

N° d'ordre 44

THÈSES

Présentées à

La Faculté des Sciences de l'Université de Lille

Pour obtenir le titre

D'INGÉNIEUR DOCTEUR

par

MARCEL OSTYN

Ingénieur E. N. S. C. L., Licencié ès-Sciences

1^{ère} Thèse :

ETUDE D'ADSORPTION SUR CATALYSEURS MÉTALLIQUES SUPPORTÉS A L'AIDE D'UNE THERMOBALANCE

2^{ème} Thèse :

Propositions données par la Faculté

Soutenues à Lille le 5 Janvier 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. J.-E. GERMAIN, *Président*

MARION

MAUREL

} *Examineurs*

A Monsieur J.E.GERMAIN, Professeur
à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu
diriger ce travail avec une bienveillante
attention.

Témoignage de gratitude et de profond
respect.

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de Lille.

Avant d'en commencer l'exposé, qu'il nous soit permis d'exprimer notre gratitude à Monsieur le Professeur Marion et à Monsieur R.Maurel pour l'obligeance avec laquelle ils ont bien voulu examiner ce travail.

Nous tenons également à remercier nos camarades de laboratoire de leurs témoignages de sympathie et en particulier Monsieur J.P. Beaufils pour ses conseils éclairés qu'il nous a prodigués au cours de ce travail.

Nous ne saurions oublier de remercier le Centre National de la Recherche Scientifique de l'appui matériel qui nous a permis d'effectuer ce travail.

	Pages
- INTRODUCTION.....	1
- CHAPITRE I.	
Détermination pondérale de l'aire totale d'un catalyseur.....	3
I. - Description du montage.....	4
II.- Méthode de mesure.....	8
III.- Essais comparatifs du montage volumétrique et pondéral.....	15
IV. - Essais comparatifs de l'emploi d'azote ou d'argon.....	16
V. - Essais comparatifs des méthodes de calcul.....	17
VI.- Conclusion.....	20
- CHAPITRE II.	
Essais de détermination de l'aire active métallique d'un catalyseur métallique supporté.....	23
I . - Introduction.....	
II. - Cas d'un catalyseur au nickel supporté par alumine.	
1) Préparation des catalyseurs.	26
2) Méthode de mesure.....	31
3) Résultats.....	34
III. - Cas d'un catalyseur Platine supporté par alumine.	
1) Préparation du catalyseur...	41
2) Adsorption d'oxyde de car- bone.....	42
3) Adsorption d'hydrogène.....	44
4) Conclusion.....	45
- CHAPITRE III.	
Etude des catalyseurs Platine-Alumine Aire totale - Aire active métallique - Activité.	
I . - Conditions opératoires.....	49

II . - Résultats sur Pt-Alumine a (non calciné).....	55
III. - Résultats sur Pt-Alumine a calciné.....	63
- CHAPITRE IV.	
Etude de la porosité du Pt-Alumine	65
1) Mode opératoire.....	70
2) Résultats	
- Influence de la teneur en Pt.....	70
- Influence d'une calci- nation.....	73
- Conclusion.....	76
V . - CONCLUSION.....	79
Bibliographie.....	81

INTRODUCTION

Les métaux supportés ayant des propriétés catalytiques très sensibles aux traitements subis lors de leurs préparations, il est pratiquement impossible d'obtenir deux catalyseurs, identiques avec le même mode opératoire ; la comparaison des activités relatives à différentes préparations n'a donc un sens que s'il est possible de les rapporter à une même grandeur caractéristique du pouvoir catalytique. (1).

Boreskov et Karnaukhov (2) montrent que dans la réaction d'oxydation de l'anhydride sulfureux le platine supporté sur silice a une activité proportionnelle à son aire métallique mesurée par chimisorption d'hydrogène ; de même Hughes, Houston et Sieg (3) trouvent que le taux d'aromatisation du méthylcyclopentane sur platine-alumine est proportionnel au volume d'oxyde de carbone chimisorbé par gramme de catalyseur quand l'aire métallique est faible. Enfin une étude de la désalkylation du cumène sur un catalyseur de cracking silice-alumine montre que l'activité est proportionnelle à l'aire totale. (4).

Il semble donc que l'aire de la phase active soit une bonne référence pour les mesures d'activité. En conséquence, nous avons voulu faire le rapprochement activité-surface active dans le cas du platine supporté par l'alumine du fait que nous disposons déjà de la méthode de mesure

d'activité mise au point par R. Maurel. Celle-ci est basée sur la déshydrogénation du triméthyl-1-1-3 cyclohexane (5). Nous avons donc mis au point une mesure de l'aire active métallique du platine-alumine. Pitkethly et Goble (6) trouvent que le benzène se fixe sur le platine-alumine suivant deux types d'adsorption distincts:

- a) l'un rapide, réversible ayant lieu sur l'alumine.
- b) l'autre irréversible, indépendant de la température et proportionnel à la concentration en platine.

Ce dernier semble bien caractériser la monocouche de chimisorption sur le métal et par suite permettre d'évaluer l'aire active du platine. Par analogie nous avons essayé de déterminer l'adsorption irréversible de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sur des catalyseurs ayant des teneurs en platine comprises entre 2 et 7 % en poids.

Enfin nous avons complété cette étude par des mesures d'aire totale et de porosité pour voir l'influence de la teneur en platine et l'effet d'une calcination sur l'activité avec plus de détails.

Toutes les mesures de surface étant faites à l'aide d'une thermobalance enregistreuse, nous avons d'abord mis au point une technique pondérale de mesure d'adsorption que nous avons ensuite appliquée aux mesures d'aire totale, de porosité et d'aire métallique.

C H A P I T R E I

DETERMINATION PONDERALE DE L'AIRES TOTALE

D'UN CATALYSEUR

Jusqu'ici la détermination de l'aire totale d'un catalyseur par adsorption physique d'un gaz au voisinage de sa température d'ébullition se faisait par la méthode volumétrique B.E.T. (7). Or différents auteurs ont récemment mis au point des balances automatiques enregistreuses et montré que celles-ci permettent d'envisager, avec profit sur la méthode volumétrique, cette mesure d'adsorption (8), (9), (10), (11), (12), (13).

En effet la thermobalance présente les avantages suivants :

- 1) Elle évite les corrections de volume mort, ce qui donne la possibilité :
 - a) de trapper les vapeurs de mercure, graisse...
 - b) d'utiliser des canalisations de grande section ce qui diminue le temps de dégazage et augmente le vide limite.
 - c) d'utiliser comme adsorbat l'argon ou autre gaz rare au lieu de l'azote ; en effet l'argon ayant une pression de vapeur saturante de 23 cm à -195°C les pressions à mesurer sont comprises entre 2 et 8 cm, ce qui nécessite l'emploi d'une jauge ayant un certain volume mort.

De plus l'azote peut fausser le résultat en se chimisorbant ; ainsi par exemple 50 % environ de la quantité d'azote correspondant à la couche monomoléculaire sont adsorbés chimiquement sur un catalyseur au Nickel à $- 195^{\circ}\text{C}$ (14).

2) Elle permet :

- a) d'enregistrer les différentes étapes de la manipulation : réduction, dégazage, équilibre d'adsorption et de s'assurer ainsi que celles-ci sont bien terminées.
- b) de faire subir au catalyseur une série de traitements sans sortir celui-ci de l'enceinte de la balance d'où une diminution du risque de contamination.
- c) de tracer des cycles d'hystérésis depuis $P/P_0 = 0$ à $P/P_0 = 1$, ce qui est difficilement réalisable avec une seule burette en volumétrie.

La thermobalance présente donc un réel intérêt et la mise au point d'une méthode pondérale a été entreprise.

DESCRIPTION DU MONTAGE

On dispose d'une thermobalance enregistreuse du type Ugine-Eyraud qui a été aménagée de façon à pouvoir effectuer les mesures suivantes :

1) Mesure de la température : (fig 1)

La température au bain d'azote liquide est déterminée au moyen d'un thermomètre à tension de vapeur T_1 (ici à l'argon).

Un thermocouple Chromel-Alumel T_2 prend la température près du catalyseur à l'intérieur du tube laboratoire

2) Mesure de la pression : (fig 2)

On utilise une jauge de MacLeod à faible taux de compression, 10, pour les pressions inférieures à 5 cm et un manomètre à mercure pour les pressions plus grandes.

L'erreur de mesure est l'erreur de lecture soit 0,5 mm ; pour une pression de 2 cm on lit en réalité 20 cm sur la jauge soit :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{0,5 \times 2}{200} = \frac{1}{200}$$

3) Enregistrement du poids :

Un enregistreur Philips à bloc multigamme et un système de décalage de zéro permettent d'opérer avec la sensibilité désirée ; ainsi sur la sensibilité 0 - 2 mV la réponse moyenne obtenue est de 2,6 mV pour 10 mg avec un bruit de fond R de 6,6 μ V. Si on définit la limite de détection Q par le double du bruit de fond on a :

$Q = 2 R = 13,2 \mu$ V soit en poids 0,05 mg.

4) Vide :

Un groupe de pompage comprenant une pompe à palettes P_1 et une pompe à diffusion P_2 chargée d'huile de silicone permettent d'atteindre en dynamique une pression de $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg au bout de 2 heures, mais lorsque le pompage est coupé le vide tombe

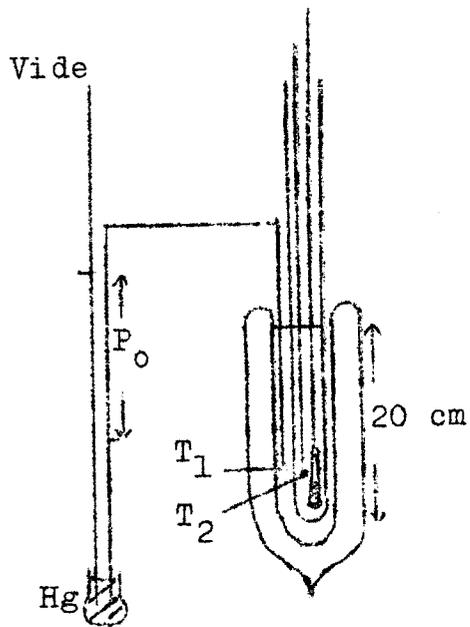


Figure 1

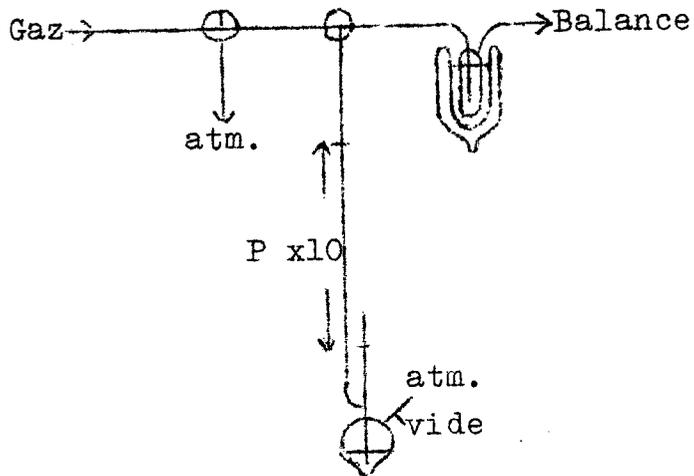
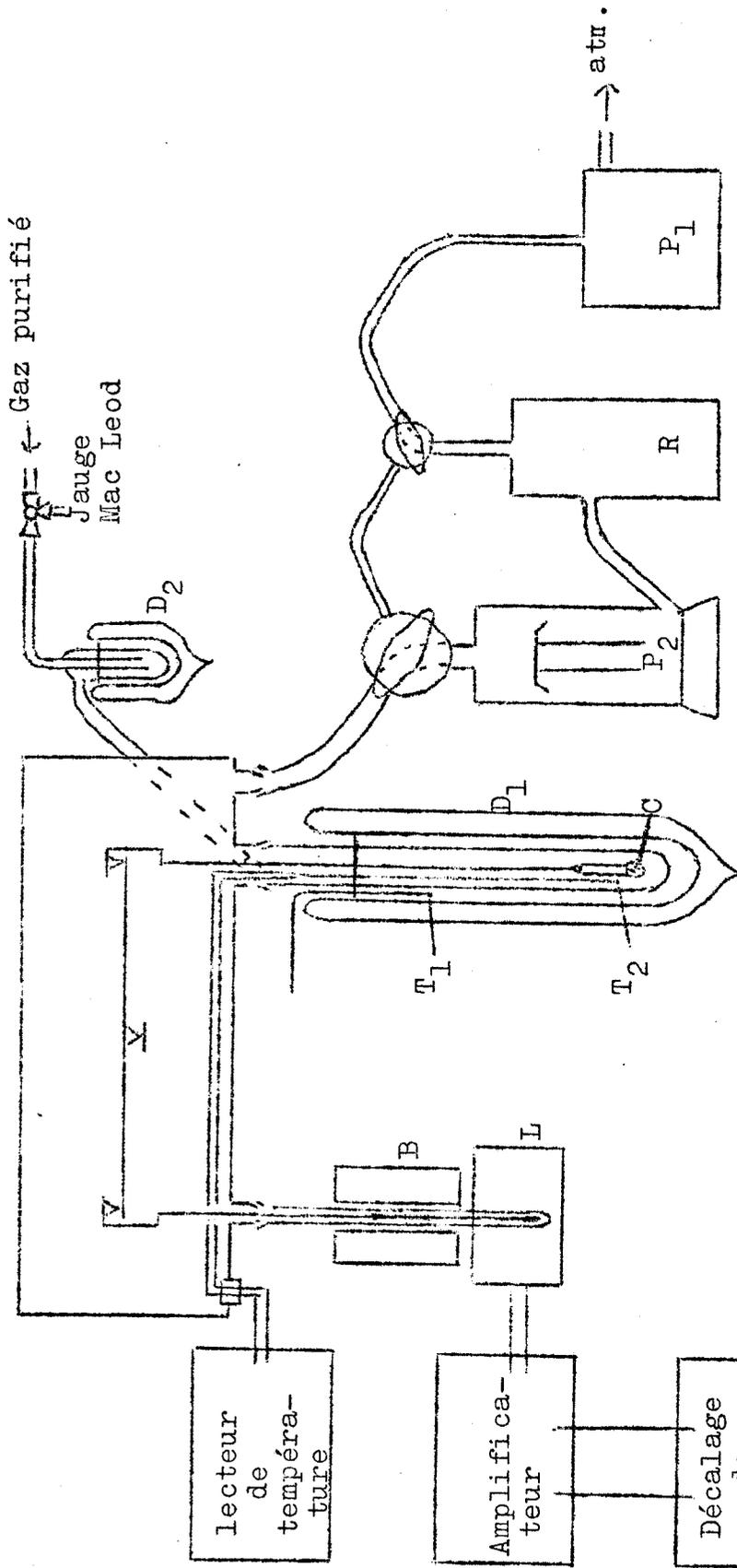


Figure 2

Figure 3



- B : bobine
- C : catalyseur
- D₁ : Dewar rempli d'azote liquide
- L : boîte à lumière
- P₂ : pompe à diffusion
- P₁ : pompe rotative
- R : réservoir
- T₂ : thermocouple
- T₁ : thermomètre à gaz

Schéma général
du montage

aussitôt à 10^{-2} mm Hg et s'y stabilise.

Le montage général est schématisé sur la fig. 3.

- II -

METHODE DE MESURE

Comme on peut le voir sur le schéma (fig.3) les deux côtés de la balance se trouvent dans des conditions très différentes de gradient de température et il faut s'attendre à ce que cette dissymétrie ajoutée à la dissymétrie propre à la balance entraîne une correction de poussée appréciable. De plus les facteurs suivants peuvent gêner la pesée (12).

- a) La poussée d'Archimède variable puisque l'on fait varier la pression lors de la manipulation.
- b) L'adsorption sur les parties mobiles de la balance.
- c) Le courant de convection créé par le gradient de température le long du tube laboratoire, son effet est atténué en plaçant la nacelle près du fond du tube et à 20 cm en dessous du niveau d'azote liquide; de plus le transfert de chaleur est réduit en utilisant un fil de faible section (fil de W de $5/100^e$ mm) pour supporter la nacelle.

1) Courbe de correction de pesée : (fig.4)

La contribution de ces différents facteurs n'étant pas calculable la correction de pesée est évaluée empiriquement à l'aide d'un essai à blanc

effectué dans les mêmes conditions de $\overrightarrow{\text{grad}T}$, de tare que lors de l'essai d'adsorption, l'adsorbant étant remplacé par une substance de surface négligeable. Aussi de façon à ne pas répéter l'essai à chaque mesure des conditions bien définies de poids d'adsorbant, de nacelle, de tare et de $\overrightarrow{\text{grad}T}$ sont fixées pour l'ensemble des mesures B.E.T.

Ces conditions étant établies et des billes de verre remplaçant l'adsorbant

- on fait le vide dans la balance
- on trace la courbe d'étalonnage de l'appareil à l'aide des surcharges de poids connu.
- on introduit le gaz par tops successifs pour avoir la courbe représentative de la variation du poids, soit le terme correctif C, en fonction de la pression P. La courbe empirique obtenue $C = f(P)$ est une droite passant par l'origine dont la pente est proportionnelle à la masse moléculaire du gaz utilisé ; ainsi les pentes P_{N_2} , P_A des droites relatives à l'argon et l'azote suivent la relation.

$$\frac{P_{N_2}}{P_A} = \frac{28}{40}$$

On remarque qu'il est plus intéressant d'utiliser l'argon que l'azote car, à P/P_0 équivalents, la masse de gaz adsorbée est plus grande et la correction de pesée plus petite.

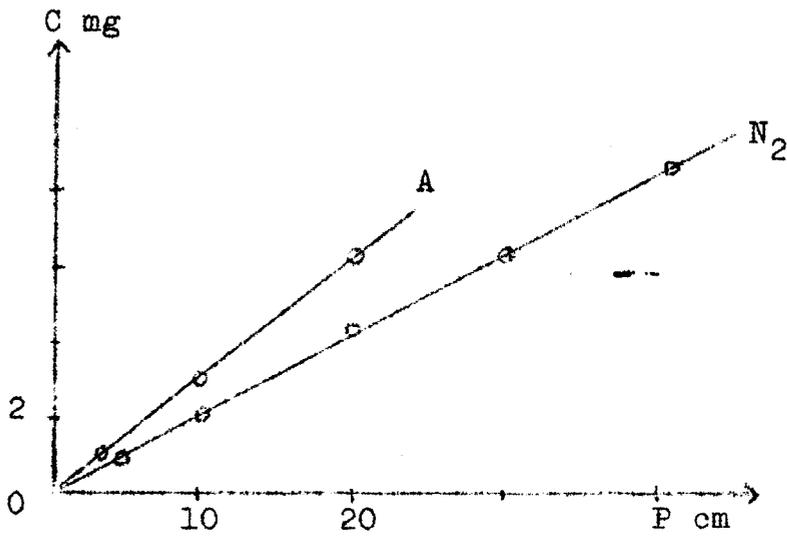


Figure 4

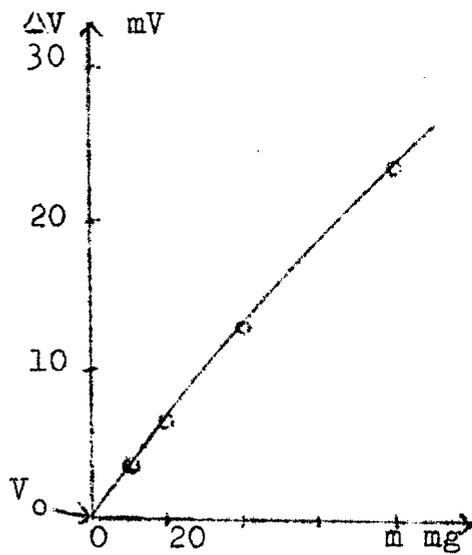


Figure 5

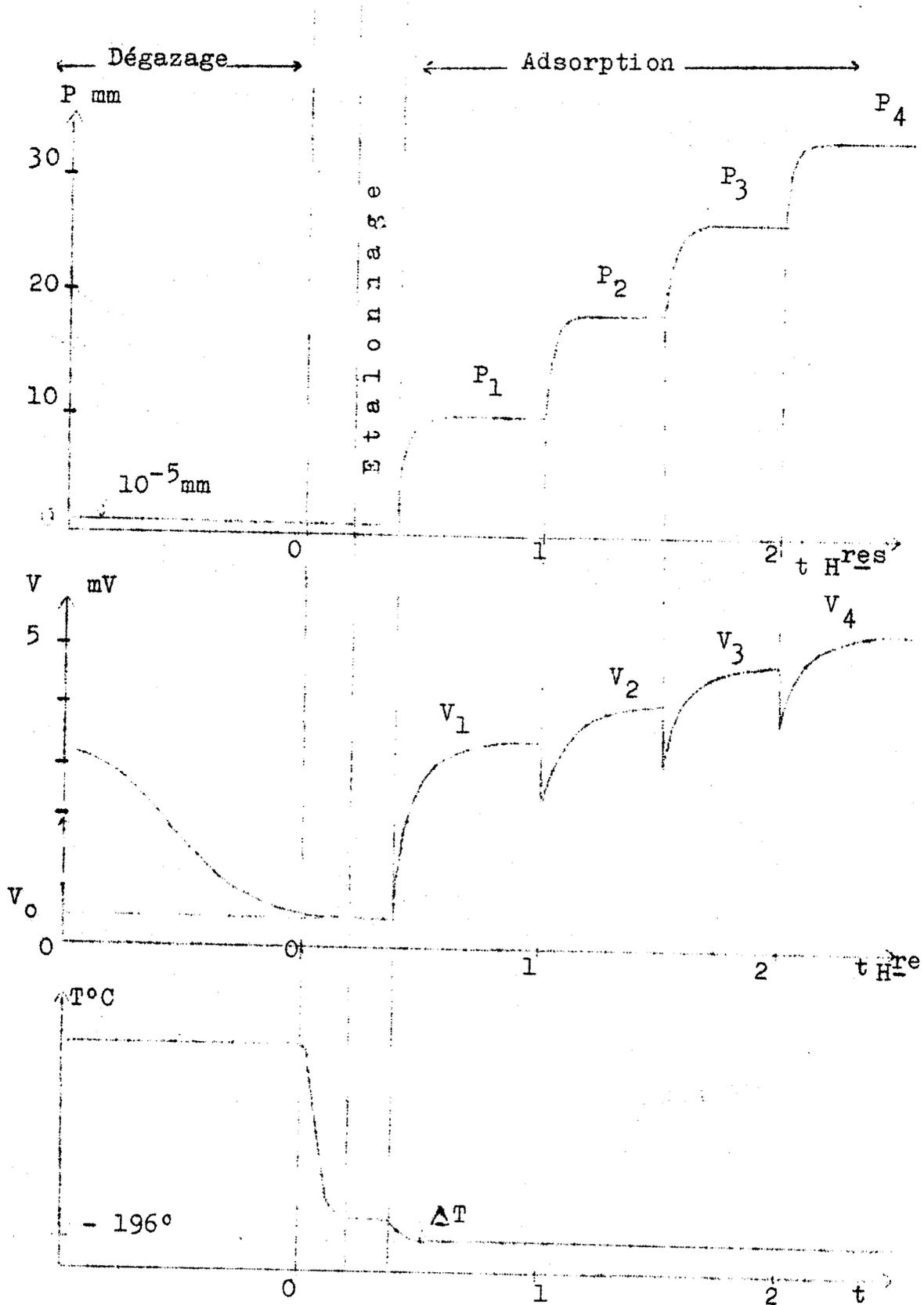


Figure 6

2) Isotherme d'adsorption :

Le processus opératoire suivant a été adopté :

- a) Le catalyseur est dégazé à une température définie par sa nature sous une pression inférieure à $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg pendant le temps nécessaire pour obtenir un poids constant soit un palier sur la courbe d'enregistrement ; puis sans interrompre le pompage on plonge le tube opératoire dans un Dewar rempli d'azote liquide et on attend l'équilibre de température ; alors on trace la courbe d'étalonnage de la balance au moyen des surcharges de poids connu ; celle-ci est parabolique soit, avec les axes de coordonnées choisis, de la forme

$$m = k \Delta V (\Delta V + k') \quad \text{ou} \quad \begin{cases} k, k' = \text{ctes} \\ \Delta V = V - V_0 \end{cases} \quad (\text{fig.5})$$

Remarque :

C'est par le jeu des surcharges et du décalage de zéro qu'il est possible de se placer dans la partie intéressante de la courbe.

- b) Alors on introduit par fuite réglable le gaz jusqu'à la pression P_1 et on attend l'équilibre d'adsorption auquel correspond une tension V_1 sur l'enregistrement ; puis on introduit à nouveau le gaz jusqu'à une pression P_2 et on attend l'équilibre auquel correspond une tension V_2 et ainsi de suite.

La courbe d'enregistrement suivante est ainsi obtenue (fig.6)

Il est à noter que lors de la première introduction de gaz la température baisse de $4,5^\circ\text{C}$; ceci est dû à la différence de conductibilité thermique entre la soudure du thermocouple et le bain d'azote liquide

lorsque la pression varie de 5.10^{-6} mm à quelques mm de mercure. La température reste ensuite constante et égale à celle du bain à mieux de 0.1°C près (15)

Les masses apparentes adsorbées sont :

$$m_1 = k \Delta V_1 (\Delta V_1 + k')$$

$$m_2 = k \Delta V_2 (\Delta V_2 + k')$$

Le passage des tensions aux masses se fait à l'aide de la courbe d'étalonnage et les masses réelles m' s'obtiennent en ajoutant aux masses apparentes m , les corrections c correspondantes lues sur la courbe empirique de correction :
 $c = f(P)$.

On a donc :

$$m'_1 = m_1 + c_1$$

$$m'_2 = m_2 + c_2$$

Il en résulte que l'erreur $\Delta m' = \Delta m + \Delta c$;
 Δm et Δc comprennent chacun l'erreur due à la courbe d'étalonnage et celle due à l'adsorption; si on admet que l'erreur absolue de lecture est égale au bruit de fond de la courbe d'enregistrement on a $\Delta m = \Delta c \leq 0.1$ mg soit $\Delta m' \leq 0.2$ mg, ce qui représente en surface :

$$\frac{0.2 \times 6,02 \times 10^{23} \times 16.2}{28 \times 10^3 \times 10^{20}} \approx 0.7 \text{ m}^2 \text{ avec l'azote}$$

et

$$\frac{0.2 \times 6,02 \times 10^{23} \times 15.2}{30.94 \times 10^3 \times 10^{20}} \approx 0.5 \text{ m}^2 \text{ avec l'argon}$$

3) Méthode de calcul :

Le calcul se fait selon la méthode B.E.T. soit d'après l'équation

$$\frac{P/P_0}{m (1 - P/P_0)} = \frac{c - 1}{m_0 c} P/P_0 + \frac{1}{m_0 c}$$

où :

m_0 = masse de gaz correspondant à la couche monomoléculaire

c = constante

P_0 = pression de vapeur saturante du gaz à la température utilisée.

On porte $\frac{P/P_0}{m (1 - P/P_0)}$ en fonction de P/P_0 et on

obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer m_0 et c . Connaissant m_0 et la surface σ occupée par une molécule de gaz adsorbé (soit $16,2 \text{ \AA}^2$ pour l'azote et $15,2 \text{ \AA}^2$ pour l'argon) on a :

$$S \cdot t = \frac{m_0 \times 6.02 \times 10^{23} \times \sigma}{M \times 10^{20}} \text{ en m}^2 \text{ où } M = \text{masse moléculaire du gaz}$$

ESSAIS COMPARATIFS DU MONTAGE VOLUMETRIQUE

ET PONDERAL

Pour s'assurer de la concordance des résultats donnés par la thermobalance avec ceux donnés par la méthode volumétrique (*). des essais ont été faits sur des échantillons d'alumine en poudre et en grain ayant respectivement pour granulométrie AFNOR 20 - 21 et 34 - 36 (soit 80 à 100 μ et 2,00 - 3,15 mm)

Les conditions opératoires sont :

T de dégazage : 400°C

Vide : $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg

temps de dégazage : 4 heures par la méthode volumétrique ce qui correspond à la durée nécessaire pour obtenir un poids constant par la méthode pondérale.

Gaz utilisé : azote

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus.

Tableau 1

Granulométrie	Méthode	Aire Spécifique m^2/g
20 - 21	Vol.	360
20 - 21	Pond.	366
34 - 36	Vol.	320
34 - 36	Pond.	298

(*) La méthode volumétrique est décrite dans la thèse de L. Ponsolle - Lille 1962.

L'accord entre les deux méthodes est donc meilleur que $\frac{20 \times 100}{300} = 7 \%$, ce qui correspond à la précision de la méthode volumétrique.

On remarque que l'aire spécifique diminue quand la dimension de grains augmente (pores aveugles).

- IV -

ESSAIS COMPARATIFS DE L'EMPLOI D'AZOTE OU D'ARGON

Les mesures sont faites à la balance et les calculs de surface suivant la méthode B.E.T.

Tableau 2

Nature	Aire Spécifique m ² /g Al ₂ O ₃	
	Argon	Azote
Al ₂ O ₃ 20 - 21	374	366
Al ₂ O ₃ 34 - 36	350	298
Ni - Al ₂ O ₃	152	140
Pt-Al ₂ O ₃ 2,5% encrassé	220	190
3,5% calciné	144	131
7,0 %	154	129

En admettant respectivement pour surface occupée par une molécule d'azote et d'argon 16,2 et 15,2 Å² on voit d'après le tableau 2 que l'argon donne des aires spécifiques plus grandes que l'azote; ceci est certainement dû à l'incertitude sur la valeur de σ ou à la différence des tensions superficielles de l'argon et de l'azote. Jura et Harkins ont montré d'après un grand nombre d'essais que pour l'azote σ prend trois valeurs principales 14,05 , 15,25 et 16,05 Å². Il se peut que la valeur admise pour l'argon soit aussi incertaine. Il a donc semblé intéressant de faire le calcul de la surface selon la méthode de Jura et Harkins (16) qui permet de se dégager de la valeur de σ .

- V -

ESSAIS COMPARATIFS DES METHODES DE CALCUL

La méthode de Jura et Harkins repose sur l'équation $\log P/P_0 = A - \frac{B}{V^2}$
si :

A, B = constantes

V = volume de gaz adsorbé

si p est la pente de la droite obtenue en portant $\log P/P_0$ en fonction de $\frac{1}{V^2}$ on a $S = k p l/2$ où k est une constante caractéristique du gaz et de la température utilisés (ici $k = 4,06$ pour l'azote à - 195,8°C d'après Jura et Harkins (16) ; la valeur de k pour l'argon n'est pas connue).

B.E.T.

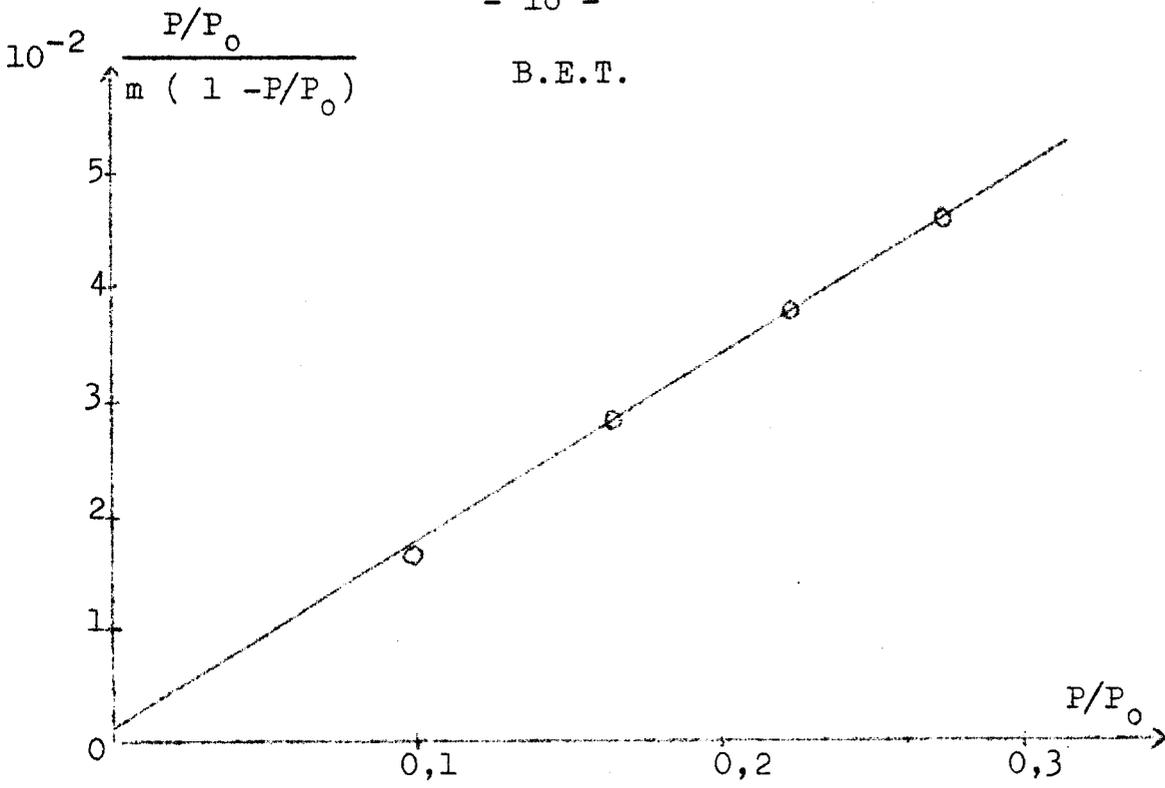


Figure 7

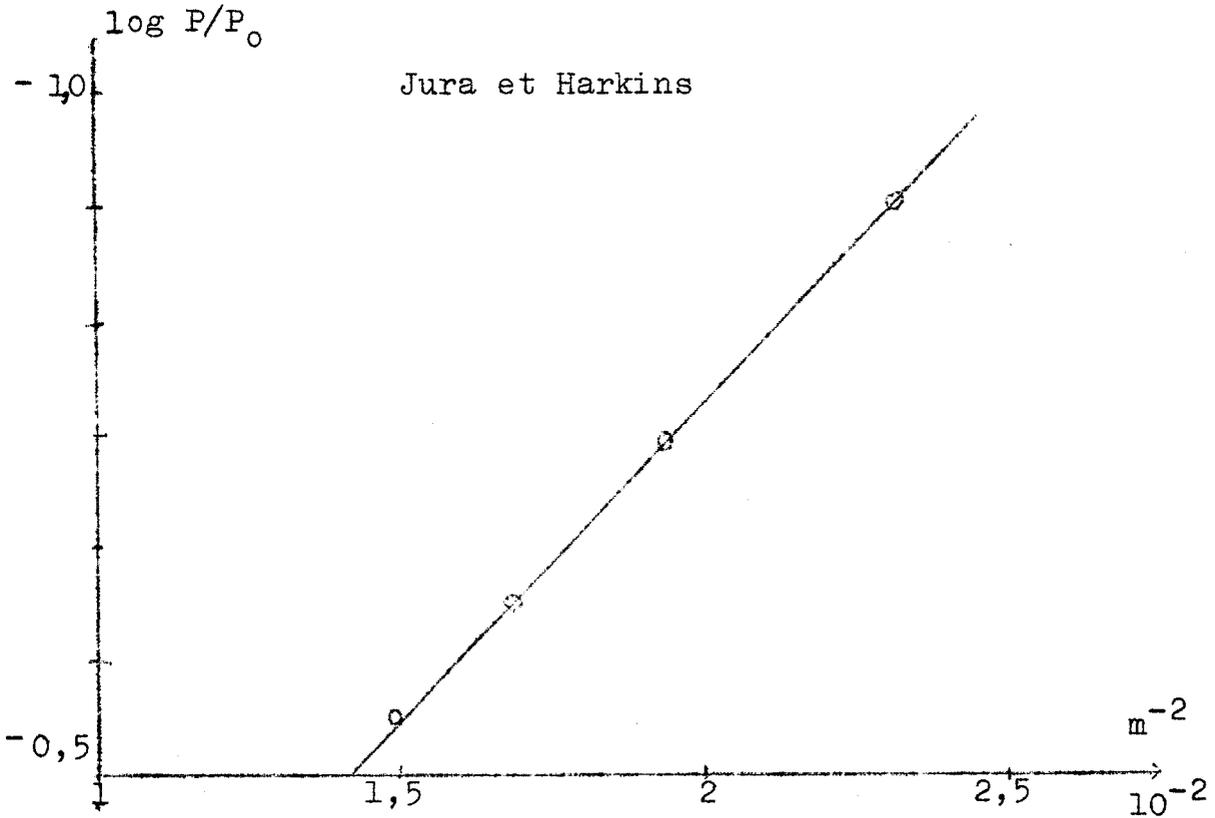


Tableau 3

Prenons l'exemple du Pt-Al₂O₃ à 3,5 %
 Poids de catalyseur = 0,126 g.

P/P ₀	$\frac{P/P_0}{m(1 - P/P_0)}$	Log P/P ₀	m N ₂ en mg.	m ⁻²
0,0995	1,69 x 10 ⁻²	- 1,002	6,56	2,32x10 ⁻²
0,161	2,66 "	- 0,793	7,22	1,92 "
0,224	3,74 "	- 0,650	7,73	1,67 "
0,275	4,62 "	- 0,560	8,23	1,47 "



Les points expérimentaux sont bien alignés dans les deux méthodes mais le tableau 4 montre que les aires spécifiques calculées selon la méthode de Jura et Harkins sont également plus grandes que celles obtenues selon la méthode B.E.T. La valeur de σ serait donc trop petite alors qu'elle est déjà plus forte que la valeur maximum de Jura et Harkins (16,05).

Tableau 4

Nature	Aire Spécifique m ² /g		Rapport
	Al_2O_3	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{B.E.T.}}$	$\frac{\text{Aire J. et H}}{\text{Aire B.E.T.}}$
	B.E.T. : Jura-Harkins:		
Ni- Al_2O_3	140	163	1.16
Pt- Al_2O_3 3,5 %	179	192	1.03
3,5 % cal.	131	164	1.25
5 %	187	236	1.26

On voit donc qu'il faut préciser la méthode de calcul utilisée pour que les valeurs données soient significatives.

- VI -

CONCLUSION

Nous avons pu voir que l'emploi d'une thermobalance enregistreuse pour la mesure de l'aire totale d'un solide permet, par rapport à la méthode volumétrique, d'être :

- 1) Plus précis : on peut mesurer une surface de 10 m² à mieux de 5 % près.
- 2) Plus rapide : car l'enregistrement permet de réduire au maximum les temps morts entre les différentes étapes de la manipulation (entre 2 équilibres d'adsorption par exemple).

- 3) Plus rigoureux : car on peut s'assurer de la perfection de ces différentes étapes.

Enfin la thermobalance permet de mettre au point les conditions opératoires avant l'adsorption, temps et température de dégazage, avec le maximum de facilités.

C H A P I T R E II

ESSAIS DE DETERMINATION DE L'AIRE
ACTIVE METALLIQUE D'UN CATALYSEUR
METALLIQUE SUPPORTE PAR CHIMISORPTION

- I -

INTRODUCTION

Dans le cas des catalyseurs métalliques supportés la détermination de l'aire active métallique nécessite la distinction de l'aire de la phase métal de celle du support. Ici la méthode B.E.T. ne convient plus du fait que le gaz se fixe indifféremment sur toute la surface par adsorption physique. Par contre par chimisorption il est permis d'espérer avoir une adsorption sélective sur les sites actifs du métal ; en effet nous pouvons choisir d'une part un gaz chimisorbé par le métal et inerte vis à vis du support et, d'autre part, un domaine de température ou de pression tel que l'adsorption physique soit négligeable. Dans ces conditions nous pouvons mesurer directement la monocouche de chimisorption sur le métal. Cependant cette mesure n'a de sens que si la masse adsorbée correspond à la saturation de la surface ; elle doit donc être à la fois indépendante de la pression et de la température.

De plus il faut qu'elle soit :

a) Reproductible, ce qui implique une surface catalytique propre c'est à dire parfaitement réduite et dégazée, le critère de propreté étant une adsorption rapide et totale soit une isotherme présentant une cassure nette et un palier bien horizontal.

b) Facilement convertible en surface métallique ; ceci demande la connaissance du mode de liaison du gaz sur le métal et du nombre de sites actifs par unité de surface métallique.

En effet soit :

m = masse en mg de gaz chimisorbé.

M = masse moléculaire du gaz en mg.

σ = nombre de sites actifs par cm^2 .

N = nombre d'Avogadro

n = nombre de sites actifs occupés par une molécule de gaz chimisorbé.

$$\frac{m}{M} \times N \times n = \text{nombre de sites actifs.}$$

La surface active métallique est donc :

$$\frac{m \times N \times n}{M \times \sigma} = \text{en cm}^2$$

La valeur de σ est obtenue par l'expérience ou par le calcul à partir des paramètres cristallins du métal, par exemple, pour le platine (17) on admet que les plans (100) et (110) sont également exposés à la surface et ont respectivement 1,31 et $0,93 \times 10^{15}$ sites/ cm^2 ; le platine a donc en moyenne :

$1,12 \times 10^{15}$ sites/cm², valeur qui donne un bon accord entre les surfaces trouvées par la méthode B.E.T. et par chimisorption d'hydrogène pour du platine en feuille mince.

- La valeur de n dépend du mode de liaison du gaz sur le métal et n'est bien connue que dans la limite où l'adsorption l'est ; ainsi l'hydrogène se chimisorbe sur les métaux de transition, en se dissociant en général en atomes occupant un site chacun soit $n = 2$.

On voit que le terme "Aire active métallique" n'est justifié que si les valeurs de n et σ sont sûres. Or, à notre connaissance, la bibliographie ne donne pas assez de renseignements pour certifier leur exactitude. Il serait donc plus correct de se limiter, dans notre cas, au "Volume de gaz chimisorbé" mais comme le calcul de l'aire métallique revient à multiplier le volume de gaz chimisorbé par un facteur constant, nous exprimerons par la suite les résultats de chimisorption en aires métalliques soit en m².

Choix du gaz

On utilise de préférence un gaz

- de structure simple
- stable pour que la mesure ne soit pas faussée par des produits de décomposition ou de polymérisation.
- facilement purifiable pour ne pas être gêné par l'adsorption des impuretés.

L'oxyde de carbone et l'hydrogène conviennent bien mais la méthode de mesure étant la pesée, nous avons d'abord essayé l'oxyde de carbone de masse moléculaire plus grande.

L'oxyde de carbone provient de la société L'Air Liquide (pureté > 99,99 %). Il passe encore sur gel de silice, anhydride phosphorique et enfin dans une trappe à - 195°C avant d'entrer dans la balance.

- II -

CAS D'UN CATALYSEUR AU NICKEL SUPPORTÉ PAR ALUMINE

1) Préparation des catalyseurs :

Pour faciliter la mise au point de la méthode de mesure et l'interprétation des résultats, un soin particulier a été porté à la préparation du catalyseur pour avoir :

- Une bonne capacité d'adsorption de façon que la précision de mesure soit suffisante.
- Une surface propre.
- Une inertie du support vis à vis de la chimisorption.
- Une homogénéité du dépôt.

Des différentes méthodes de préparation (18) coprécipitation, précipitation d'un sel sur le support, imprégnation - la plus satisfaisante est l'imprégnation de l'alumine par une solution d'un sel de nickel facilement décomposable à basse température en produits volatils et en nickel ou oxyde de nickel.

Le choix du sel de nickel s'est fixé sur le nitrate étant donné sa grande solubilité dans l'eau, - ce qui permet d'avoir des teneurs en Nickel assez fortes - et sa température de décomposition basse (début à 235°). Le formiate est également intéressant du fait qu'il se décompose à 215°C mais sa faible solubilité dans l'eau ne permet pas d'obtenir des teneurs supérieures à 3 % en Ni. L'emploi de l'acétate est gênant car il se décompose en donnant des dépôts carbonés et enfin celui du carbonate est à rejeter étant donné que sa décomposition n'est complète qu'au dessus de 400°C et qu'il donne de l'oxyde.

L'alumine utilisée comme support a une granulométrie AFNOR 20 - 21 (80 - 100 μ) et a été stabilisée en la portant 2 heures à 500°C soit à une température supérieure à toutes celles qu'elle aura à subir par la suite.

a) Mode Opératoire :

On utilise l'appareil schématisé fig.8

1) 50 g d'alumine sont dégazés à $350 - 400^{\circ}\text{C}$ sous un vide de 10^{-1} mm Hg pendant 4 heures.

2) on laisse refroidir jusqu'à la température ambiante.

3) 100 cm^3 de la solution de nitrate de nickel, quantité suffisante pour immerger l'alumine, sont introduits dans le ballon



alors toujours sous vide ; on note une décoloration de la solution et un fort dégagement de chaleur.

4) La solution est agitée 1 heure pour favoriser l'homogénéité.

5) On filtre sur Buchner et le filtrat est recueilli dans un erlen puis dosé.

6) L'alumine imprégnée est séchée à l'étuve à 110 - 130°C pendant 24 heures.

7) Le nitrate est alors décomposé sous un courant d'hydrogène à 250 - 300°C. En effet une analyse thermogravimétrique du nickel-alumine à 3,65 % sous hydrogène montre que : (fig.9).

8) 1) A partir de 145°C il y a perte d'eau

2) A partir de 235°C le nitrate commence à se décomposer.

3) A partir de 370°C l'oxyde de nickel formé commence à se réduire.

Remarques :

- Cette mesure est faite sous un courant d'hydrogène à la pression atmosphérique ; l'hydrogène sort par le fond du tube laboratoire

- Cette courbe ne permet pas une détermination quantitative car il y a juxtaposition des domaines de deshydratation de l'alumine, de décomposition du nitrate et de réduction de l'oxyde.

- Un thermogramme sous vide donne la même température de décomposition (235°C).

8) L'oxyde de nickel est réduit à 370° - 400°C dans un réacteur vertical sous un courant d'hydrogène agitant la poudre comme dans un lit fluidisé.

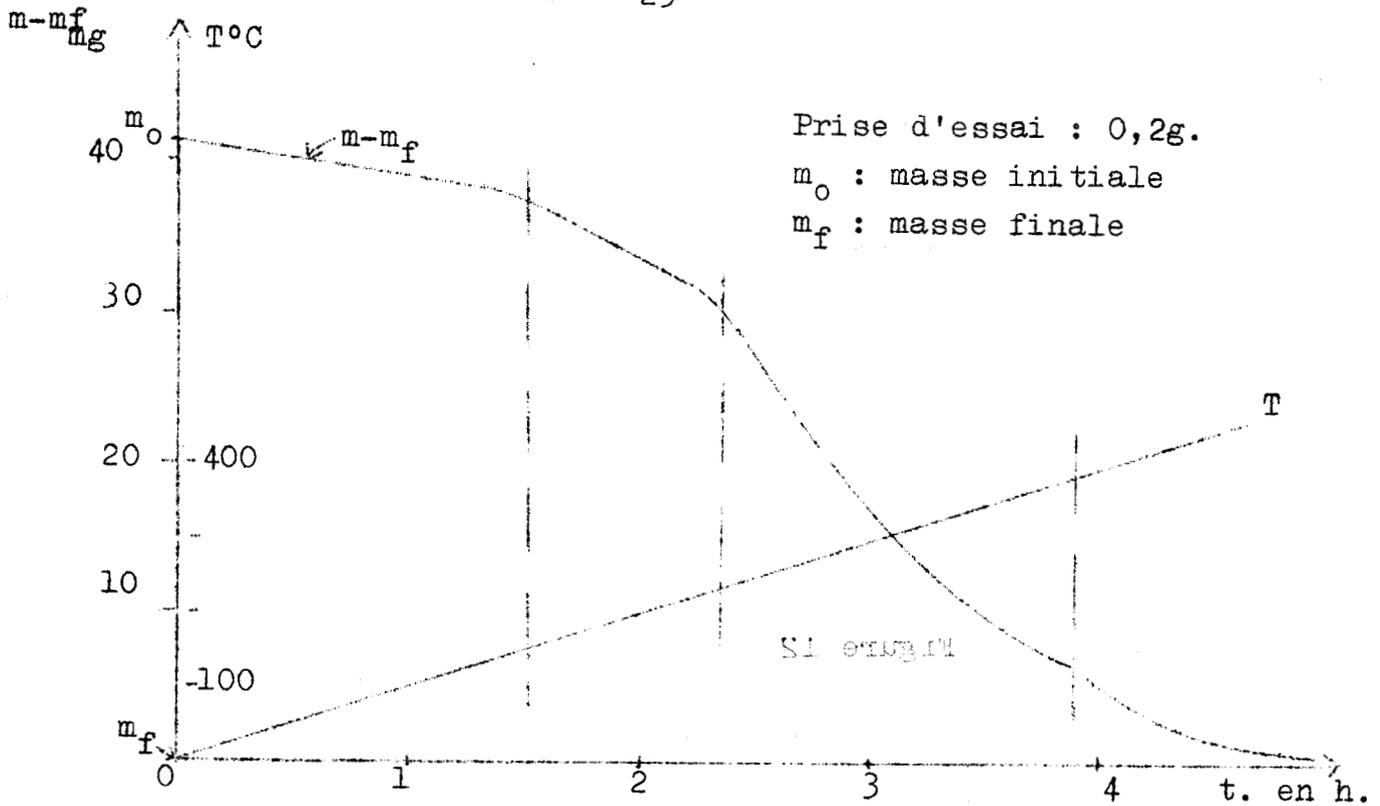


Figure 9

Détermination de la teneur en Nickel :

La teneur en Nickel du catalyseur est déterminée en dosant la solution d'imprégnation et le filtrat suivant la méthode à la diméthylglyoxine (19).

Si : V = volume de la solution d'imprégnation en cm^3

V' = volume du filtrat en cm^3

n = concentration de la solution d'imprégnation en gNi/cm^3

n' = concentration du filtrat

On a $V n - V' n' =$ quantité de nickel fixée sur l'alumine en g.

b) Remarques :

Il résulte des valeurs trouvées lors de ces préparations que :

1) La quantité de Ni fixée par l'alumine est proportionnelle à la concentration de la solution d'imprégnation. (fig.10) (20).

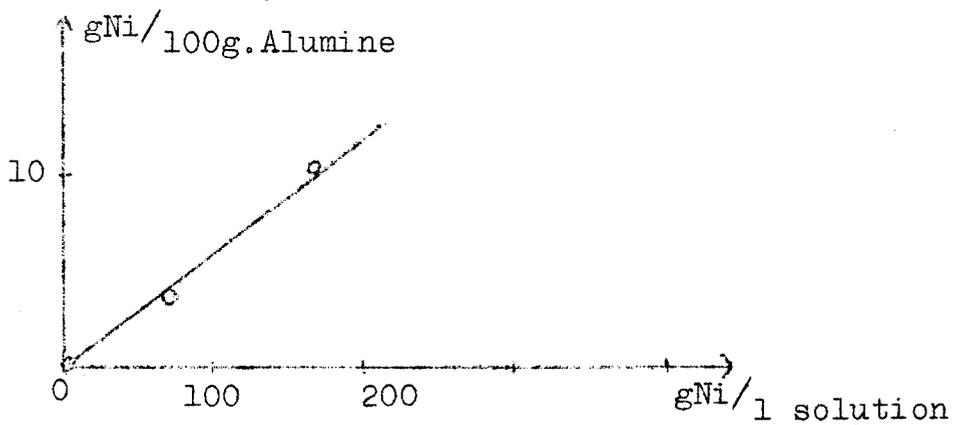


Figure 10

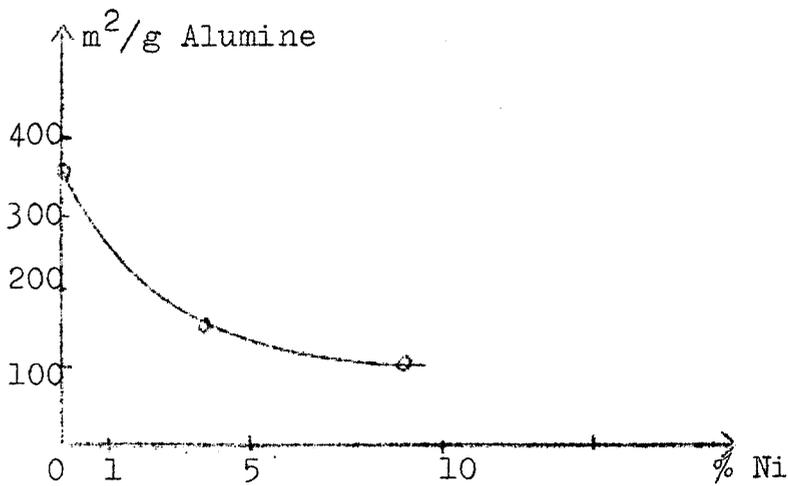
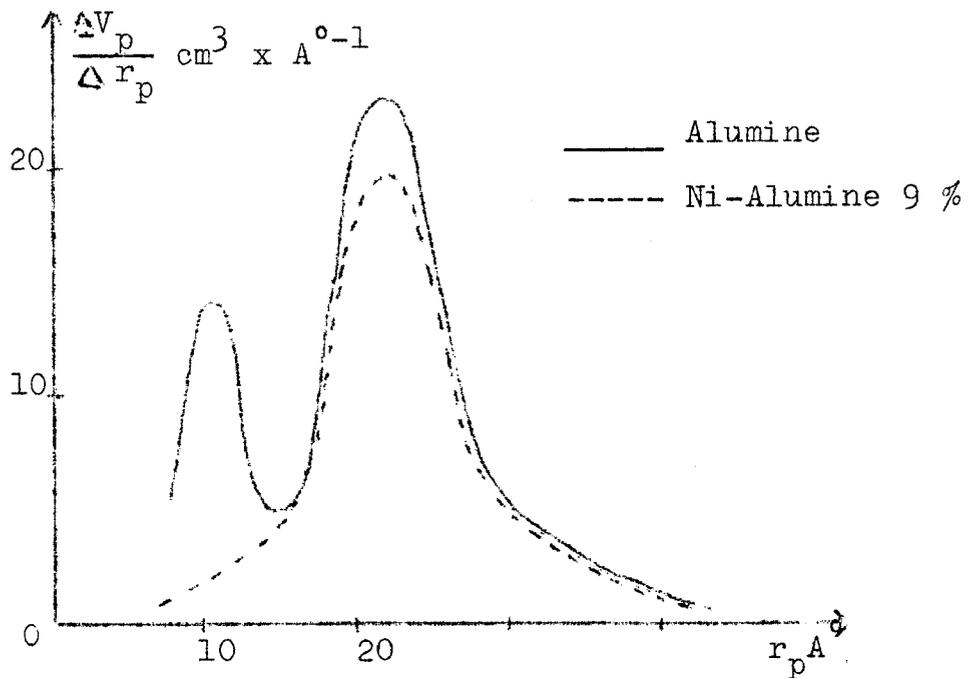


Figure 11



2) L'aire spécifique totale diminue de 360 m² à 116 m² quand la teneur en Ni croît de 0 à 9 % en poids. (fig.11) (21)

Les pourcentages en poids sont calculés suivant l'équation :

$$\% \text{ Ni} = \frac{100 \times \text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

3) Les micropores de l'alumine ayant un rayon moyen de 10 Å disparaissent par imprégnation (fig.12)

Nous avons calculé les courbes de distribution de pores de l'alumine seule et du Ni-Al₂O₃ à 9 % ΔV_p est rapporté au g. d'alumine du catalyseur. (cf chap. 4 § 1).

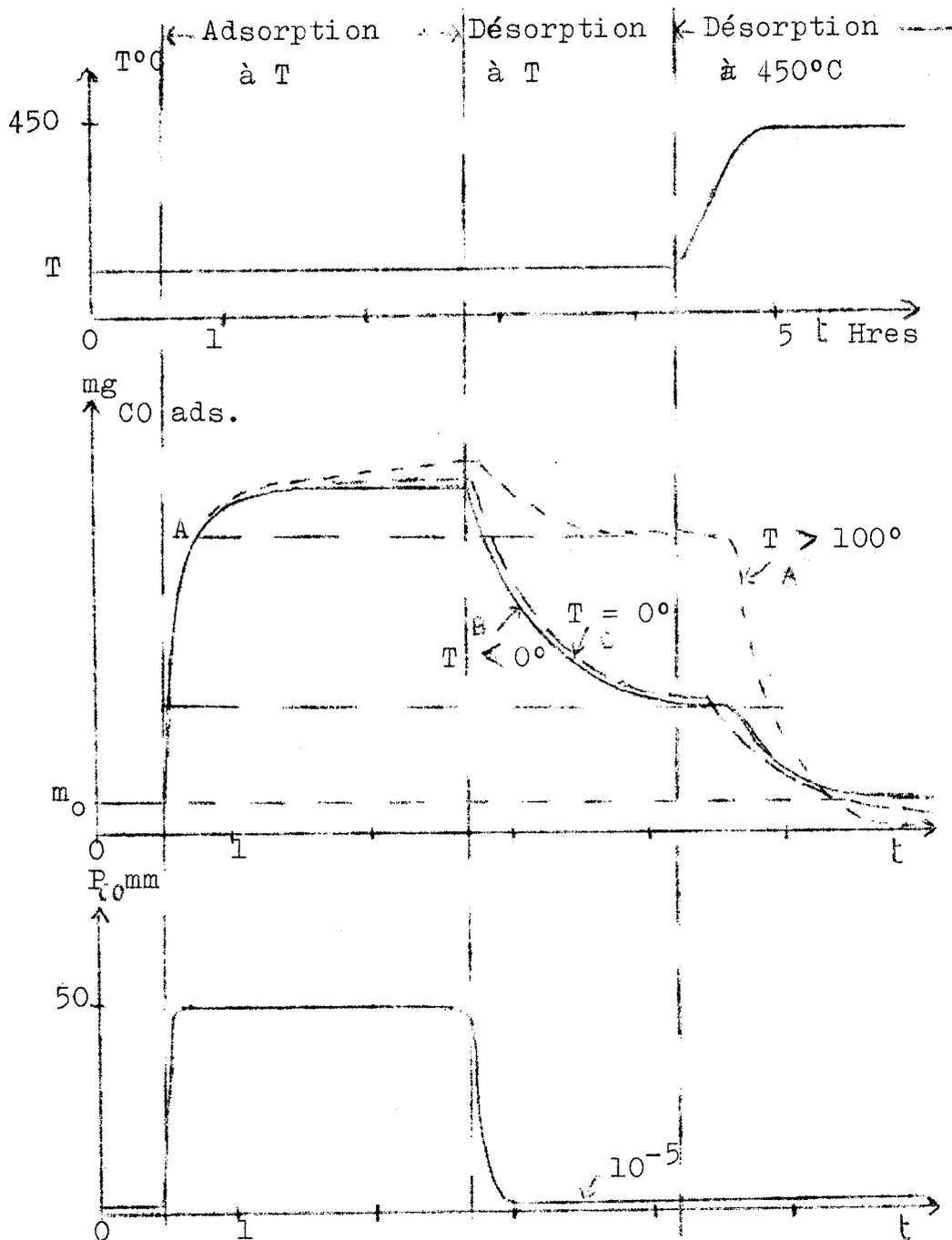
2) Méthode de mesure :

Une étude d'adsorption de l'oxyde de carbone à - 78°C sur le nickel-alumine à 9 % a révélé le processus d'adsorption suivant : (fig.13)

- | | | |
|---------------------------|---|---|
| 1) D'abord une adsorption | } | - rapide |
| | | - correspondant à 80 % environ de la masse maximum de gaz adsorbé |
| 2) Puis une adsorption | } | - lente |
| | | - croissant avec la pression |

3) Alors un pompage sous vide à la même température met en évidence une adsorption irréversible c'est à dire ne se désorbant passons 10⁻⁵ mm Hg à - 78°C. Celle-ci est : - indépendante de la pression de CO lors de l'adsorption.

Figure 13



Ceci est analogue aux résultats trouvés par Zenjiro Oda (22) et Grundry Tompkins (23) sur film de Nickel obtenu par évaporation, donc laisse présumer que l'adsorption a bien lieu sur le nickel ; mais il semble que seule l'adsorption irréversible soit chimique car si on considère l'énergie de la liaison Ni - CO ($Q = 35$ kcal/mole) (24) il est peu probable que le CO chimisorbé se désorbe par dégazage à la même température.

La méthode expérimentale suivante a été utilisée pour mettre en évidence ces deux types d'adsorption:

Le catalyseur préréduit est mis dans la nacelle de la balance et subit alternativement des réductions à 400°C sous une pression d'hydrogène de 20 - 25 cm et des dégazages à 450°C jusqu'à poids constant. Alors après la dernière réduction :

- 1) Le catalyseur est dégazé à 450°C pendant le temps nécessaire à l'obtention d'un poids constant soit 4 à 10 heures.
- 2) Le catalyseur est amené à la température désirée.
- 3) Adsorption du CO sous une pression de CO de 5 cm ; il faut environ 2 heures pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- 4) Dégazage à la même température par pompage sous vide (10^{-5} mm).
- 5) Dégazage à 450°C .

Celle-ci permet donc :

- a) d'évaluer la masse adsorbée irréversiblement soit masse en 4) - masse initiale en 2).
- b) de vérifier que le dégazage est complet à 450°C par la quantité:masse en 5) - masse initiale en 2).

Remarque :

La détermination de la quantité irréversible se fait sans correction de pesée, les conditions opératoires dans la balance étant identiques en 2) et 4). L'erreur absolue de mesure est donc égale à 2 fois le bruit de fond soit : 0,05 mg.

3) Résultats :

A) Influence du support :

Nous avons d'abord étudié l'adsorption du CO sur l'alumine ; celle-ci est dégazée à 450°C jusqu'à poids constant et donne les courbes cinétiques isothermes suivantes (fig.14). La prise d'essai est de 2,49g.

1) A - 196°C l'adsorption sort des limites habituelles et doit correspondre en réalité à une adsorption physique et une condensation capillaire du CO dans les micropores de l'alumine vu sa T.E. = - 196°C. Or le condensat capillaire varie avec la pression et la durée de l'adsorption et se désorbe très lentement sous vide à - 196°C ; la quantité irréversible mesurée n'a donc aucun sens et ne peut servir de terme correctif dans le cas du nickel-alumine.

2) Si $-100 < T < 100^\circ\text{C}$ la quantité adsorbée irréversiblement par l'alumine est faible et pratiquement négligeable comparativement au nickel.

A - 78°C on a 2,46 mg CO/g catalyseur à 9 %
0,09 mg CO/g alumine pure

En admettant que l'alumine adsorbe le CO comme si elle n'était pas recouverte de nickel, on a :

$0,09 \times 0,91 = 0,082$ mg soit $\frac{0,082}{2,46} = 3,5$ % de l'adsorption totale.

3) Si $T > 100^\circ\text{C}$ formation d'un dépôt carboné. On remarque que l'alumine, blanche initialement, devient grise.

B) Résultats sur Ni-Alumine :

Il résulte des mesures effectuées à différentes températures que :

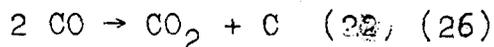
1) Si $T = 0^\circ\text{C}$ (courbe C fig.13)

- l'adsorption irréversible correspond au 1/3 environ de l'adsorption rapide soit de la quantité adsorbée en A.

- La masse du catalyseur est inférieure à la masse initiale m_0 après le dégazage final à 450°C; il y a perte en Ni par formation de nickel carbonyle volatil ; ceci était d'ailleurs prévisible puisqu'une préparation du $Ni(CO)_4$ consiste à faire passer un courant d'oxyde de carbone sur du nickel (supporté à 60°C (25)).

2) Si $T > 100^\circ C$ (courbe A fig; 13)

L'adsorption irréversible est légèrement supérieure à l'adsorption rapide et croît quand la température croît, mais il est alors difficile de savoir à quoi elle se rapporte exactement. En effet le palier de la courbe n'est plus bien défini ; il y a une prise de poids lente si bien que le palier n'est jamais atteint ; ceci est certainement dû à la formation d'un dépôt carboné suivant la réaction :



Cependant il y a globalement diminution du poids de catalyseur après le dégazage à 450°C; il se forme donc simultanément le $Ni(CO)_4$ et le dépôt carboné.

3) Si $T < 0^\circ C$ (courbe B fig. 13).

- L'adsorption irréversible correspond au tiers environ de l'adsorption rapide.
- Les paliers d'adsorption sont nets.
- La masse catalytique revient à son poids initial

Les quantités mesurées sont alors significatives et on constate que la masse de CO irréversible rapportée au gramme de nickel :

a) est reproductible ; on peut donc supposer que les conditions de dégazage et de réduction donnent une surface propre.

mgCO/g.alumine

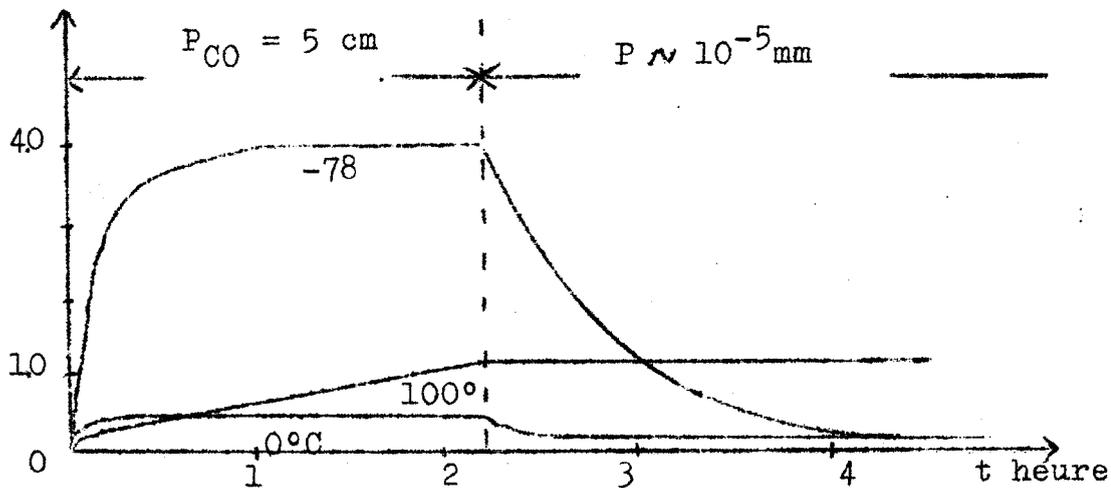


Figure 14

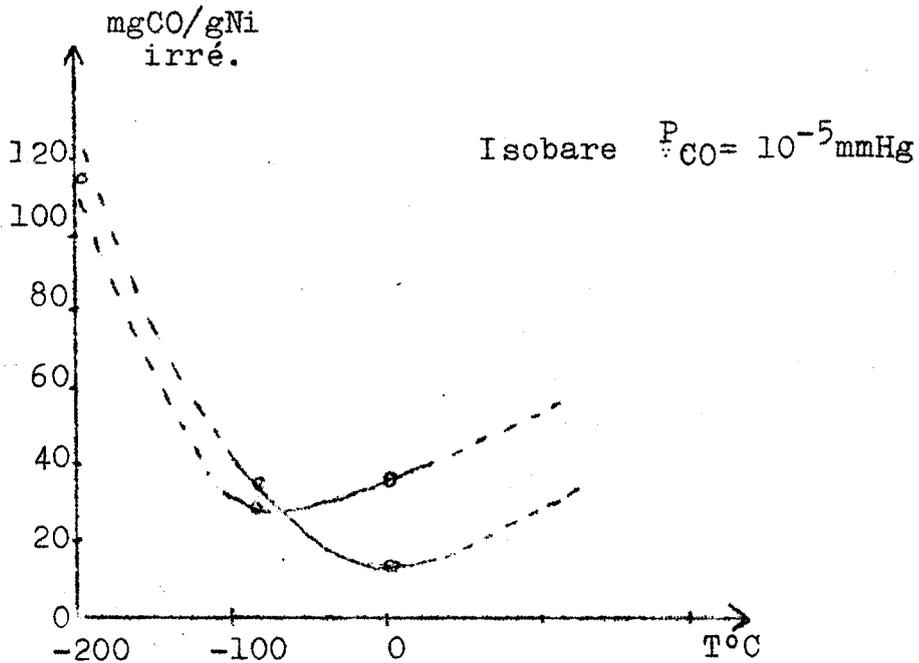


Figure 15

b) n'est pas constante quand la température varie (fig.15).

Tableau 5

	T°C	mg CO irrév.	mg CO/g Ni irrév.
Ni-Al ₂ O ₃ 3,65 %	- 78	7,32	32,3
Prise essai : 6,214 g	0	2,81	12,4
Ni-Al ₂ O ₃ 9 %	-196	3,17	114
Prise essai : 0,308 g	- 78	0,76	27,4
	0	1,00	36,0

Remarque :

Le tracé des isobares se fait à partir des valeurs obtenues lors du tracé des courbes cinétiques isothermes.

c) Essai sur Nickel pulvérulent : (non supporté) (fig.16)

Pour essayer d'expliquer l'étape lente de l'adsorption des essais ont été faits sur du nickel pulvérulent non poreux obtenu par réduction de l'oxyde. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour le nickel alumine.

T réduction finale : 400°C

T dégazage : 450°C

Vide : 10⁻⁵ mm Hg

Adsorption sous P_{CO} = 5 cm

La prise d'essai est de 2,7 g.

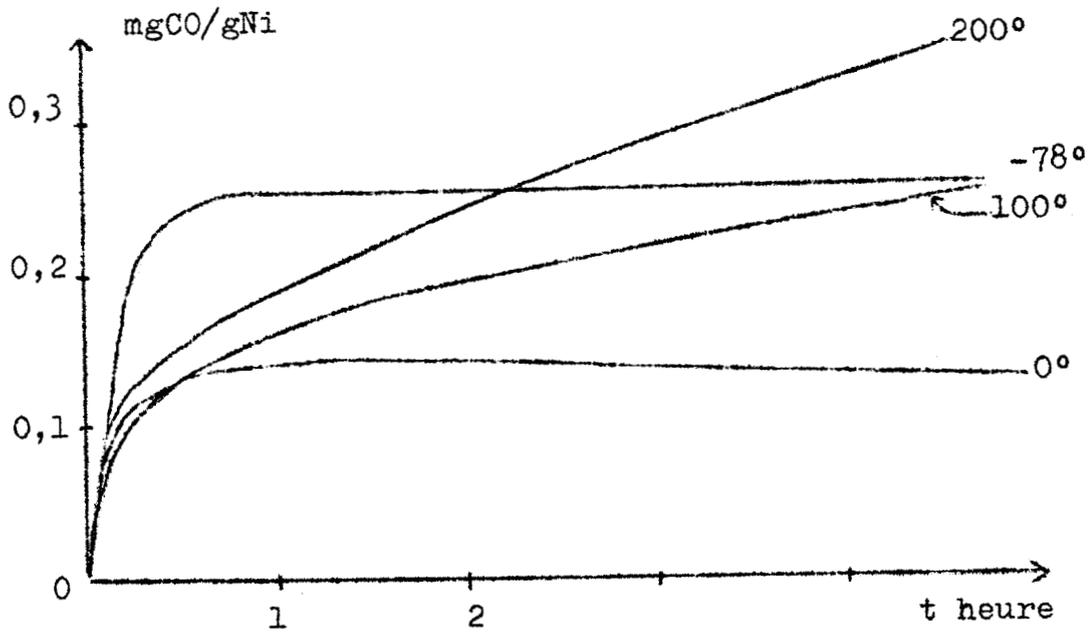


Figure 16

L'allure des courbes cinétiques isothermes est la même que pour le Ni supporté, alors que la porosité est ici nulle ; l'étape lente n'est donc pas la conséquence d'une diffusion lente du CO dans les micropores de l'alumine.

- Il est confirmé que le Ni (CO)₄ se forme à partir de 0°C ; en effet la courbe cinétique à 0°C montre une diminution (du poids) lente après le palier d'adsorption.

- Le dépôt carboné se forme également sur le Ni seul à partir de 100°C.

- Seule la mesure à - 78°C donne un palier correct.

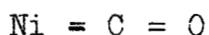
Il est à noter la grande différence des capacités d'adsorption du Nickel pulvérulent et du Nickel supporté. Ainsi à - 78°C on a :

32,3 mg CO/g Ni supporté à 3,65 % et
0,26 mg CO/g Ni pulvérulent.

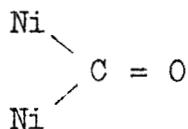
Les aires B.E.T. étant respectivement 152 m²/g cata. et 35 cm²/g Ni il est vérifié que la capacité d'adsorption d'un métal croît avec son état de dispersion.

Cependant si on calcule l'aire spécifique du nickel en poudre à partir de l'adsorption de l'oxyde de carbone on trouve 0,67 m²/g Ni (en admettant qu'une molécule de CO occupe 12 Å²). Ce qui représente 2 % de la valeur obtenue par la méthode B.E.T.

La saturation de la surface est donc loin d'être atteinte (il reste peut-être de l'hydrogène chimisorbé qui empêche la chimisorption de l'oxyde de carbone). De plus différentes études (27) (28) ont montré que l'oxyde de carbone peut s'adsorber suivant plusieurs types de liaison sur le nickel d'où une incertitude sur la valeur de n . Par exemple on a :



$$n = 1$$



$$n = 2$$

La détermination de l'aire active métallique du Nickel supporté n'est donc pas possible dans ces conditions avec l'oxyde de carbone ; nous avons alors essayé le Platine qui ne donne pas de dérivés carbonylés et pour lequel il est admis que la molécule de CO se chimisorbe en occupant un seul site.

CAS D'UN CATALYSEUR AU Pt SUPPORTE PAR ALUMINE

1) Préparation du catalyseur :

Nous avons utilisé la méthode habituelle (5) soit l'imprégnation de l'alumine par une solution d'acide chloroplatinique à 1 %.

L'alumine de granulométrie AFNOR 20 - 21 (80 - 100 μ) est immergée dans un volume calculé de la solution de façon à obtenir la teneur désirée. La suspension constamment agitée est évaporée lentement jusqu'à sec et le solide obtenu séché à l'étuve à 110 - 130°C pendant la nuit. Alors le catalyseur est réduit à 250°C sous un courant d'hydrogène pendant 1 heure au moins (29). Enfin comme l'indiquent Adler et Keavney il est porté à 500°C sous H₂ pendant 1 heure pour obtenir une surface propre (30).

Remarque :

Cette préparation diffère de celle utilisée précédemment pour les catalyseurs au nickel par les détails suivants :

- L'alumine n'est pas dégazée avant l'imprégnation.
- La suspension n'est pas filtrée avant l'évaporation à sec.

2) Adsorption d'oxyde de carbone :

Un catalyseur à 5% en Platine réduit et dégazé à 500°C avant l'adsorption du CO donne les résultats suivants :

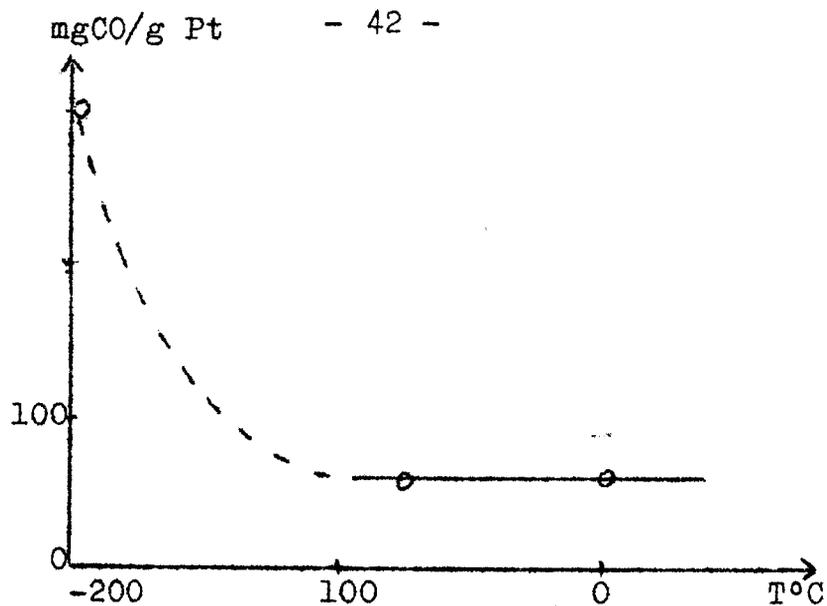


Figure 17

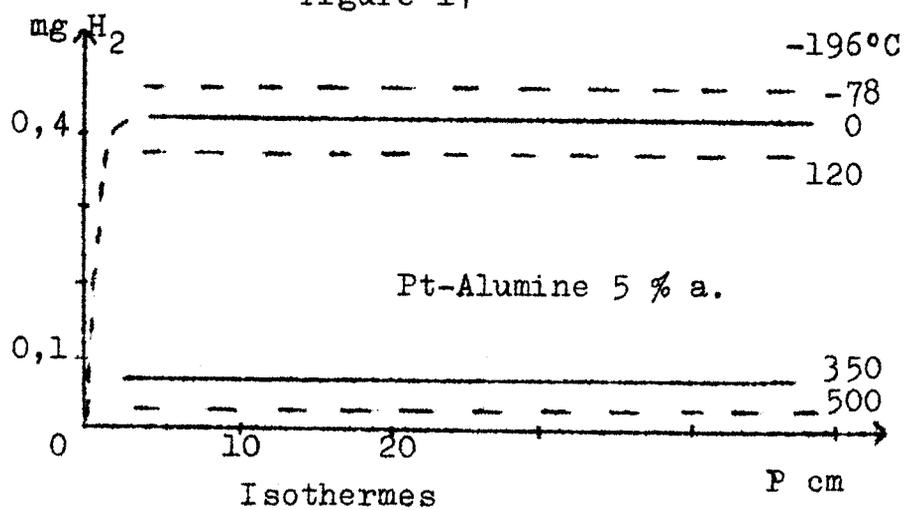
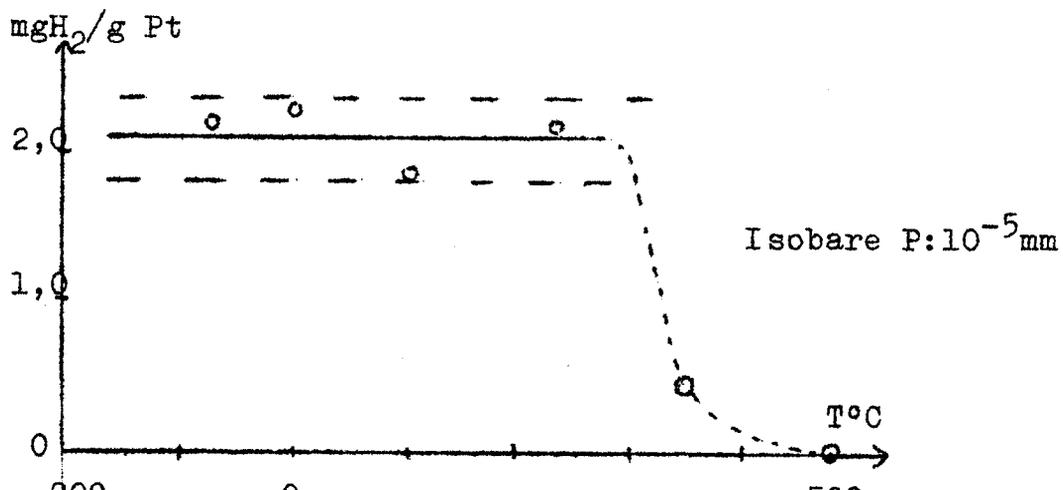


Figure 19



Prise d'essai : 3,935 g. soit 0,197 g Pt

Tableau 6

T°C	mg CO irrév.	mg CO irrév./g Pt
- 195	59,0	300
- 78	11,4	57,8
0	11,6	59,3

L'isobare (fig.17) présente donc, aux erreurs de mesure près, un palier entre - 100 et 0°C.

L'aire active métallique correspondante est de :

$$\frac{58 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23}}{28 \times 1,12 \times 10^{15}} = 11,1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 = 111 \text{ m}^2/\text{g Pt}$$

La mesure semble donner un résultat plausible vu celle obtenue par Spenadel et Boudart (273 m²/g Pt) sur du platine-alumine à 0,6 % donc sur du platine nettement plus divisé (17). Cependant nous avons préféré essayer la chimisorption de l'hydrogène qui ne donne aucun risque de dépôt carboné à partir de 100°C ou de condensation capillaire à - 196°C étant donné sa température d'ébullition de - 252°C; ainsi le domaine de température convenable à la mesure ne sera plus limité à - 100 < T < 100°C; mais pour avoir une précision suffisante sur la masse d'hydrogène chimisorbé la sensibilité de la balance est poussée au maximum et le poids de catalyseur augmenté.

3) Adsorption d'hydrogène :

L'hydrogène provient de la Société L'Air Liquide ; il est purifié à l'aide du montage suivant (fig.18).

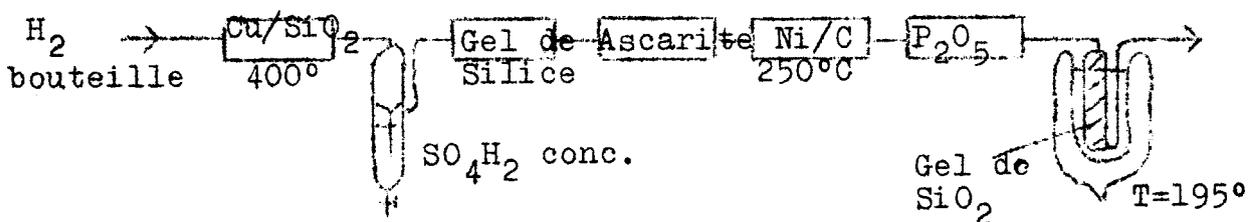


Figure 18

Le catalyseur est du Platine-Alumine à 5 % provenant d'une préparation différente de celle utilisée pour la chimisorption du CO (§ 2). Il est réduit et dégazé à 500°C avant la mesure.

Les isothermes suivantes sont obtenues avec une prise d'essai de 3,844 g soit de 0,192 g Pt.

L'adsorption d'hydrogène est :

- indépendante de la pression et un dégazage sous 10^{-5} mm Hg à la même température ne provoque aucune désorption. L'adsorption réversible est ici totalement disparue.

- rapide.

- tend vers zéro quand $T \rightarrow 500^\circ\text{C}$

Les conditions de réduction et de dégazage sont donc satisfaisantes.

A partir des isothermes de la fig.19 nous avons l'isobare (fig.20) qui présente un palier entre - 195 et 250°C. Les valeurs sont rapportées au gramme de platine.

Influence du support :

Un essai d'adsorption sur l'alumine a montré que le support est totalement inactif vis à vis de l'hydrogène. Il n'y a donc pas lieu de faire des corrections.

Par suite l'aire active métallique correspondant au palier de l'isobare est :

$$\frac{2,1 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23}}{1,12 \times 10^{15}} \rightarrow 113 \text{ m}^2/\text{g Pt avec } n = 2$$

4) Conclusion :

Les hypothèses présumant que la couche monomoléculaire de chimisorption de CO correspond à l'adsorption irréversible et que $n = 1$ sur le platine trouvent une bonne confirmation dans la concordance des résultats obtenus avec l'hydrogène et l'oxyde de carbone sur des catalyseurs provenant de préparations différentes. De plus une comparaison de nos résultats avec ceux de Spenadel et Boudart montre ce qui suit : (tableau 7).

a) Dans le cas du Platine-Alumine non calciné :
L'aire active métallique est pour des aires totales analogues, plus petite que celle trouvée par Spenadel et Boudart (110 et 270 m²/g Pt). Ceci semble plausible vu la différence de l'état de dispersion du Pt dans les deux cas mais nous avons vérifié que la différence des méthodes de préparation n'en était pas la cause. Nous avons donc préparé un catalyseur à 5 % en Pt selon la méthode utilisée par Spenadel et Boudart (17) c'est à dire en décomposant l'acide chloro-platinique par une calcination à l'air à 550°C pendant 1 heure, puis mesuré son aire métallique soit 115m²/g Pt donc la même que pour le Pt-Alumine 5 % a.

Tableau 7

	Résultats de Spenadel et Boudart		Nos résultats					
	Pt-Al ₂ O ₃ 0,6 % b		Pt-Al ₂ O ₃ 3,5%a		Pt-Al ₂ O ₃ 5%a		Pt-Al ₂ O ₃ 5 % b	
	Non calciné	Calciné 2 heures à 650°	Non cal- ciné	Calciné 2 heures à 650°	Non cal- ciné	Calciné 2 heures à 650°	Non calciné	Calciné 2 heures à 650°
Aire totale m ² /g Al ₂ O ₃	195	135	173	120	187	167	187	120
Aire métalli- que m ² / g Pt	273	38	114	35	108	40	115	29
d A°	<10	61	26	66	25	58	27	80

Pt-Al₂O₃ a. = préparé selon la méthode décrite

Pt-Al₂O₃ b = préparé selon la méthode utilisée par Spenadel et Boudart.

L'explication de cette différence doit donc être la dispersion du platine bien qu'il soit montré par la suite que l'aire métallique reste constante entre 2 et 7 %. L'aire active du platine doit donc croître rapidement en dessous de 1 %.

b) Dans le cas du Pt-Alumine calciné à 650°C pendant 2 heures :

Les résultats correspondent bien avec ceux de Spenadel et Boudart quelle que soit la méthode de préparation.

N.B. A titre informatif nous avons indiqué la dimension moyenne d des cristallites de platine ; celle-ci est calculée en supposant que le platine se trouve sous forme de cubes ayant 5 faces exposées et 1 face contre le support. Alors l'aire métallique/g Pt = $\frac{5d^2}{\rho d^3} = \frac{5}{\rho d}$ où ρ est densité du platine (17).

En conclusion on peut admettre que les différentes méthodes de mesure donnent des résultats analogues. De plus les résultats de Spenadel et Boudart ont été confirmés par une étude de l'élargissement des raies aux Rayons X donc indépendamment. Il semble que la mesure de l'adsorption irréversible soit un moyen valable pour déterminer l'aire active métallique d'un catalyseur supporté.

Cependant la méthode pondérale est limitée avec l'hydrogène par la teneur en Platine. En effet pour avoir une précision de 10 % il faut 200 mg de Pt, et les conditions expérimentales ne permettent pas une prise d'essai supérieure à 10g. de catalyseur (perte de poids lors du dégazage supérieure à la gamme de la balance) ; la teneur minimum est donc de 2 %. Par contre avec l'oxyde de carbone on peut descendre jusque $\frac{2\%}{28} = 0,7\%$ en Pt.

C H A P I T R E III

ETUDE DES CATALYSEURS PLATINE-ALUMINE AIRE TOTALE - AIRE ACTIVE METALLIQUE - ACTIVITE

La mesure de l'aire active métallique étant au point il est maintenant possible d'étudier l'activité du Pt-Alumine en fonction de son aire active. Nous avons donc préparé une série de catalyseurs ayant des teneurs comprises entre 2 et 7 % en poids selon le mode opératoire décrit chap.2 § 3 puis déterminé les activités et les aires actives métalliques. Les aires totales ont également été mesurées afin de voir l'influence de l'état de dispersion du métal.

I

CONDITIONS OPERATOIRES UTILISEES POUR LES DIFFE- RENTES MESURES.

1) Mesure des aires actives métalliques :

Elles sont calculées à partir des isothermes d'adsorption de l'hydrogène à -78 et 0°C.

Le catalyseur préréduit et mis dans la balance est dégazé à 500°C sous vide secondaire jusqu'à poids constant ; il est alors porté 1 heure sous une pression d'hydrogène de 20 cm et enfin dégazé sous un vide meilleur que 10^{-5} mmHg, la température étant restée à 500°C pendant tout le traitement.

2) Mesure des aires totales :

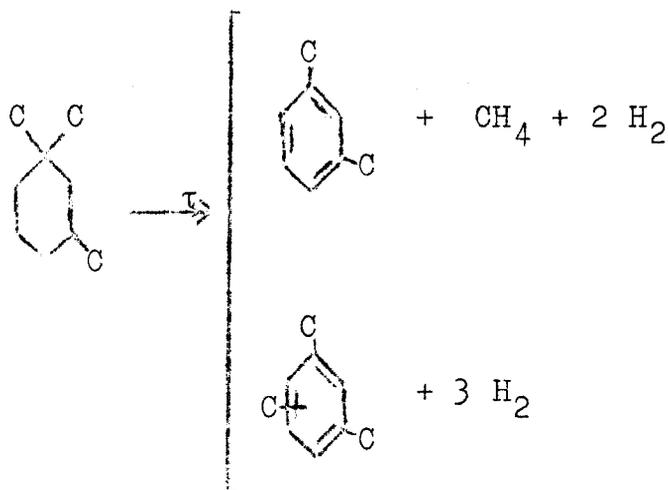
Elles sont déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote à -196°C selon la méthode B.E.T. en utilisant pour valeur de σ : $16,2 \text{ \AA}^2$.

La prise d'essai est de $0,12 \text{ g}$ et la température de dégazage $450-500^{\circ}\text{C}$.

3) Mesure des activités :

a) Principe :

Les activités sont mesurées selon la méthode mise au point par R.Maurel (5) ; celle-ci est basée sur la loi cinétique d'encrassement du Pt-Alumine lors de la déshydrogénation du triméthyl-1-1-3 cyclohexane. On a la réaction :



Si τ est le taux de conversion la réaction donne 3τ molécules gazeuses par molécule de réactant quel que soit le mode de déshydrogénation. Il suffit donc de mesurer le débit gazeux en fonction du temps pour avoir la loi cinétique d'encrassement ; R.Maurel a établi qu'elle est de la forme :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + et \quad \text{où } \tau_0, e = c \text{ tes}$$

Le graphique $\frac{1}{\tau} = f(t)$ permet donc de déterminer τ_0 soit le taux initial de conversion ; car d'une part la réaction se fait uniquement sur les sites actifs du Pt et, d'autre part la sécante joignant l'origine au point τ_0 sur la courbe représentative de τ en fonction du temps de contact peut être confondue aux erreurs de mesure près avec la tangente à l'origine (tous les τ_0 sont inférieurs à 0,35 dans notre cas) ; par suite τ_0 est proportionnel au nombre de sites actifs présents au temps $t = 0$.

En conséquence il est logique de rapporter τ_0 à l'unité de masse de Pt ou encore mieux à l'unité de surface active du Pt et de définir ainsi "l'activité intrinsèque" du catalyseur. Si on admet que la déshydrogénation se fait toujours en moyenne sur le même nombre de sites actifs donc sur une même surface active, l'activité intrinsèque doit être constante.

On peut également rapporter τ_0 à l'unité de masse de catalyseur et obtenir ainsi l'activité dite "spécifique" .

Les résultats sont exprimés en vitesse initiale V_0 , de déshydrogénation du triméthyl-1-1-3 cyclohexane soit par le nombre de moles d'hydrocarbure disparu par unité de temps à l'instant initial.

Le taux initial de conversion expérimental (fig.24) représente le rapport :

$$\tau_0 = \frac{\text{I}}{\text{I}'}$$

Si : $\bar{\Phi}$ = nombre total de moles gazeuses sortant du réacteur par unité de temps.

$\bar{\Phi}'$ = nombre total de moles gazeuses sortant du réacteur par unité de temps quand $\tau = 1$.

d'où la relation :

$$V_0 = \frac{\bar{\Phi}' \tau_0}{3}$$

(puisque'une mole d'hydrocarbure disparue correspond à 3 moles de gaz sortant du réacteur).

b) Appareil de mesure :

La mesure est faite à l'aide du montage réalisé par R.Maurel. (cf(5) page 14).

c) Conditions opératoires :

Pour que les activités soient comparables entre elles toutes les mesures sont faites :

- 1) A 310°C, température à laquelle le Pt-Alumine est très actif.
- 2) Sur une quantité de catalyseur correspondant à 20 mg de Pt.
- 3) Avec le même temps de contact : la vitesse d'injection de l'hydrocarbure dans le réacteur étant de 6,1 cm³/h. soit 0,038 moles/h.

De plus pour que les différentes mesures relatives au même catalyseur soient effectuées sur des prises d'essai ayant subi un traitement identique (Les prises d'essai utilisées pour la mesure de l'aire totale et de l'activité sont prélevées sur celle qui

a servi à la mesure de l'aire active métallique, cette dernière mesure n'altérant pas le catalyseur.

Avant la mesure d'activité le catalyseur est réduit à 250°C sous un courant d'hydrogène pendant au moins 2 heures puis porté à la température de l'expérience soit 310°C.

Après la mesure le réacteur est élué à l'azote tandis que la température est abaissée jusque 250°C ; le catalyseur est alors réactivé en brûlant le dépôt carboné par un courant d'oxygène pendant 2 heures au moins, puis élué à l'azote et enfin à nouveau réduit puis porté à 310°C ; une deuxième mesure est alors faite et ainsi de suite.

Remarque : (fig.22).

Cette réactivation a été suivie par des mesures d'aire totale. Ainsi pour le Pt-Alumine à 2 % l'aire totale initiale est de 292 m²/g Alumine du cata ; après encrassement (durée de la mesure d'activité : 1 heure) on trouve 190 m²/g Alumine, le catalyseur ayant été élué à l'azote tandis que la température s'abaissait de 310°C jusqu'à l'ambiante puis dégazé à 450-500°C.

Ce même catalyseur porté sous hydrogène à 250°C pendant 2 heures puis dégazé à 450-500°C donne la même aire totale soit 190m²/g Alumine. S'il est maintenant porté sous oxygène à 250°C pendant la nuit puis réduit et dégazé on trouve 209m²/g Alumine.

L'aire totale n'est donc régénérée qu'à 71 % ; par contre les activités reviennent à leur valeur initiale après réactivation (Tabl.8).

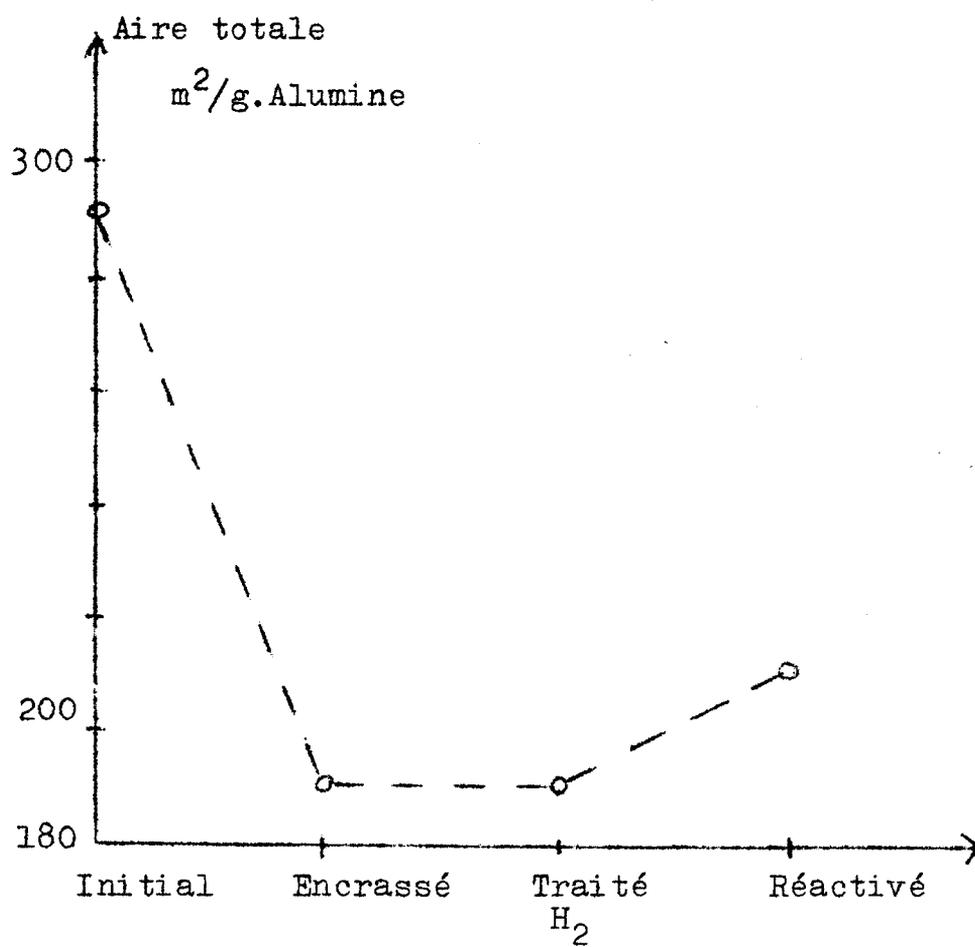


Figure 22

Tableau 8

% Pt	V_0 en m moles/heure		
	Cata. frais	Cata. réactivé 1 fois	Cata. réac- tivité 2 fois
2	12,7	13,8	13,3
7	11,2	11,9	12,0

Ceci suggère que seule la surface métallique bien exposée à la phase gazeuse est active pour la déshydrogénation du triméthyl-1-1-3 cyclohexane et que seule cette même surface est décrassée par la réactivation ; une partie du Platine vraisemblablement celle logée dans les micropores difficilement accessibles de l'alumine n'interviendrait donc pas dans la mesure d'activité.

II

RESULTATS SUR Pt-ALUMINE a (NON CALCINE)

Ils sont rassemblés dans le tableau 9 et représentés sur la figure 23. Les déterminations expérimentales de τ_0 sont données sur les figures 24 et nous avons exprimé les activités en vitesse initiale de déshydrogénation du triméthyl-1-1-3 cyclohexane soit V_0 . Nous avons porté dans le tableau les valeurs de V_0 :

- 1) expérimentales (en mmoles/h).
- 2) rapportées au gramme de catalyseur (en mmole/h/g.cata.).
- 3) rapportées au gramme de platine - (en mmole/h/g Pt).

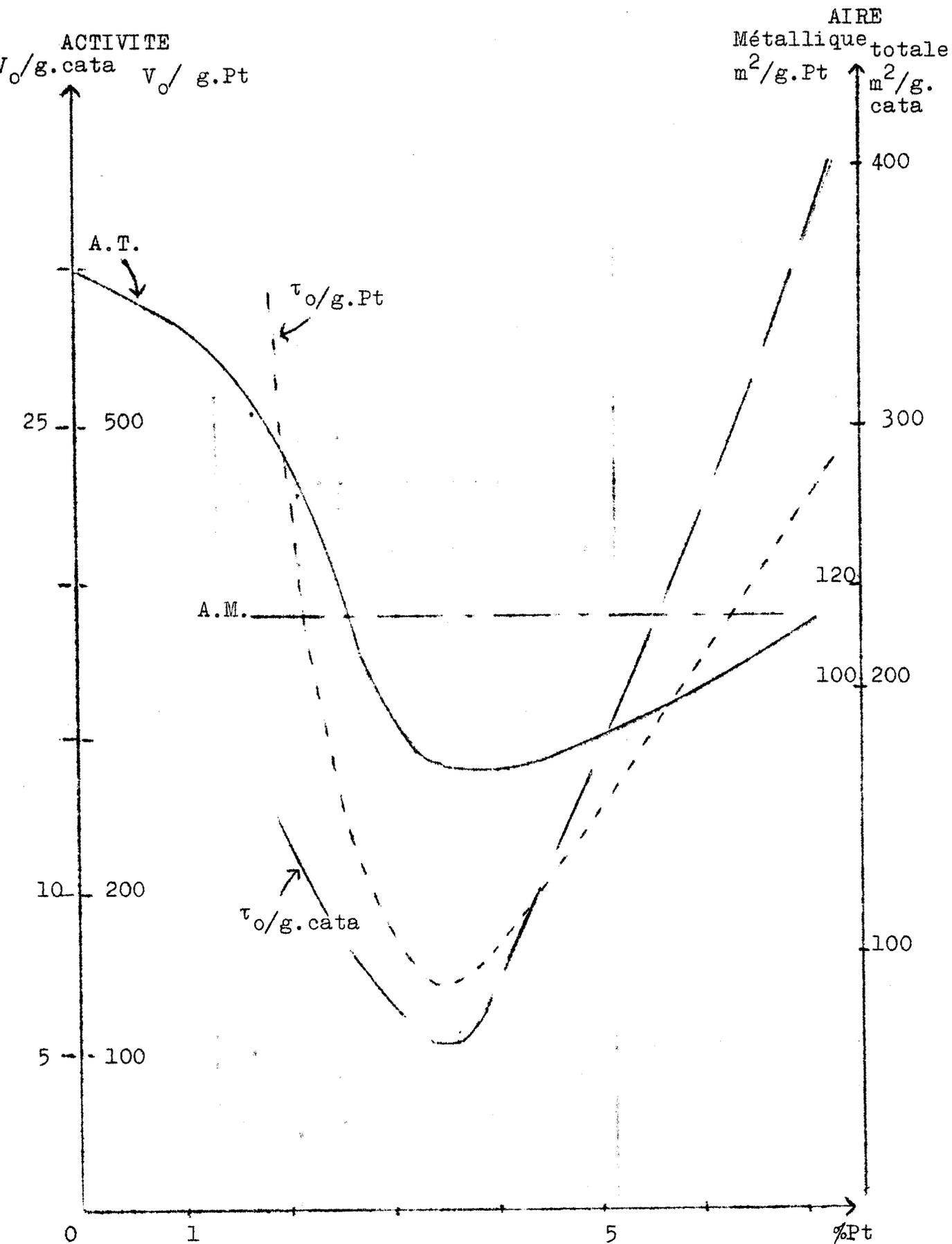
Il s'ensuit que pour les teneurs en Pt comprises entre 2 et 7 % :

- 1) L'aire spécifique totale varie avec la teneur en Pt ; elle passe par un minimum entre 3 et 4 % en Pt. Agronomov et Mardashev (21) trouvent une anomalie analogue avec des catalyseurs au Nickel.
- 2) Le volume d'hydrogène adsorbé par gramme de Pt est indépendant de la teneur en Pt. On en déduit que :
 - l'aire active métallique est constante ; il est donc équivalent de rapporter l'activité à l'unité de masse de Pt ou à l'unité de surface active du Pt ; en conséquence l'activité intrinsèque est proportionnelle à l'activité spécifique du Platine.
 - la dimension moyenne des cristallites de Pt reste uniforme. Hughes, Houston, Sieg trouvent le même résultat entre 0 et 1,6 % pour du platine déposé sur silice-alumine par chimisorption d'oxyde de carbone.
 - le nombre d'atomes d'hydrogène fixé en moyenne par atome de platine est constant et égal à 0,2 ; le nombre d'atomes de platine est calculé à partir de la masse de platine présente dans le catalyseur.
- 3) L'activité spécifique du Pt ($V_0/g \text{ Pt}$ ou $V_0/m^2 \text{ Pt}$) n'est pas constante.

Tableau 9

% Pt	Aire totale m ² /g. cata.	Masse H ₂ en mg adsorbée: expér.	Rapport nbre at. H. nbre at. Pt	Aire métallique m ² /gPt	Activité V ₀ expér.	V ₀ m moles/h. %g. cata.	V ₀ g Pt
2	292	0,44	0,21	2,4	14,0	13,7	676
3,5	173	0,42	0,21	4,0	32,0	5,7	163
5	178	0,40	0,20	5,4	6,6	18,0	357
7	222	0,45	0,22	8,4	12,0	36,7	523

Figure 23



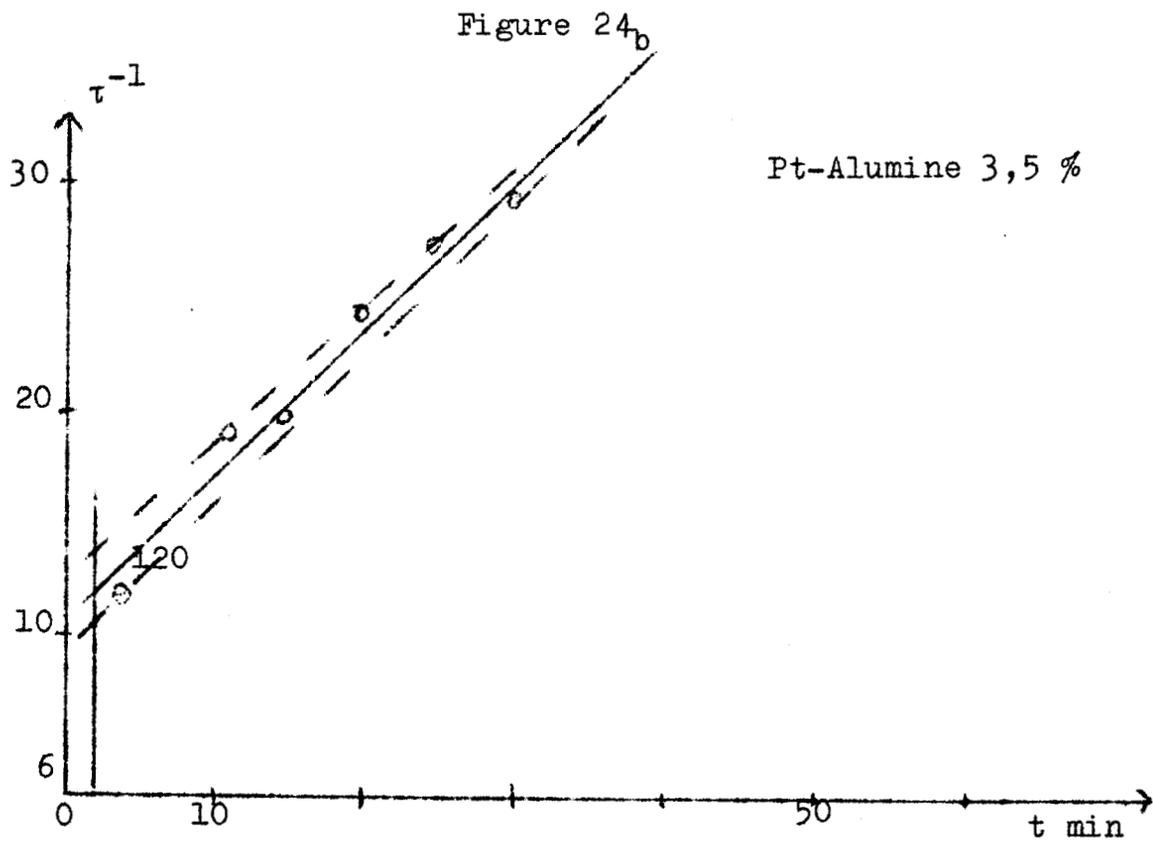
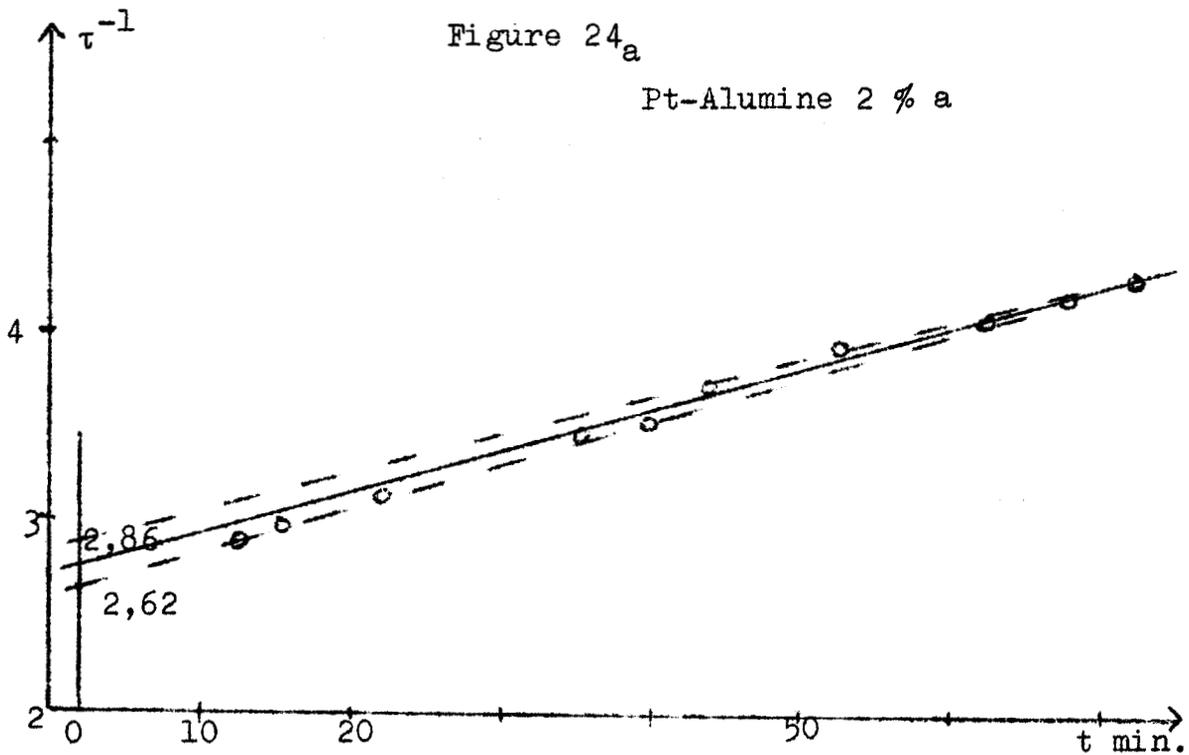


Figure 24_c

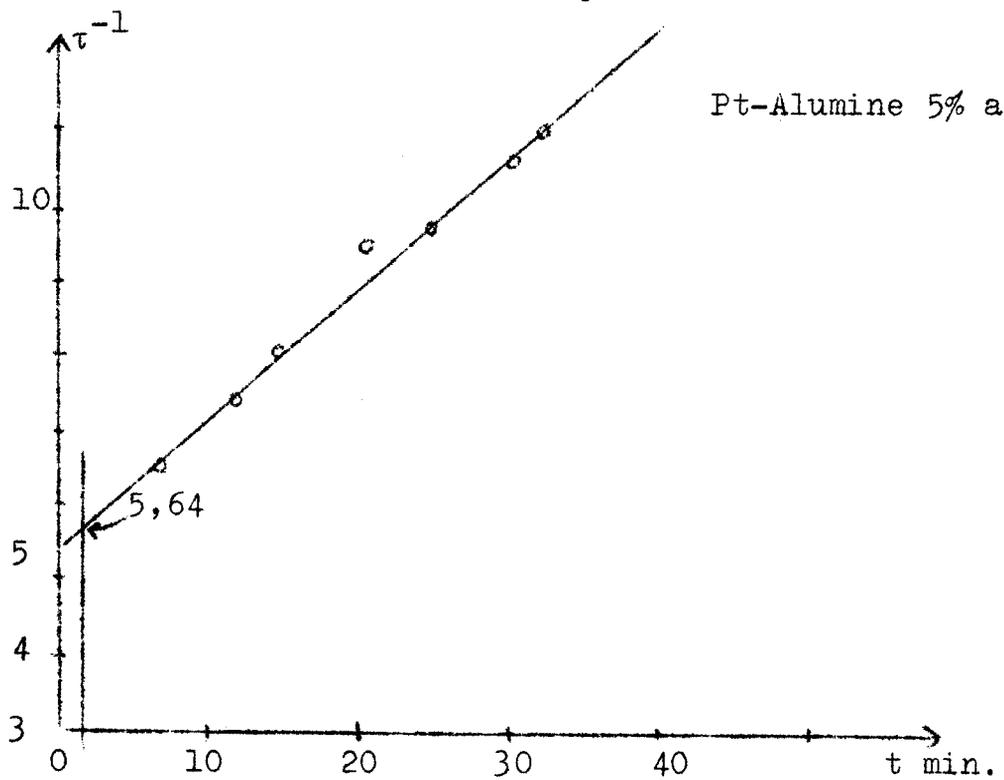
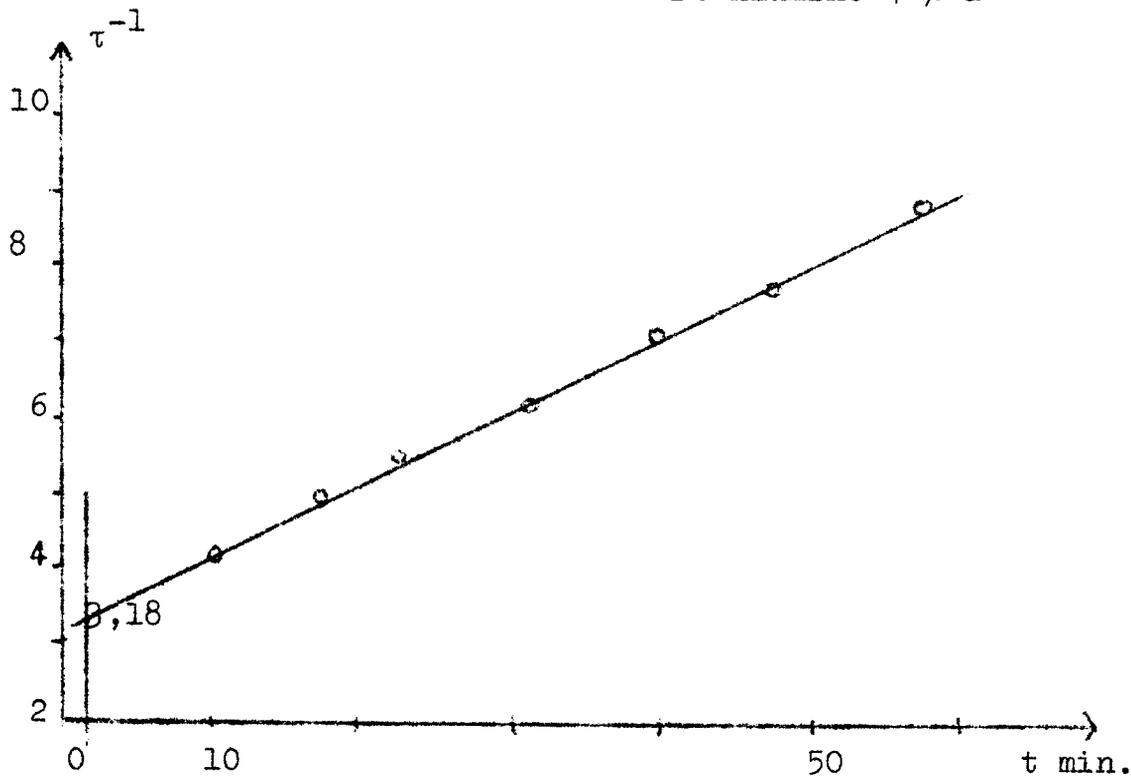


Figure 24_d

Pt-Alumine 7% a



Ceci met en cause sa dénomination par contre elle a le même sens de variation que l'aire spécifique totale et comme le montre le figure 25 il existe une relation linéaire entre ces deux grandeurs (?).

4) L'activité spécifique du catalyseur ($V_o/g.$ cata.) ne semble pas liée par une relation simple à l'aire spécifique totale étant donné la dispersion des points expérimentaux (fig. 25).

En conclusion l'activité n'est proportionnelle ni au volume d'hydrogène adsorbé (surface du Pt) ni à la masse de platine. Ce résultat inattendu va pourtant se confirmer en étudiant l'influence d'une calcination sur les propriétés des catalyseurs.

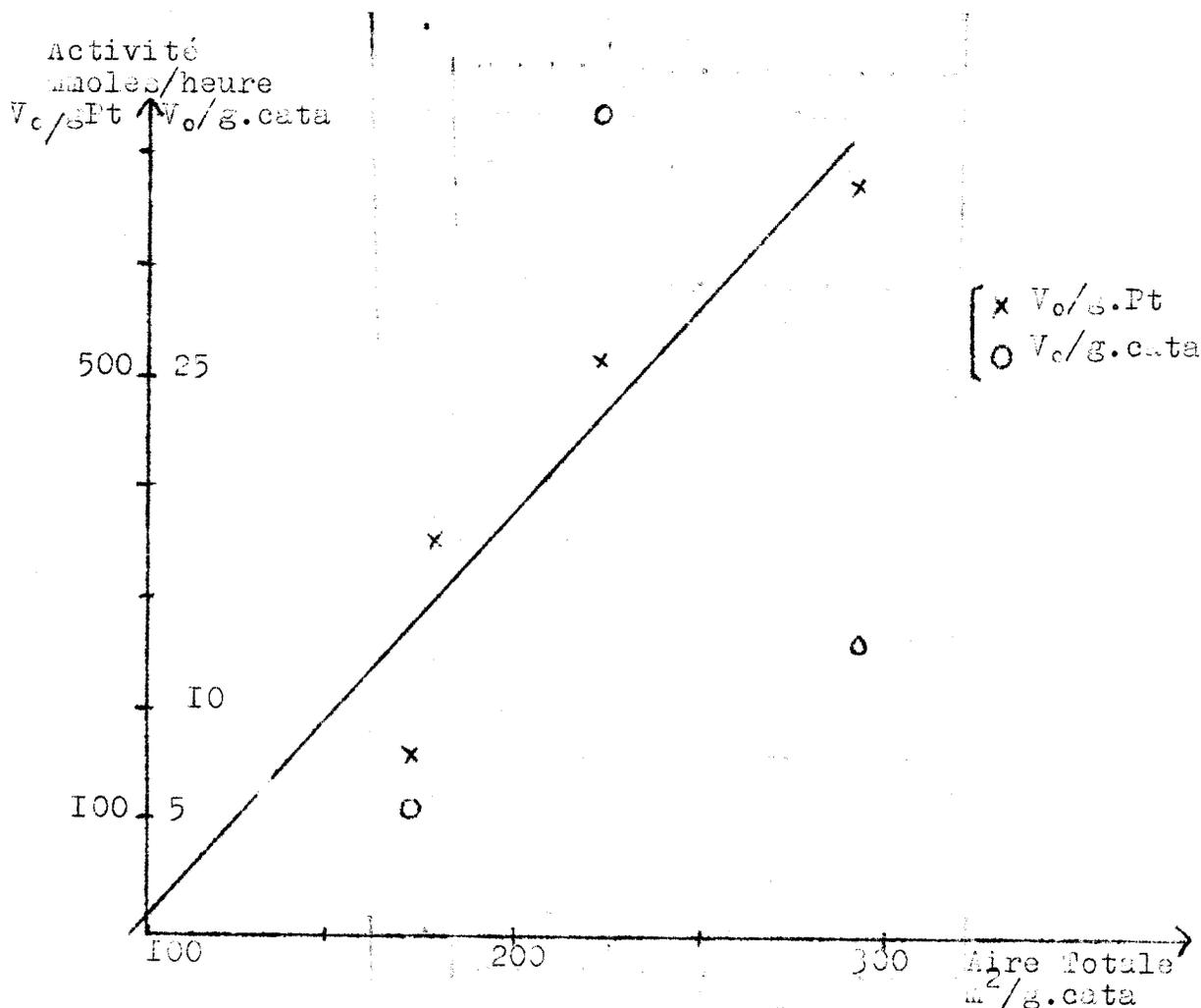


Figure 25

Tableau 10

Récapitulation

Pt	Aire totale m ² /g. alumine.				Aire Métallique				m ² /g. Pt				Activité V _o mmole/h/g. Pt			
	a	50-600°	650-700°	b cal. 600°	a	50-600°	650-700°	b cal. 600°	a	50-600°	650-700°	b	a	50-600°	650-700°	b
0	360			137	0			0				0	0			0
2	298	178			118	122			676							
3,5	179	170	120		114	118	35		163						66,6	
5	187	156	165		120	115	40	110	29	357						90
7	240	139			120	87			523							

RESULTATS SUR Pt-ALUMINE CALCINE

Les catalyseurs préparés selon la méthode "a" ont été calcinés à l'air à 550-600°C pendant 1 heure puis réduit sous H₂ à 250°C et enfin à 500°C. Alors les mesures d'aire totale, d'aire métallique et d'activité ont été faites comme précédemment sur ces catalyseurs calcinés appelés "a calcinés" .

L'aire active métallique étant restée identique une calcination à 650-700°C pendant 1 heure a été essayée sur les catalyseurs à 3,5 et 5 %.

L'influence d'une calcination à 600° et 700°C pendant 1 heure a également été étudiée sur les catalyseurs préparés selon la méthode "b", c'est à dire en décomposant l'acide chlor-platinique par calcination à l'air à 550°C ; les catalyseurs sont appelés "b calcinés" .

Les résultats sont rassemblés dans le tableau récapitulatif 10 et il en ressort que :

a) Par une calcination à 550-600°C :

- L'aire totale diminue fortement ; par exemple de 298 à 178 m²/g cata. pour le Pt-Alumine "a" à 2 %.

- L'aire active métallique reste le même après la calcination.

- L'activité des catalyseurs "a calcinés" est négligeable ; celle des catalyseurs "b calcinés" reste appréciable mais faible ($V_0/g \text{ Pt} = 66,6$) ; il est à remarquer que tous les catalyseurs ont une aire spécifique totale supérieure à $130 \text{ m}^2/g$ donc si on admet l'extrapolation de la courbe $V_0/g \text{ Pt} = f(\text{aire spécifique totale})$ les activités doivent être supérieures à 120 (fig.25)

b) Par une calcination à 650-700°C :

- L'aire totale est pratiquement la même que celle obtenue après la calcination à 550-600°C.

- L'aire active métallique diminue de 110 à $30 - 40 \text{ m}^2/g \text{ Pt}$; ceci est analogue au résultat de Spenadel et Boudart qui attribuent cette décroissance à un grossissement des cristallites de Pt.

- L'activité est encore négligeable sauf pour le Pt-Alumine b à 5 % ($V_0/g \text{ Pt} = 90$).

On voit donc que la calcination à 550-600°C ne diminue pas l'aire active métallique du Pt-Alumine "a" mais rend son activité négligeable. Ceci confirme bien l'indépendance entre ces deux grandeurs et fait supposer que la chimisorption de l'hydrogène touche la même quantité de Platine qu'avant la calcination tandis que le triméthyl-1-1-3 cyclohexane n'y accède plus.

Ceci est certainement dû :

1) D'une part à la différence des dimensions des molécules d'hydrogène et d'hydrocarbure, les sections moyennes étant respectivement 12 et 80 Å² environ. (Ces sections ont été mesurées sur des modèles moléculaires). Dans la mesure de l'aire métallique la diffusion de l'hydrogène permet l'accèsibilité aux cristallites de Pt logés dans les micropores ; par contre dans la mesure d'activité la diffusion de l'hydrocarbure devient difficile.

2) D'autre part à la différence des temps de contact utilisés respectivement dans la mesure de l'activité et de l'aire métallique.

L'activité pourrait donc être liée à la possibilité de diffusion de la phase gazeuse dans les pores et de ce fait à la porosité du catalyseur. Nous avons donc étudié l'influence de la teneur en Pt et d'une calcination sur la porosité.

IV

ETUDE DE LA POROSITE DU Pt-ALUMINE

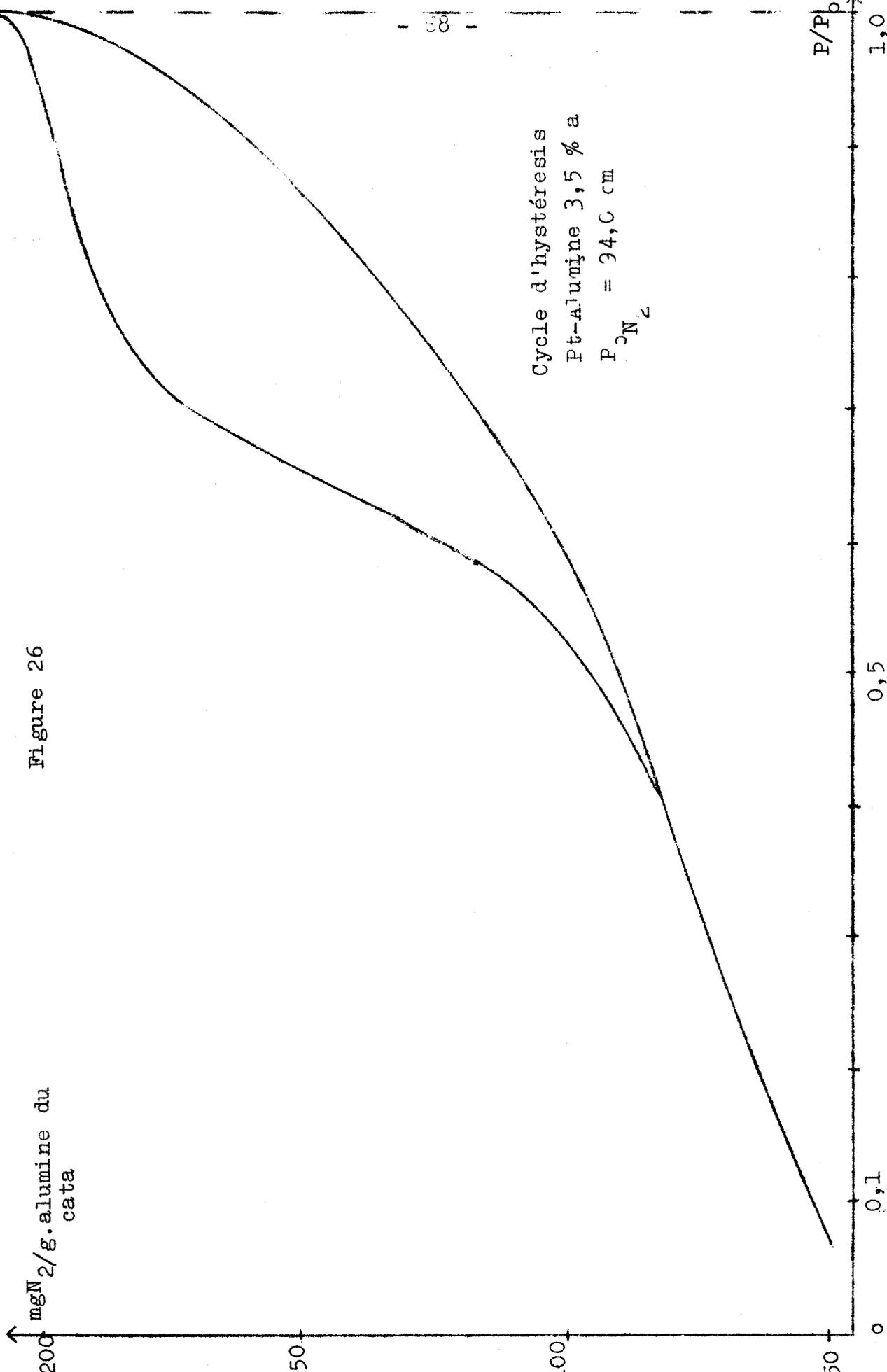
Nous avons utilisé la méthode de Barret, Joiner et Hallenda (31). Elle permet de calculer la courbe de distribution des pores à partir de l'isotherme de désorption de l'azote près de sa température d'ébullition ; elle ne convient que pour les pores ayant des rayons compris entre 10 et 300 Å⁰ (domaine ici suffisant puisque la dimension maximum de la molécule de triméthyl-1-1-3 cyclohexane est de 9 Å⁰ environ et que les produits de la réaction n'ont pas de dimension supérieure).

Tableau 11

P/P ₀	t _p ^{A°}	m	V	ΔV	t _p ^{A°}	ΔV x R
:	:	mg	cm ³	cm ³	:	:
0,06	7	:	61,9	3,9	7,5	14,5x10 ⁻³
0,100	8	49,9	65,8	3,7	8,5	13,65 -
0,130	9	53,0	69,5	4,9	9,5	12,6 -
165	10	56,0	74,4	5,0	10,5	16,25 -
204	11	60,0	79,4	3,7	11	16,15 -
236	12	64	83,1	5,0	12	11,55 -
276	13	67	88,1	3,0	13	15,10 -
368	14	71	91,1	2,6	14	8,71 -
332	15	73,5	93,7	2,4	15	7,18 -
372	16	75,5	96,1	4,7	16	6,53 -
396	17	77,5	100,8	5,3	17	12,2 -
434	18	81,2	105,5	4,5	18	13,25 -
464	19	85	110	4,1	19	11,6 -
488	20	88,7	114,1	23,7	22	9,02 -
580	25	92,0	137,8	37,2	27	47,2 -
642	30	111	175	28,5	32	70,7 -
686	35	141	203,5	16,5	37	52,7 -
724	40	164	220	5,0	42	29,7 -
750	45	177	225	4,0	47	8,7 -
770	50	181,5	229	5,5	55	6,8 -
804	60	185	234,5	4,0	65	9,07 -
836	70	189	238,5	1,5	75	6,40 -
858	80	192	240	2,0	85	2,28 -
878	90	193,7	242	1,5	95	2,96 -
894	100	195	243,5	1,5	110	2,13 -
914	120	196,2	245	0,5	130	2,07 -
927	140	197,5	245,5	0,5	150	0,66 -
936	160	198	246	1	170	0,64 -
944	180	198,5	247	0,5	190	1,26 -
950	200	199	:	:	210	0,60 -
955	220	:	:	:	290	:
960	240	199,8	247,5	:	250	:
963	260	:	:	:	270	0,58 -
965	280	:	:	:	290	:
967	300	200	248	:	:	:

Figure 26

mgN₂/g.alumine du
cata



P/Pb

0,5

0,1

0

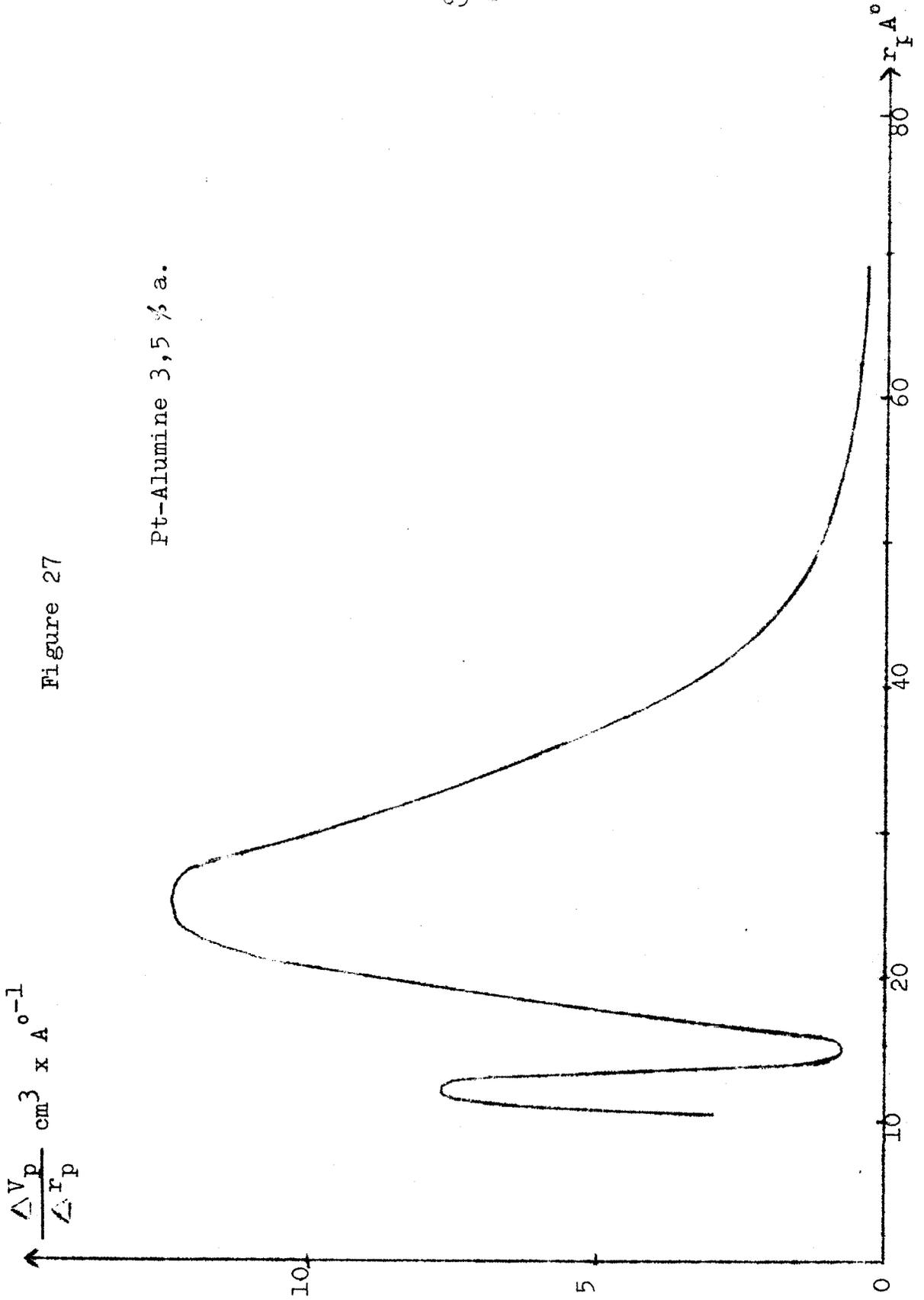
50

00

50

200

1,0



1) Mode opératoire :

- 0,12 g de catalyseur sont dégazé à 450-500°C puis porté à la température du bain d'azote liquide.

- L'azote est alors introduit jusqu'à la pression de vapeur saturante ($P/P_0 = 1$).

- L'isotherme de désorption est tracée en abaissant la pression par tops successifs jusqu'à $P/P_0 = 0,06$.

Par exemple le Pt-Alumine 3,5 % a donné le cycle d'hystérésis représenté sur la figure 26. Les valeurs sont rapportées au gramme d'alumine du catalyseur.

Le calcul de la distribution des pores se fait à l'aide d'abaques et se présente sous la forme du tableau 11.

Soit V_p la diminution du volume des pores correspondant à une diminution Δr_p du rayon des pores. La courbe différentielle $\frac{\Delta V_p}{\Delta r_p}$ représente la distribution des pores en fonction de leur rayon (fig.27).

2) Résultats :

1) Influence de la teneur en Pt : (fig.28)

Les expériences sont faites sur les catalyseurs "a" et les résultats rassemblés dans le tableau 12.

a) Le volume de pore décroît de 0,325 à 0,245 $\text{cm}^3/\text{g. Alumine}$ quand la teneur en platine croît de 2 à 7 %.

Figure 28

,Influence de la teneur
en platine

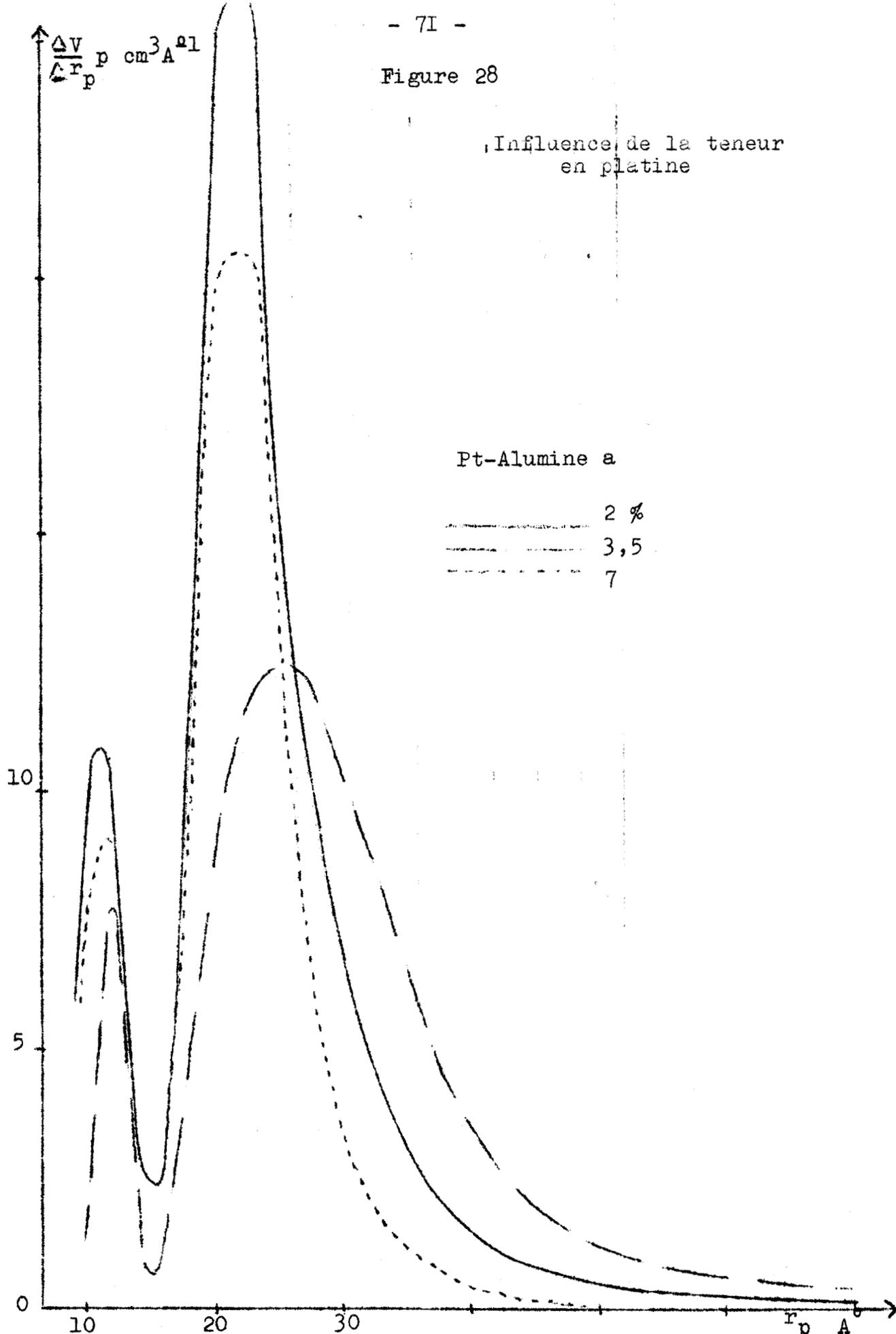


Tableau 12

Volume de pores en $\text{cm}^3/\text{g. alumine}$ (r en \AA^0)

% Pt	Volume des pores de		Rapport		Diminution par		Volume du Pt apporté $\text{cm}^3/\text{g. alumine}$
	r < 15	r > 15	r < 15	r > 15	impregnation de des pores de	r < 15	
0	0,325	0,076	0,249	3,28	0	0	0
2,0	0,301	0,070	0,231	3,30	0,024	0,006	0,018
3,5	0,248	0,022	0,226	10,3	0,077	0,054	0,023
7	0,245	0,047	0,198	4,21	0,080	0,029	0,051

b) Les volumes des pores de rayon $< 15 \text{ \AA}$, soit V_T , et des pores de rayon $> 15 \text{ \AA}$, soit V_p diminuent de façon analogue ; si on considère le rapport $\frac{V_p}{V_T}$ on voit qu'il reste à peu près constant et égal à 3,6 pour les catalyseurs à 0,2 et 7 % (tab.12).

Le platine s'est donc certainement déposé de façon homogène à l'intérieur des micropores de toute dimension. Ceci n'était pas le cas du dépôt de nickel qui bouchait totalement les pores de rayon $< 15 \text{ \AA}$.

c) L'imprégnation entraîne une diminution du volume de pore nettement plus grande que le volume de platine apporté (ce dernier est calculé en supposant que la densité du platine est celle du platine compact soit $d = 21,45$). Le rapport $\frac{\text{Vol. Pt apporté}}{\text{diminution Vol. Pore}}$ est égal à 4×10^{-2} environ.

Il faut donc qu'une partie des micropores soit bouchée par des cristallites et devienne de ce fait inaccessible à la molécule d'azote lors de la mesure de porosité.

On pourrait également supposer que lors de la préparation du catalyseur il y a attaque chimique de la surface de l'alumine d'où diminution de la rugosité.

2) Influence d'une calcination :

a) A 550 - 600°C

La figure 29 montre que la porosité diminue fortement et que le maximum du pic correspond maintenant à un rayon de 15 \AA au lieu de 22 comme précédemment.

Figure 29

Influence d'une calcination
à 550-600°C.

Pt-Alumine 2 % a

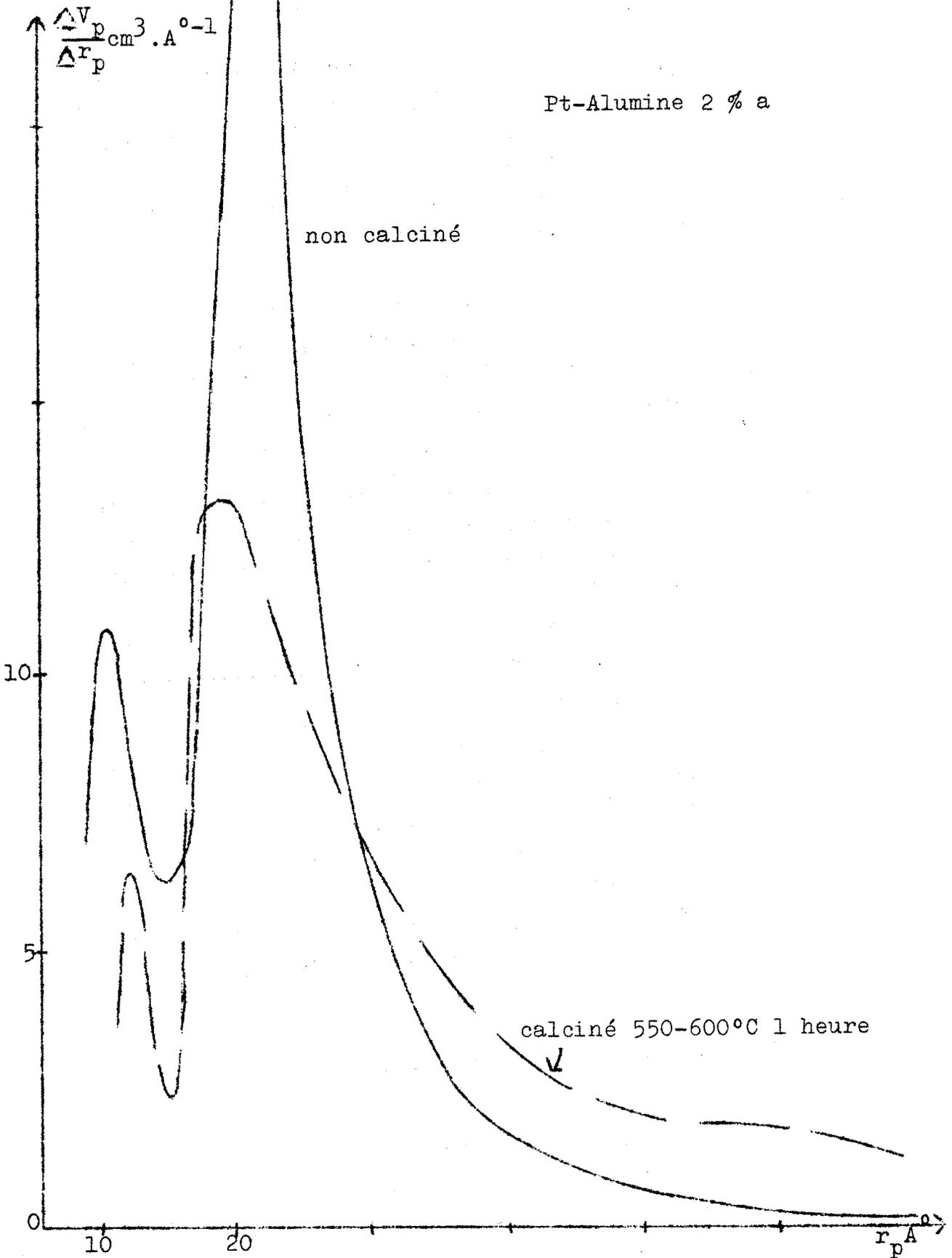
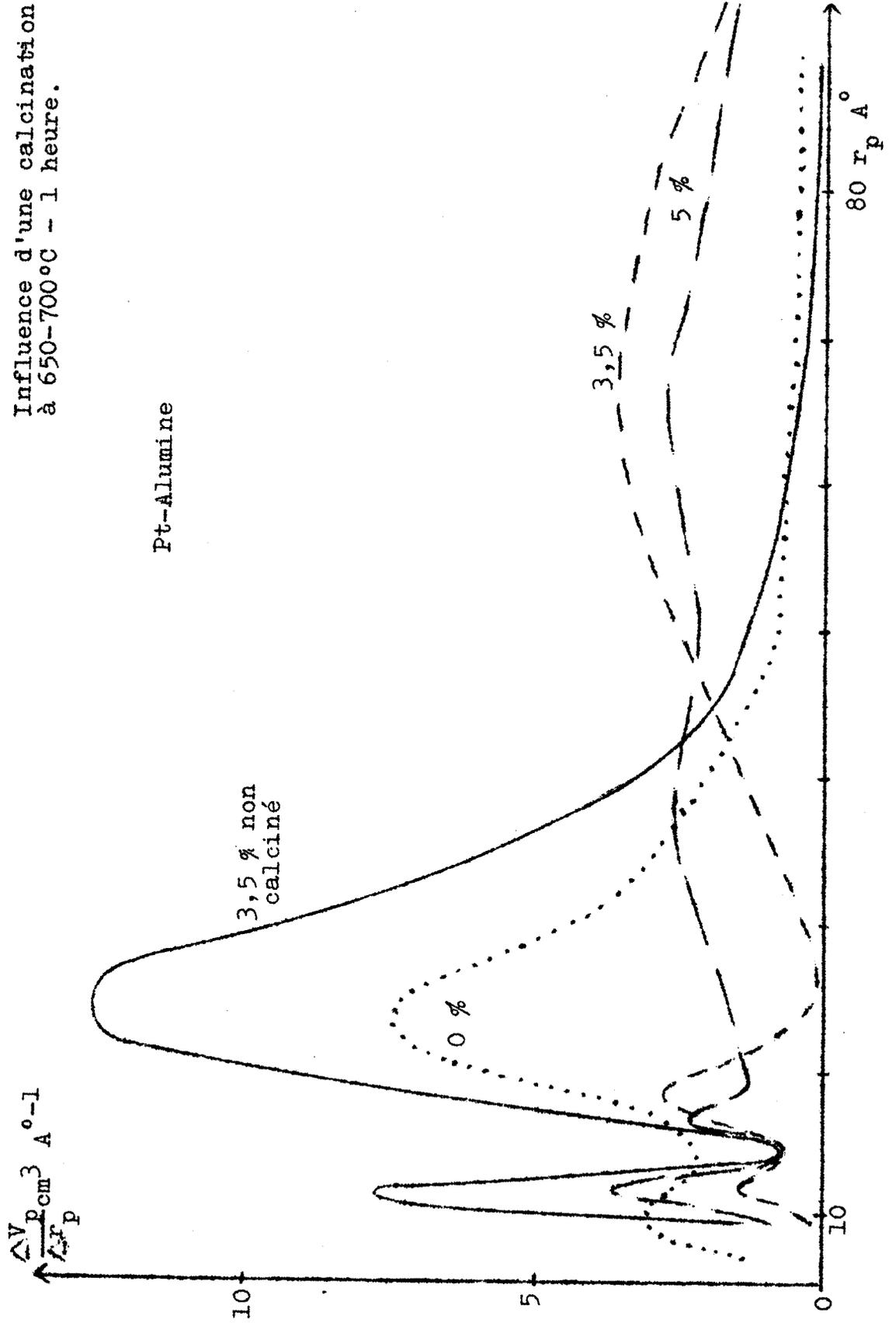


Figure 29



La quantité et la taille des pores sont donc diminuées et par suite l'accessibilité du platine présent dans les pores également. Toutefois la porosité est restée suffisante pour que la chimisorption de l'hydrogène donne la même valeur.

Si on considère maintenant la courbe $V_0/g \text{ Pt} = f(\text{aire totale})$ (fig.25) l'expérience n'aurait pas dû donner des activités nulles mais supérieures à 120 étant donné que les catalyseurs calcinés ont tous des aires spécifiques totales supérieures à $130 \text{ m}^2/g.\text{cata.}$

b) A 650-700°C (fig.30)

Les pores ayant un rayon inférieur à 30 \AA° sont quasiment disparus mais il apparait des pores nouveaux ayant des rayons compris entre 30 et 100 \AA° . Ces derniers, n'existant pas pour l'alumine calcinée dans les mêmes conditions, sont certainement dus à la présence du Platine. On conçoit aussi que lors du resserrement des pores $< 30 \text{ \AA}^{\circ}$ le platine forme des agrégats d'où la diminution de l'aire active métallique.

3) Conclusion :

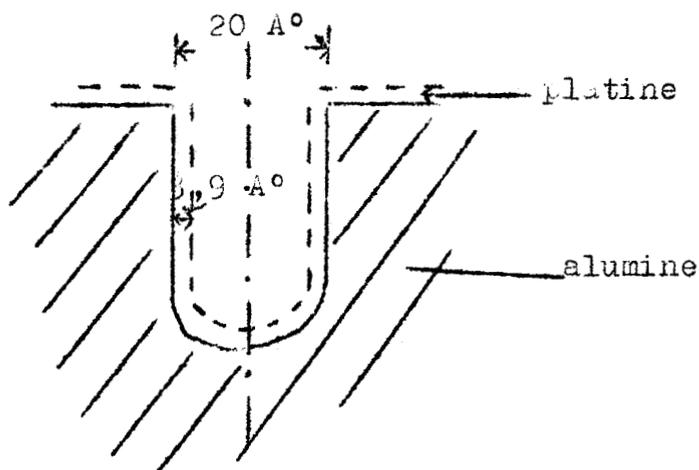
Il apparait donc que la diminution du volume de pore du catalyseur détermine indirectement l'activité. En effet elle peut dépendre à la fois

- de la dimension des cristallites : plus les cristallites de platine sont gros plus ils bouchent les micropores et moins le platine est actif.
- et de la quantité de platine présente dans les micropores : le platine cristallise dans le système cubique face centrée et le côté du cube élémentaire mesure $3,9 \text{ \AA}^{\circ}$; par suite dans le cas favorable où

le dépôt de platine se fait suivant une seule couche de cubes élémentaires il reste un pore de $20 - 7,8 = 12,2 \text{ \AA}$ (fig.31) ; celui-ci est juste suffisant pour que la molécule de triméthyl-1-13cyclohexane puisse accéder au platine mais entraîne une constante de diffusion considérable par rapport au temps de contact de la réaction et rend difficile l'élimination des produits.

Cette étude nous montre donc que la porosité peut être un facteur supplémentaire de la mesure d'activité d'un catalyseur ; il est alors peu probable de trouver une relation simple entre l'activité et les grandeurs caractéristiques de la texture du catalyseur.

Figure 31



CONCLUSION

Ce travail nous a d'abord montré les avantages de l'emploi d'une balance enregistreuse pour une étude d'adsorption. En effet elle a permis d'établir rapidement les conditions de réduction et de dégazage des catalyseurs et de suivre directement l'adsorption et la désorption du gaz ; nous avons pu ainsi étudier la chimisorption de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène et mettre en évidence l'existence d'une adsorption irréversible. Comme Pitkethley et Goble nous trouvons que cette adsorption irréversible est indépendante de la température ce qui permet de supposer qu'elle correspond à la monocouche de chimisorption d'où un moyen d'évaluer l'aire active métallique.

Nous avons enfin essayé de rapprocher l'aire totale, l'aire active métallique et l'activité des catalyseurs au Pt supporté par alumine ; il en a résulté qu'il n'y a pas de proportionnalité entre l'activité et l'aire active métallique d'où l'impossibilité d'évaluer une activité intrinsèque du platine.

On en déduit - soit que l'hypothèse, supposant que la vitesse initiale V_0 de déshydrogénation du triméthyl-1-1-3 cyclohexane (déterminée par la mesure cinétique d'encrassement) fait intervenir un

nombre de sites actifs proportionnel à celui qui intervient dans la mesure statique de chimisorption, n'est pas correcte.

- soit que les techniques de mesure utilisées ne donnent pas un renseignement exact sur les valeurs qu'elles prétendent mesurer.

Or il est apparu que la porosité du catalyseur peut influencer sur l'activité en rendant inaccessible une partie de la surface active à la phase gazeuse ; il semble donc que les mesures d'activité faites avec les conditions opératoires décrites ci-dessus ne puissent pas être confrontées avec les mesures d'aire active métallique. On peut donc espérer que l'emploi de la réaction d'échange isotopique $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 DH$ comme réaction test de mesure d'activité pourra donner une meilleure relation avec les mesures de chimisorption d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.E.GERMAIN Catalyse hétérogène Dunod 1959
- 2 - G.K.BORES KOV, A.P.KARNAUKHOV Zhur.Fiz.Khim 26
1814 - 1952.
- 3 - T.R.HUGHES, R.J.HOUSTON, R.P.SIEG. Ind. Eng. Chem.
1-2-96 1962.
- 4 - D.P.DOBYZHIN, T.F.TSELLINSKAYA. Dokl.Akad.Naouk.
109-751 1956.
- 5 - R.MAUREL Thèse : Lille 1959.
- 6- R.C.PITKETHLY, A.G.GOBLE. Preprints of papers. Am.
Chem.Soc. 4 - 2 - C1031959
- 7 - S.BRUNAUER, P.H.EMMET, E.TELLER. J.Amer.Soc.Chim.
60 - 309 1938.
- 8 - C.EYRAUD, R.GOTON, M.PRETTRE Bull.Soc.Chim. 1 - 4
1955.
- 9 - KENNETH, LINCOLN Rev.Sci.Instr. 31 - 537 1960.
- 10 - E.NEWKIRK Anal.Chem. 32 - 12 - 1558 1960.
- 11 - D.L.KRAUS, PRETROCELLI- PRICE Anal.Chem. 33 - 479
1961.
- 12 - SANDSTEDE, ROBENS Chem.Ing.Tech.Dtsch. 32 - 6 -
413 - 1960.
- 13 - S.GOTHON, C.CAMPBELL. Anal.Chem. 32 - 5 - 271 -
1960.
- 14 - R.J.KOKES, P.H.EMMET. J.Amer.Chem.Soc. 82 - 5 -
1037 - 1960.
- 15 - MOREAU Rapport C.E.A. Fr. n°1678 - 1960.
- 16 - W.D.HARKINS, G.JURA. J.Amer.Chem.Soc. 66 - 1366 -
1944.
- 17 - L.SPENADEL, M.BOUDART. J.Phys.Chem. 64 - 2 - 204 -
1960.
- 18 - P.H.EMMET Catalysis Rheinhold New-York T.1 p.315
1954.
- 19 - G.CHARLOT. Les méthodes de la Chimie Analytique -
Masson - p.803 - 1961.

- 20 - G.PAN NETIER., LEFEBVRE, BARRETT. Bull.Soc.Chim.
392 - 1961.
- 21 - A.E.AGRONOMOV, MARDASHEV , Zhür.Fiz.Khim. 35 -
8 - 1666 - 1961.
- 22 - ZENJIRO ODA. Bull.Soc.Chim.Jap. 28 - 281 - 1955.
- 23 - GUNDRY, TOMPKINS. Trans.Faraday.Soc. 52 - 1609 -
1956.
- 24 - TRAPNELL. Chemisorption.Butter worths. Sc.Publ.
1955.
- 25 - GMELINS Handbuch.der anorganischem Chemie
- 26 - BRIMLEY, STRICKLAND, CONSTABLE. Trans.Faraday.Soc.
56 - 1492 - 1960.
- 27 - PICKERNIG. ECKSTROM. J.Phys.Chem. 63 - 512 - 1959.
- 28 - SUHRMANN, WELDER, HEYNE. Z.Phys.Chem.Frankfurt.
22 - 336 - 1959.
- 29 - PANNETIER , ABEGG, GEWRAVOVITCH Bull.Soc.Chem.
1 - 180 - 1961.
- 30 - S.F. ADLER, J.J.KEAV'Y. J.Phys.Chem. 64 - 2 - 208
1960.
- 31 - W.T.BARRET, JOYNER. HALLEND. J.Amer.Chem.Soc.
73 - 373 -1944.

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNES PAR LA FACULTE

LES DISLOCATIONS DANS LES CRISTAUX

Vu et approuvé

Lille, le 21 décembre 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. PARREAU

Vu et permis d'imprimer,

Lille, le 28 décembre 1962.

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE



