de zinc seul responsable de l'activité.

L'existence d'un maximum d'activité en fonction de la composition s'explique par les actions secondaires de la teneur en oxyde de zinc non lié et de l'effet promoteur textural de l'oxyde de chrome. L'énergie d'activation ($E = 29,5$ k cal) est indépendante de la composition du catalyseur.

Par ailleurs, nous avons étudié l'effet de l'oxygène en cours de réaction sur l'activité de l'oxyde de zinc.

Nos résultats confirment ceux de Myasnikov : ceci donne un argument supplémentaire en faveur de la théorie de Wolkenstein (réaction du type accepteur).

B I B L I O G R A P H I E

1	SCHWAB et THEOPHILIDES	J. Phys. Chem. 50,1,427	(1946)
2	BRIDGES et HOUGHTON	J. Am. Chem. Soc. 81,6,1334	(1959)
3	GUERIN	Traité de manipulation et d'analyse des gaz , p. 343	
4	DUPIRE et BOTQUIN	Analytica Chimica Acta, 18, 282	(1958)
5	CATALETTE	Thèse 3ème cycle Université de Lille	(1959)
6	DIMBAT, PORTER et STROSS	Analytica Chem. 28, 3, 290	(1956)
7	GARNER, DOWDEN, DE LA BANDA	Anales de fis y Quîm. Ser B 35	(1953)
8	FREY et HUPPKE	I. and E.C. 25, 54	(1933)
9	HUFFMAN et DODGE	I. and E.C. 21, 1056	(1929)
10	ROHMER et AVRILLON	Bull. Soc. Chem. Fr. 6, 872	(1958)
11	NATTA	Catalysis III	(1955)
12	G. DE LA BANDA	Anal. real. Soc Sp Fis y Quîm. 54, B 85, 114	(1958)
13	BALANDIN	Advances in catalysis X	(1959)
14	OSBORN	Analyst 76, 114	(1951)
15	AGRONOMOV	Vestnik Moskov Univ. 6 nº 2 Sor. Fiz. Mat. Estestven Nauk nº 1 109	(1951)
16	GARNER, DOWDEN, G.DE LA BANDA	Estos Annales, 50 B,35	(1954)
17	OGIN O, OBA, UCHIDA	Bull. Chem. Soc. Japan. 32, 284	(1959)
18	KWAN, KINUYAMA, FUJITA	J. Research Inst. Catalysis Hokkaido Univ. 3, 28	(1953)
19	WICKE	Z. Elektrochom 53, 279	(1949)
20	MOLSTAD, DODGE	I. and E.C. 27, 134	(1935)
21	CRYDER, FROLICH	I. and E.C. 21, 867	(1929)
22	WOLKENSTEIN	Problemy kinetiki i Kataliza U.R.S.S. 8.201	(1955)
23	HAUFFE	Angew Chem. 67 189	(1955)
24	OTWINOWSKA	TRESZCZANOWICZ et CIBOROWSKI IIème Congrès International de Catalyse II 85	(1960)

25	MATVEEV et BORESKOV	Problemy Kinetiki i Katalysa U.R.S.S. 8.165	(1955)
26	BIELANSKI, DEREN, HABER et SLOCZINSKI	IIème Congrès International de Catalyse II 81	(1960)
27	MYASNIKOV et PSHEZHETSKY	Problemy kinetiki i Katalysa U.R.S.S. 8.175	(1955)
28	MYASNIKOV	Izvest - Akad - Nauk SSSR Ser Fiz 21 - 192	(1957)
29	MYASNIKOV	Zhur. Fiz. Khim. 31 - 2005	(1957)

TABLE DES MATIÈRES

pages

Introduction 17

CHAPITRE I : L'APPAREIL ET LES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT

A/ Description de l'appareil 18

B/ Conditions de fonctionnement 23

CHAPITRE II : APPLICATION A L'ÉTUDE DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE ZINC DANS LA DÉSHYDROGÉNATION DE L'ISOPROPANOL

A/ Description des catalyseurs 25

B/ Activité des catalyseurs 28

Ordre de réaction 29

Effet de l'oxygène 31

Energies d'activation 32

Activités spécifiques 32

CHAPITRE III : DISCUSSION DES RÉSULTATS 34

CONCLUSION 39

BIBLIOGRAPHIE 41

BIBLIOTHÈQUE UNIVERSITAIRE LILLE

TITRE DE LA THESE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR
DE 3ème CYCLE (CHIMIE DE LA HOUILLE)

MICRO - REACTEUR CATALYTIQUE DIFFERENTIEL

Vu et approuvé
Lille, le 20 avril 1961
Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille

H. Lefebvre

Vu et permis d'imprimer
Lille, le 4 mai 1961
Le Recteur de l'Académie de Lille

G. Debeyre

BIBLIOTHEQUE
LILLE
UNIVERSITAIRE