

50376
1963
22

50.376
1963
22

THÈSE présentée
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le Titre de
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(Chimie de la Houille)

par

EDMOND KACZMAREK

Licencié ès-Sciences



ÉTUDE D'OXYDE DE ZINC
à l'aide d'un
MICRORÉACTEUR DIFFÉRENTIEL

soutenu à Lille le 25 Mai 1963
devant la Commission d'Examen

M. J. E. GERMAIN, Président
M. Ch. GLACET {
M. R. MAUREL { Examineurs

SCD LILLE 1



D 030 255468 6

50.376
1963
22

50376
1963
22

THÈSE présentée
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir le Titre de
DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
(Chimie de la Houille)

par

EDMOND KACZMAREK

Licencié ès-Sciences

ÉTUDE D'OXYDE DE ZINC
à l'aide d'un
MICRORÉACTEUR DIFFÉRENTIEL



soutenue à Lille le 25 Mai 1963
devant la Commission d'Examen

M. J. E. GERMAIN, Président

M. Ch. GLACET ()
M. R. MAUREL () Examineurs

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J.-E. GERMAIN

A MES PARENTS

A MA FEMME

UNIVERSITÉ DE LILLE - FACULTÉ DES SCIENCES

LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyens Honoraires :

MM. H. LEFEBVRE, P. PRUVOST

Professeurs Honoraires :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,
DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P.GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG,
MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU,
ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY.

Doyen :

M. PARREAU, Professeur de Mathématiques

Assesseur :

M. DURCHON, Professeur de Zoologie

Professeurs :

MM. BERKER, Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA, Chimie et Physico-Chimie Industrielles
BONTE, Géologie appliquée
Mlle CHAMBY, Mathématiques
MM. CORSIN, Paléobotanique
DECUYPER, Mathématiques
DEFRETIN, Biologie maritime

Professeurs :

N Analyse supérieure et Calcul des Probabilités
DEHORS, Physique Industrielle
DELATRE, Géologie
DELEAU, Géologie
DESCOMBES, Calcul différentiel et intégral
GABILLARD, Radioélectricité et Electronique
GERMAIN, Chimie générale et Chimie organique
GLACET, Chimie
HEIM DE BALSAC, Zoologie
HEUBEL, Chimie minérale
HOCQUETTE, Botanique générale et appliquée
KAMPE DE FERIET, Mécanique des Fluides
LEBEGUE, Botanique
LEBRUN, Radioélectricité et Electronique
LEFEBVRE, Chimie appliquée
LUCQUIN, Chimie minérale
MARION, Chimie
Mlle MARQUET, Mathématiques
MM. MARTINOT LAGARDE, Mécanique des Fluides
MONTREUIL, Chimie biologique
PEREZ, Physique
PHAM MAU QUAN, Mécanique rationnelle et expérimentale
POITOU, Algèbre supérieure
ROUELLE, Professeur de Physique et Electricité industrielles
SAVARD, Chimie générale
TILLIEU, Physique
TRIDOT, Chimie
VIVIER, Zoologie
WATERLOT, Géologie et Minéralogie
WERTHEIMER, Physique

Maîtres de conférences :

MM. AVARGUES, Détaché à l'Energie atomique
BACCHUS, Astronomie
BECART, Physique
BOILLET, Physique
BOUISSET, Physiologie animale
BOURIQUET, Botanique
CELET, Géologie
DELHAYE, Chimie
GONTIER, Mécanique des Fluides
HENNEQUIN, Physique
HERZ, Mathématiques
HUARD DE LA MARRE, Calcul numérique
LACOMBE, Mathématiques
Mlle LENOBLE, Physique
M. LINDER, Botanique

Maîtres de conférences :

MM. MAUREL, Chimie
MENNESSIER, Géologie
MONTARIOL, Chimie
Mlle NAZE, Mathématiques
MM. POLVECHE, Géologie
POUZET, Mathématiques
PROUVOST, Géologie
SCHALLER, Zoologie
SCHILTZ, Physique

Chargés d'enseignement :

Mlle GOUSSELAND, Physique
M. LIEBAERT, Radioélectricité

Secrétaire : Mme BOUCHEZ

Ce travail a été effectué au Centre de Carbochimie de la Faculté des Sciences de Lille.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN qui nous a inspiré et guidé.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur GIACET et Monsieur MAUREL, membres de notre jury, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous adressons nos remerciements à nos camarades de laboratoire et tout particulièrement à Monsieur GRAS, pour le soutien qu'ils nous ont apporté.

Nous tenons également à remercier les Houillères Nationales du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée.

Le but de ce travail est de développer et d'exploiter la technique de mesure de l'activité des catalyseurs. Reprenant le microréacteur différentiel à gaz porteur conçu par Bigourd (1) nous étudions la cinétique de la deshydrogénation de l'isopropanol sur des catalyseurs oxydes de zinc purs.

Bigourd (1) avait étudié une série de catalyseurs mixtes : oxyde de zinc - oxyde de chrome. L'étude texturale et structurale de ces catalyseurs (2) (de composition molaire $ZnO/Cr_2O_3 = 1/0$ à $1/1$) montra l'existence de 2 phases cristallines : la phase oxyde de zinc et la phase chromite. Les résultats obtenus permirent de conclure que la phase oxyde de zinc était la seule phase active et que l'oxyde de chrome sous forme chromite était un simple promoteur textural. Aussi, présentement, nous envisageons l'étude catalytique sur oxyde de zinc pur.

- Dans la première partie, nous traitons les divers problèmes chimiques rencontrés; tout d'abord la confirmation par analyse chimique de l'existence de 2 phases dans les catalyseurs mixtes, puis le dosage des éléments, notamment le dosage du zinc et enfin la préparation d'une série d'oxydes de zinc purs à partir de divers sels zinciques afin d'étudier l'influence de l'origine des catalyseurs.

- La seconde partie est consacrée à l'étude cinétique en envisageant les divers facteurs pouvant régir la vitesse de réaction. Nous reprenons l'étude de l'ordre de réaction, par rapport à l'isopropanol puis étudions l'effet d'un des produits de la réaction : l'acétone sur la vitesse de réaction.

P A R T I E C H I M I Q U E

Nous envisageons d'abord les analyses chimiques tant sur les catalyseurs oxyde de zinc associé à de l'oxyde de chrome que sur les catalyseurs oxydes de zinc purs. Puis nous aborderons le problème de la préparation d'une série de catalyseurs oxydes de zinc purs de diverses provenances.

CHAPITRE I

I. SERIE OXYDE DE ZINC - OXYDE DE CHROME

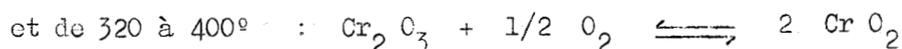
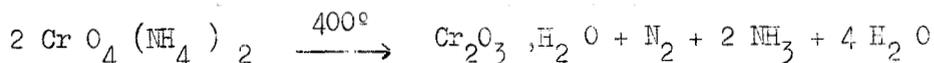
Cette série de catalyseurs a été préparée et étudiée cinétiquement par Bigourd (1). Nous avons réalisé :

A/. Séparation des phases oxyde de zinc et chromite

L'examen au microscope électronique (2) des différents catalyseurs mixtes de composition molaire $Zn\ O/Cr_2O_3 = 1/0$ à $1/1$ montre l'existence de deux phases : oxyde de zinc et chromite de zinc. Nous avons mis en évidence ces deux phases par analyse chimique. Nous inspirant de la méthode utilisée par OSBORN (3) pour extraire de faibles quantités de Zn O dans le zinc en poudre, nous réalisons la séparation sélective de la phase Zn O libre de la phase chromite en dissolvant l'oxyde de zinc dans une solution d'acétate d'ammonium.

Réactifs utilisés

- Zn O pur préparé par deshydratation d'hydroxyde de zinc provenant de l'action de l'ammoniaque sur le nitrate de zinc ; il est porté à 600° C.
- Cr₂O₃ pur fabriqué par décomposition thermique du chromate d'ammonium selon



Or d'après le "Hand book of Chemistry" (4) : CrO₂ et Cr₂O₃, H₂O sont solubles dans l'acide nitrique alors que Cr₂O₃ ne l'est pas.

Aussi, nous traitons le résidu provenant de la décomposition à 420° C pendant 24 heures du chromate d'ammonium à l'acide nitrique, le lavons et le séchons. Le Cr₂O₃ obtenu est alors porté à 600° C sous atmosphère d'hydrogène pendant 4 heures, afin d'être dans les mêmes conditions de traitement thermique que les catalyseurs utilisés.

- Chromite artificiel : préparé à partir du catalyseur à 35 % en masse de Zn O qu'on porte à 1100° C pendant 48 heures.
- Série de catalyseurs mixtes
- Solution d'acétate d'ammonium S comprenant

Acide acétique R.P.	258 g
Ammoniaque R.P.	d = 0,900 280 ml
Eau distillée pour compléter à 1 litre.	

Technique opératoire

Nous pesons une certaine masse de produit (0,5 à 1 g) dans un récipient en pyrex ; ensuite nous y ajoutons 35 ml de la solution S et agitons mécaniquement 5 heures durant, centrifugeons et éliminons la liqueur surnageante. Nous répétons cette opération ; puis lavons et centrifugeons 8 à 10 fois bien qu'à partir

du 5^e lavage les ions CH_3CO_2^- ne soient plus décelables par les ions ferriques.

Chronologie des manipulations

Nous avons d'abord vérifié la dissolution totale du Zn O pur, puis la non dissolution de l'oxyde de chrome pur et du chromite fabriqué. Alors seulement nous avons soumis les divers catalyseurs à la solution S.

Prenons en particulier les traitements subis par le catalyseur à 92 % de ZnO qui a été, auparavant, soumis à un traitement réducteur afin d'éliminer le peu de chromate pouvant s'y trouver.

Echantillon	Masse de catal. g	Résidu g.	% Zn O trouvé	% Zn O libre (x) calculé	Traitement subi avant les lavages
1	0,531	0,068	87,1	87,8	Traité par 35 ml de S. Agitation 5h
1	"	0,065	87,7	87,8	Résidu traité par 30 ml S Agit. 5 h
2	0,612	0,082	86,6	87,8	Traité par 35 ml de S. Agit. 10 h
3	0,816	0,120	85,3	87,8	Traité par 40 ml de S. Agit. 15 h
3	"	0,105	87	87,8	Résidu traité par 30 ml S Agit. 5 h
4	0,413	0,052	87,3	87,8	Traité par 35 ml de S. Agitat. 5 h
4	"	0,050	87,7	87,8	Résidu traité 30 ml S. Agitat. 5 h
4	"	0,0485	87,9	87,8	Résidu traité 30 ml S. Agitat. 5 h
5	0,816	0,109	86,5	87,8	Traité par 40 ml de S. Agitat. 5 h
5	0,816	0,103	87,1	87,8	Résidu traité par HCl N : 30 ml Agitation 1 h

(x) % Zn O libre calculé en supposant que tout le chrome se trouve à l'état de chromite, de formule $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Zn}$.

Il apparaît clairement qu'il est inutile d'agiter plus de 5 heures et que le traitement par 35 ml de solution S avec agitation de 5 heures, renouvelé, soit suffisant pour extraire tout le Zn O libre.

Un sixième essai avec traitement à H Cl 2,5 N, 2 fois 20 ml et une agitation de 2 fois 1 heure, nous fournit un pourcentage de 88 % de Zn O libre. Il est préférable d'employer l'acétate d'ammonium à la solution H Cl car l'élimina-

tion totale des ions Cl^- est très difficile, tandis que celle des ions CH_3CO_2^- et NH_4^+ est relativement facile.

Résultats

Nous avons fait subir ce traitement aux différents catalyseurs. L'ensemble des résultats est cohérent; le tableau ci-dessous donne la composition en oxyde de zinc libre et combiné des quelques catalyseurs analysés.

% Zn O nominal	% Zn O par analyse	% Zn O libre	
		mesuré	calculé
100	100	100	100
95	95,5	93,2	93
90	92	87,1	87,8
75	73,5	58,2	59,2
55	58	35	34,5
30	37	3	2,4
chromite	34,5	0	0
Cr_2O_3	0	0	0

Tous les pourcentages sont exprimés en masse.

% Zn O nominal : calculé d'après la pesée des nitrates de départ.

% Zn O libre calculé en supposant tout le chrome sous forme de chromite.

% Zn O par analyse : déterminé par différence après évaluation du Cr_2O_3 .

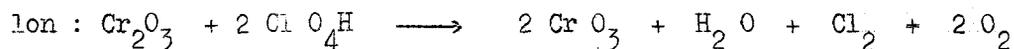
B/. Mise en solution des catalyseurs finis

Les catalyseurs oxyde de zinc-oxyde de chrome, recuits à 600°C , sont difficiles à mettre en solution ; ils résistent à l'eau régale. On emploie généralement la fusion alcaline, mais il y a alors d'inévitables pertes et la précision est au mieux de 2 %.

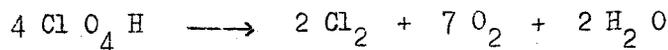
A chaud, l'acide perchlorique concentré à 65 % est un puissant agent d'oxydation et l'oxyde de chrome ne lui résiste pas (5) ; mais il est nécessaire de l'employer prudemment et d'éviter notamment de mettre des matières organiques à son contact.

Principe

A ébullition, la réaction d'oxydation est presque totale 99,5 à 99,9 % se-



Elle est accompagnée de la réaction de décomposition



La réaction d'oxydation est incomplète (0,1 à 0,5 %) à cause de la formation d'eau oxygénée, non mis en évidence, qui réagirait selon



On élimine cette réaction parasite en refroidissant rapidement ClO_4H restant et CrO_3 , H_2O formé et en diluant la solution finale.

D'autre part, la formation et l'éventuelle distillation du chlorure de chromyle est sans importance puisque l'on recueille les vapeurs dans une fiole contenant de l'eau où se produit l'hydrolyse du chlorure de chromyle. L'eau de la fiole sert ensuite à diluer la solution.

Appareil

Il comprend un ballon de 250 ml dans lequel on introduit une masse connue de catalyseur et l'acide perchlorique ; une allonge courbe, avec puits thermométrique, le relie à un réfrigérant dont l'extrémité plonge dans une fiole contenant de l'eau.

Mode opératoire

On opère constamment sous hotte ventilée.

On introduit 0,2 à 1 gramme d'oxyde de chrome dans le ballon avec 25 ml d'acide perchlorique à 65 %. On chauffe progressivement et on maintient une douce ébullition pendant 8 à 10 minutes ; puis on refroidit brutalement en plongeant le ballon dans l'eau froide, ce qui provoque l'absorption de l'eau de la fiole qui dilue et refroidit la solution. Après cette addition de 50 ml d'eau de la fiole on fait bouillir la solution pendant 10 minutes afin d'éliminer le chlore dissous.

Résultats expérimentaux

Nous avons d'abord vérifié que l'oxydation est réellement complète en utilisant de l'oxyde de chrome pur Cr_2O_3 porté à 600°C . Puis nous avons appliqué cette méthode de mise en solution aux catalyseurs mixtes et montré qu'elle convenait. Nous avons dosé Cr^{6+} obtenu par la méthode classique suivante :

A la solution perchlorique, on ajoute H_2O jusqu'à obtenir un volume de 200 ml, puis 10 ml de SO_4H_2 6 N et 5 ml de PO_4H_3 concentré et enfin 8 gouttes de diphénylamine sulfonée à 0,5 %. On titre par une solution de sel de Mohr N/10 en solution SO_4H_2 normale jusqu'à ce que la teinte violette qui apparaît progressivement vers la fin du dosage disparaisse brusquement.

Remarquons :

- qu'il faut utiliser le sulfonate de diphénylamine et non le sulfate pour obtenir une solution aqueuse à 0,5 % d'indicateur à cause de la très faible solubilité du sulfate.

- que le virage est très net (à la goutte).
- que les ions Zn^{2+} n'ont aucun effet sur la netteté du virage.

Masse Cr_2O_3 utilisée g.	Masse Zn O g.	Masse Cr_2O_3 trouvée g.
0,311	0	(0,310 0,311
0,376	0	(0,372 0,373
0,315	0	0,313
0,430 g	0,466 g	(0,429 0,428

Catalyseur à 75 % de Zn O nominal, après réduction sous hydrogène pendant 6 heures à 430°C nous fournit pour une prise d'essai de 0,911 g un pourcentage de 26,4 et 26,5 d'oxyde de chrome.

Cette méthode qui oxyde le chrome tout en permettant la mise en solution des catalyseurs s'avère excellente.

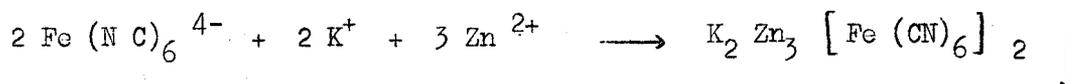
II. DOSAGE VOLUMETRIQUE DE Zn (II)

Nos catalyseurs sont et seront par la suite à base d'oxyde de zinc. Il s'avère nécessaire de pouvoir doser le zinc d'une manière simple et précise donc si possible par volumétrie.

1. Dosage volumétrique par le ferrocyanure de potassium

Principe

Zn (II) est précipité en milieu acide dilué par le ferrocyanure de potassium selon la réaction :



En présence d'un peu de ferricyanure, la fin de la réaction est mise en évidence par un indicateur d'oxydo-réduction : la p - éthoxychrysoïdine (6)

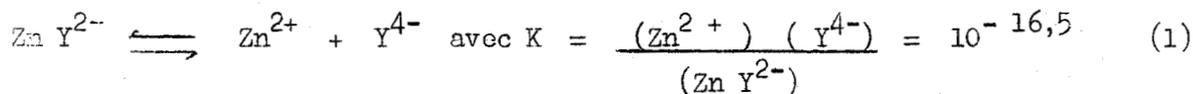
Réactifs

- . Solution p.éthoxychrysoïdine à 0,2 % dans $\text{SO}_4 \text{H}_2$ de densité 1,84, conservée à l'abri de la lumière.
- . Solution de ferrocyanure de potassium à 0,04 M additionnée de 0,2 g de $\text{CO}_3 \text{Na}_2$ par litre de solution afin de la stabiliser.
- . Solution de Zn Cl_2 à 0,6 M par dissolution de Zn dans H Cl.
- . Solution aqueuse de ferricyanure à 0,1 %.

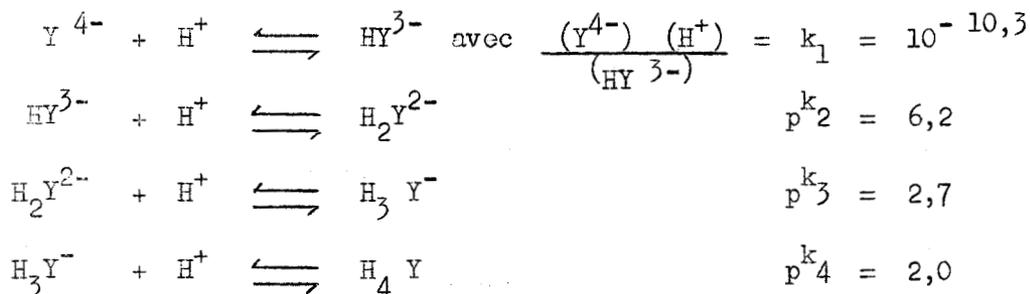
Mode opératoire

On prend 100 ml de solution zincique exempt de NH_3 afin d'éviter une abondante formation de sels d'ammonium. La température sera initialement de 90° C pour tomber à 70° C à la fin du dosage. On ajoute successivement 5 ml de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ concentré, 4 à 6 gouttes d'indicateur, 5 à 7 gouttes de solution de ferricyanure et on verse la solution de ferrocyanure jusqu'à l'obtention d'une coloration rose saumon persistante. On titre en retour, à l'aide d'une solution connue de Zn (II) jusqu'à coloration vert pâle, en opérant lentement car la réaction est lente.

Ainsi, pour le complexe $Zn Y^{2-}$ on a l'équilibre :



Or Y^{4-} est une base qui peut participer aux équilibres suivants :



Ainsi lorsqu'on va vers les milieux acides (Y^{4-}) diminue et le rapport :

$$\frac{(Zn^{2+})}{(Zn Y^{2-})} = \frac{10^{-16,5}}{(Y^{4-})}$$

augmente donc le complexe se dissocie.

On détruit donc le complexe vers les milieux acides.

Si on appelle C_Y la concentration totale d'EDTA libre :

$$C_Y = (Y^{4-}) + (HY^{3-}) + (H_2Y^{2-}) + (H_3Y^-) + (H_4Y)$$

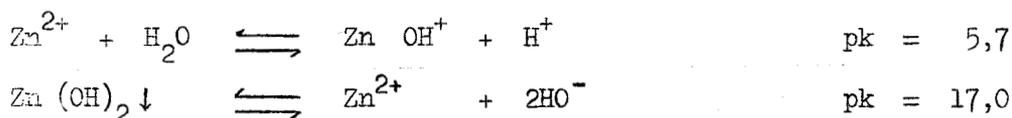
on obtient alors

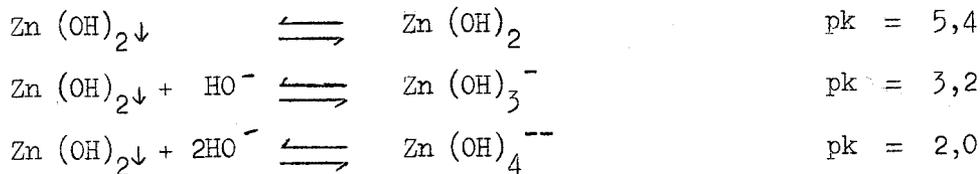
$$C_Y = / Y^{4-} / \left(1 + \frac{(H^+)}{k_1} + \frac{[H^+]^2}{k_1 k_2} + \dots \right) \quad (2)$$

D'autre part Zn^{2+} participe à des équilibres qui donnent $Zn OH^+$, $Zn (OH)_2$, $Zn (OH)_3^-$ et $Zn (OH)_4^{2-}$ vers les milieux alcalins et cela entraîne une destruction du complexe zinc - EDTA vers les milieux alcalins. Soit C_{zn} la concentration de zinc non complexé

$$C_{zn} = / Zn (OH)^+ / + / Zn (OH)_2 / + / Zn (OH)_3^- / + / Zn (OH)_4^{2-} /$$

Nous connaissons les diverses constantes :





en supposant que Zn (OH)_2 ne précipite à aucun moment, ce qui est vérifié. On en tire :

$$C_{\text{zn}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{\left\{ 1 + \frac{10^{-5,7}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-16,4}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-28,9}}{[\text{H}^+]^3} + \frac{10^{-41}}{[\text{H}^+]^4} \right\}} \quad (3)$$

La relation (1) est remplacée par la définition d'une constante apparente K' :

$$K' = \frac{C_{\text{zn}} \cdot C_{\text{Y}}}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{Y}^{2-}]} \quad (4)$$

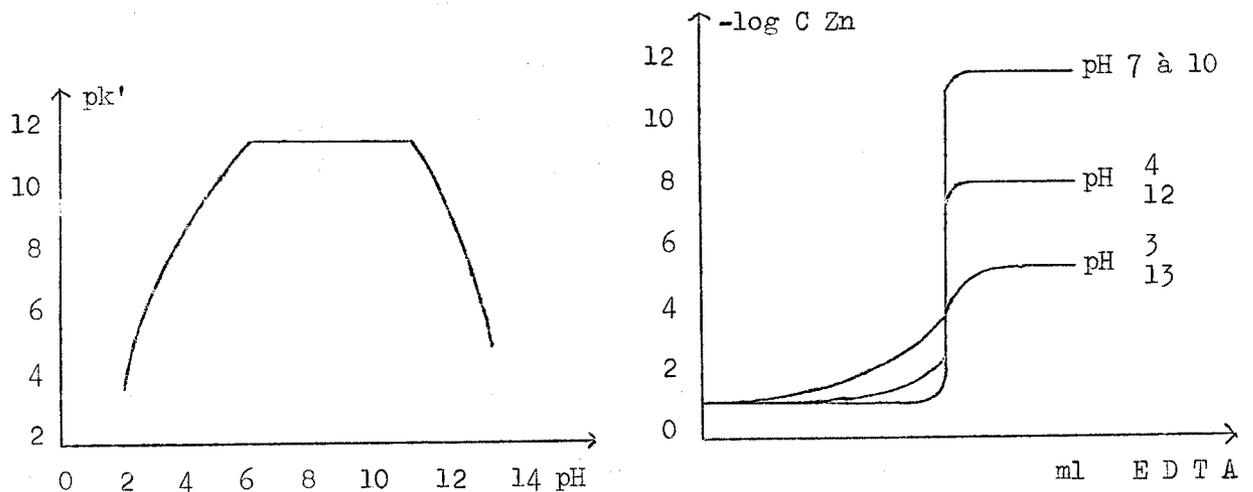
avec C_{zn} et C_{Y} les concentrations totales de Zn (II) et de Y sous toutes les formes exceptée la forme chelate : Zn Y^{2-} .

soit en tenant compte des expressions (1) (2) et (3)

$$(4) = K' = 10^{-16,5} \left\{ 1 + \frac{10^{-5,7}}{[\text{H}^+]} + \dots + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10,3}} + \dots \right\}$$

On peut construire, une fois pour toutes, pour le métal considéré, le graphique pk' en fonction du pH ou le déterminer expérimentalement.

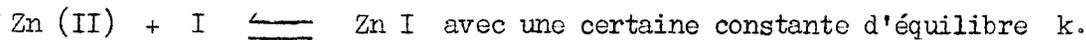
Pour le Zn nous obtenons :



Il apparaît clairement que l'on doit opérer en solution tamponnée vers pH 9 à 10 en tenant compte de la tendance à la diminution de pH lors du dosage. Ceci est confirmé par le graphique - log C Zn en fonction du nombre de ml d' edta versé.

Le point équivalent du titrage est mis en évidence par un indicateur de concentration qui se manifeste par une brusque variation de teinte quand tout le Zn (II) est sous forme de chelate. Le choix de l'indicateur de concentration est capital.

L'indicateur I forme avec Zn (II) un complexe selon l'équilibre :



L'indicateur seul a une teinte différente de celle qu'il possède à l'état associé. Pour que le dosage soit net, il est nécessaire que le virage de teinte soit franc. Il faut donc que le complexe Zn I soit moins stable que le chelate afin de libérer le zinc accaparé par l'indicateur et que cette restitution soit rapide. Il faut aussi que le milieu du virage coïncide avec le point équivalent du titrage au pH opérationnel.

En effet si on appelle C_1 la concentration totale d'indicateur non complexé par le cation, alors $k = \frac{[\text{Zn (II)}] \cdot C_1}{[\text{Zn I}]}$

Au milieu du virage de l'indicateur

$$C_1 = [\text{Zn I}], \text{ soit } k = [\text{Zn (II)}] \text{ d'où } p_{\text{Zn}} = -\log C_{\text{Zn}} = p_k$$

Nous pouvons représenter $p_k = p_{\text{Zn}}$ en fonction de pH pour tout indicateur et vérifier si sur pH choisi le point équivalent coïncide avec le milieu du virage.

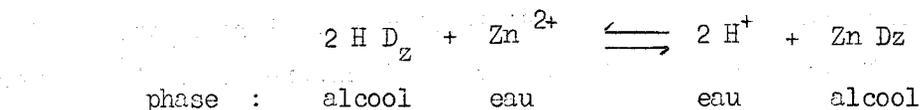
Nous avons utilisé plusieurs indicateurs de concentration avant de trouver l'indicateur convenable : le noir ériochrome T.

a) La dithizone d'après Charlot (9)

Principe

La solution zincique est titrée à PH = 4,5 par l' E D T A avec la dithizone en présence d'alcool, afin de solubiliser la dithizone et le dithizonate de zinc.

L'indicateur est dans la phase organique. On a l'équilibre



où H Dz vert et Zn (Dz)₂ rouge sont observables dans l'alcool.

Cet équilibre permet de suivre la concentration de Zn²⁺ dans la solution aqueuse qui se trouve à un pH fixe.

Réactifs

- . Solution d' E D T A à 18,6 g/ l. soit 0,05 M qu'on titre à l'aide d'une solution étalon de Zn (II).
- . Tampon acétate composé de 60 ml d'acide acétique, 77 g. d'acétate d'ammonium et de 940 g. d'eau.
- . Solution alcoolique de dithizone : 25 mg pour 100 ml d'alcool.

Mode opératoire

A 20 ml de solution peu acide contenant 30 à 60 mg de Zn (II) on ajoute 10 ml. de la solution-tampon, 30 ml d'alcool et 1 ml de solution d'indicateur. On titre par E D T A jusqu'à virage du rouge au gris.

Résultat

Pour le dosage de 20 ml. d'une solution étalon de zinc à 1,64 g/l nous trouvons qu'il faut : 9,00 - 9,40 - 9,25 - 9,05 ml de solution d'Edta, soit un écart de plus de 4 %.

Ces écarts sont dus à la difficulté de saisir le virage : la teinte vire progressivement du rose au gris mauve à reflets rougeâtres même en agitant vigoureusement.

L'équilibre entre les solutions alcoolique et aqueuse est long à s'établir et le dithizonate de zinc qui subsiste dans la phase aqueuse doit conférer le reflet mauve observé. La teinte n'est jamais d'un gris net même en versant un excès d' EDTA. Nous renonçons à cette méthode trop imprécise.

b) Le zincon (10)Principe

Le zincon forme avec Zn (II) un composé bleu aux pH 8 à 10 alors qu'en l'absence de zinc, il confère une teinte orangée à la solution.

Réactifs

- . Solution titrée de zinc.
- . Solution d' E D T A à 0,05 M.
- . Solution tampon à pH = 9,5 obtenue par dissolution de 40 g. de NO_3NH_4 dans 300 ml d'eau et par addition de NH_4OH jusqu'à pH = 9,5 puis on complète à 500 ml avec de l'eau.
- . Solution de zincon : on dissout 0,2 g de zincon dans 5 ml de Na OH 0,1 N et on dilue à 100 ml.

Mode opératoire

La solution zincique est neutralisée par Na OH puis tamponnée à pH = 9,5. On ajoute alors 6 à 8 gouttes d'indicateur qui colore la solution en bleu puis on verse goutte à goutte la solution titrée d' EDTA jusqu'à ce que la couleur vire du bleu au jaune orange.

Résultat

Le titrage direct de 52 mg de Zn (II) nécessite :

14,50 - 14,70 - 14,60 - 14,80 ml d' EDTA à \pm 0,25 ml

alors que le titrage par retour nécessite :

14,80 - 14,95 - 14,75 \pm 0,25 ml.

La précision est médiocre : 3 %. Il est probable que l'indicateur ne répond pas entièrement aux conditions exigées.

c) Noir Eriochrome T. (11) (12)

Le noir ériochrome T est très employé en complexométrie.

La solution aqueuse du colorant est bleue entre pH 8 à 12. A pH = 10 il forme des complexes colorés rouges avec le Mg, Zn, Cd, Pb et Hg et peut servir d'indicateur dans le titrage de ces métaux. Avec Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ et les métaux du groupe du platine, on obtient des réactions lentes et irréversibles, de sorte que l'indicateur ne peut convenir au titrage de ces cations et que ceux-ci sont gênants ; on les masque quand ils sont présents dans le dosage du zinc.

La solution aqueuse de noir ériochrome T est peu stable ; les solutions alcooliques sont beaucoup plus stables.

Principe du titrage direct

La solution zincique est neutralisée par NH_4OH puis tamponnée à pH = 10. On ajoute quelques gouttes d'indicateur qui colore la solution en rouge violet et verse une solution titrée d'EDTA jusqu'à ce que l'indicateur, privé de métal, devienne bleu.

Réactifs utilisés

- . Solution étalon de zinc obtenue par dissolution de zinc pur (99,9 %) dans solution HCl 6 M.
- . Solution d'EDTA à 0,05 M soit 18,6 g/l.
- . Solution-tampon à pH = 9,5 avec 27 g de $Cl NH_4$ R.P. 175 ml. de NH_4OH ($d=0,900$) et H_2O pour obtenir 0,5 litre.
- . Solution d'indicateur : 0,5 g de noir ériochrome T additionnée de 4,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 100 ml d'éthanol.

Mode opératoire

La solution acide de Zn (II) contenant 10 à 100 mg de zinc est neutralisée par NH_4OH puis tamponnée à pH = 9,5 - 10, par addition de 10 cc de la solution tampon. On ajoute 3 gouttes d'indicateur : la solution devient bleue. Tout en agitant mécaniquement on verse la solution titrée d'EDTA ; vers la zone de virage, la solution devient intensément violette (on ajoute éventuellement 1 goutte d'indicateur) et à la goutte suivante la solution est bleue. Le virage est très net.

III. IMPURETES CONTENUES DANS LES CATALYSEURS.

Il conviendrait de connaître le degré de pureté des oxydes de zinc obtenus. Ils contiennent tous des impuretés à l'état de traces notamment du Fe, Cd, Pb, Cu, As, Ag, Ca Il est impossible de les mettre en évidence par simple réaction sur un indicateur coloré spécifique. Il faut les séparer puis les doser. La bibliographie (14) - (15) - (16) montre la possibilité de les séparer sur résine échangeuse d'anions : Dowex 1 en opérant avec des liqueurs chlorhydriques de différentes normalités ; la séparation Zn-Cd qui est délicate se ferait en solution iodurée. On peut alors doser soit par colorimétrie, soit par polarographie.

Nous n'avons pu, faute de temps, essayer la détermination des impuretés contenues dans nos catalyseurs.

CHAPITRE II

PREPARATIONS D'UNE SERIE D'OXYDES DE ZINC PURS

Nous avons voulu vérifier l'importance du composé de zinc servant à obtenir l'oxyde. Pour cela, nous avons décomposé thermiquement : l'hydroxyde de zinc, le ZINCATE d'AMMONIUM, le FORMIATE, l'ACETATE, le CARBONATE et l'OXALATE de zinc.

Nous nous sommes attachés à obtenir un oxyde de zinc aussi pur que possible et de très fine granulométrie. Aussi nous avons utilisé les produits commerciaux les plus purs (qualité : pour analyses) et introduit le minimum d'impuretés.

Le critère de pureté est important. L'oxyde de zinc pur a des caractéristiques qui lui sont propres, telle la conductivité que l'on peut modifier en introduisant involontairement des impuretés. On étudie alors des catalyseurs plus ou moins "dopés" et on s'écarte du but poursuivi qui est l'étude du catalyseur oxyde de zinc pur.

D'autre part, plus les grains du catalyseur sont petits, plus son aire spécifique est grande. Nous cherchons toujours à obtenir un catalyseur qui présente une grande aire spécifique ; aussi nous avons opéré chaque précipitation dans les meilleures conditions de concentrations et de température.

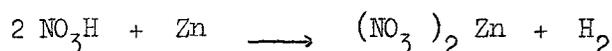
Nous précisons soigneusement chaque point des préparations afin de nous mettre dans les meilleures conditions de reproductibilité, celle-ci n'étant toujours qu'approximative.

En effet, il est impossible de garantir que certains facteurs pouvant influencer la préparation n'aient échappé à notre observation.

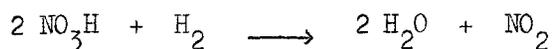
A/. Préparation à partir d'hydroxyde de zinc : Zn O₁

1° Préparation du nitrate de zinc

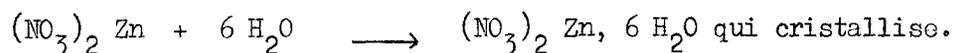
L'acide nitrique concentré, de densité 1,38, attaque le zinc pur R.P. selon la réaction :



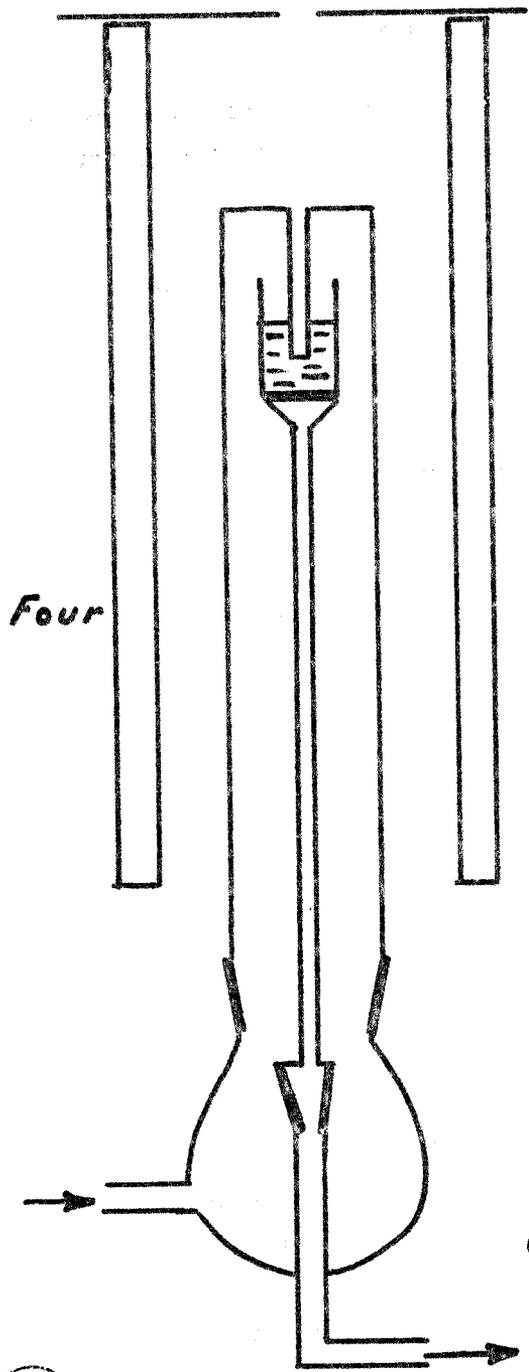
qui s'accompagne surtout de la réaction :



puis par refroidissement



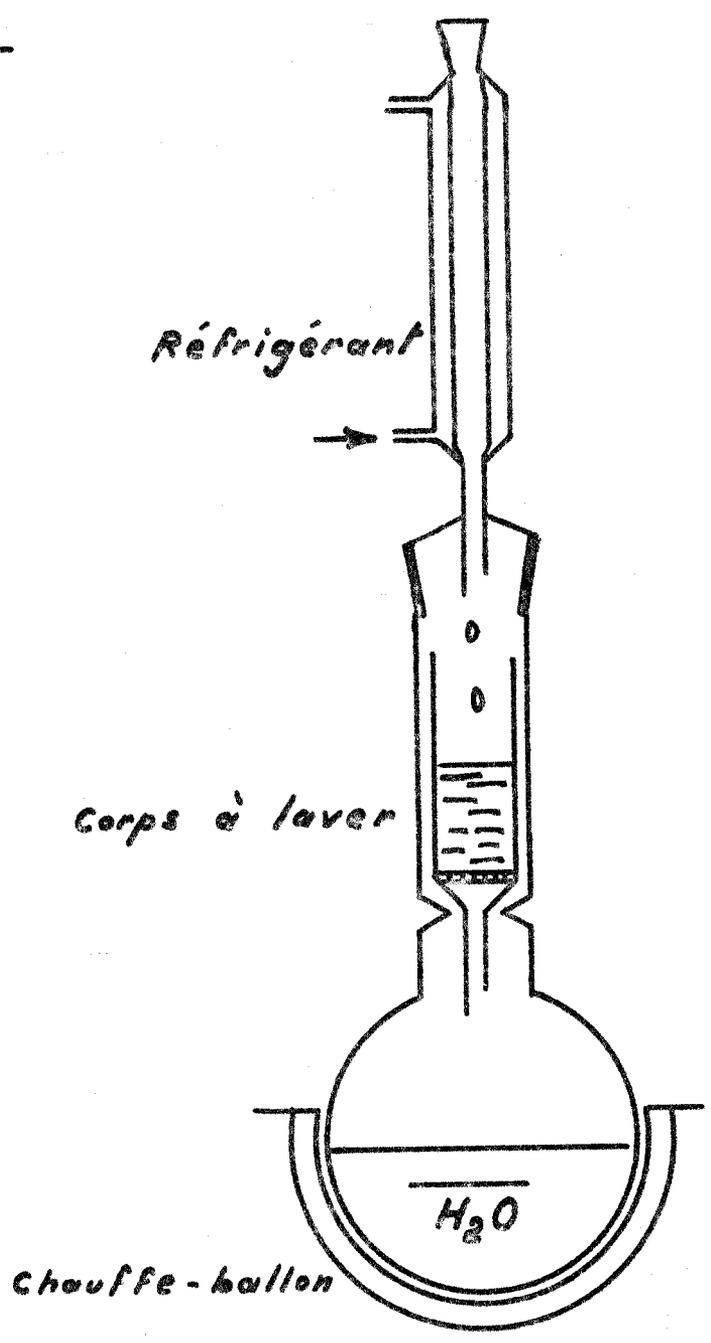
On parfait l'attaque par l'acide en plongeant l'erlenmeyer contenant les produits de réaction dans un bain-marie bouillant. Puis on laisse refroidir la solution de nitrate qui cristallise. On peut opérer une recristallisation si on désire obtenir un nitrate de zinc bien blanc, inutile dans la plupart des cas. Pour cela, on redissout le nitrate de zinc dans de l'eau bidistillée additionnée de 5 % d'acide nitrique, puis on fait recristalliser par refroidissement.



REACTEUR

Fig. 1

BUS
LILLE

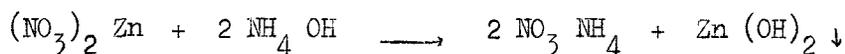


LAVEUR

Fig. 2

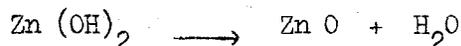
2° Préparation de l'hydroxyde puis de l'oxyde de zinc

On plonge ~~dans~~ le même erlen contenant une quantité connue de nitrate de zinc dans un bain-marie afin de fondre le nitrate dans son eau de cristallisation. Puis on ajoute quelques ml d'eau bidistillée afin d'obtenir une solution très concentrée de nitrate sans qu'il cristallise. En agitant sans cesse, on verse alors goutte à goutte une quantité calculée d'ammoniaque concentrée ($d = 0,900$). On prolonge l'agitation mécanique une heure durant. On a alors l'hydroxyde de zinc produit selon la réaction :



On recueille l'hydroxyde de zinc dans la nacelle du laveur-extracteur et, à l'aide de la trompe à eau on élimine les eaux-mères ; on ajoute 100 ml d'eau bidistillée afin d'éliminer une partie des nitrates absorbés. On place la nacelle dans le laveur-extracteur (cf fig. 2) pendant 4 périodes de 6 heures au cours desquelles l'hydroxyde est lavé. Lors du dernier lavage on ne peut déceler la présence d'ions NO_3^- à l'aide de la brucine.

L'hydroxyde est déjà en grande partie sous forme de Zn O car dès 50°C et même en présence d'eau l'hydroxyde se deshydrate (18) selon :



la réaction est totale à 125°C .

La nacelle contenant le mélange $\text{Zn O} - \text{Zn} (\text{OH})_2$ est mise à l'étude pendant une nuit à 130°C . Le Zn O obtenu s'effrite facilement alors qu'imparfaitement lavé il se prend en masse.

3° Traitement thermique

On place le Zn O obtenu dans le réacteur en quartz (fig. 1). On le soumet à différentes températures tout en le maintenant constamment sous un courant d'azote même lors du refroidissement.

Selon ROHMER (17) la décomposition du nitrate d'ammonium commence à 200°C et s'achève à 265°C ; il y aurait ainsi une libération d'ions NO_3^- qui réagi-

raient sur le Zn O pour reformer du nitrate de zinc. Les ions NO_3^- subsistent -
raient jusqu'à 360°C .

Aussi porte-t-on l'oxyde de zinc à $270^\circ \text{C} \pm 10^\circ$ pendant 15 heures. Puis on le relave au laveur-extracteur 3 fois 4 heures en renouvelant l'eau à la fin de chaque période et on le sèche. On replace l'oxyde dans le réacteur et on le soumet à 360°C pendant 3 heures puis à 430°C pendant 4 heures. On le relave une dernière fois pendant 24 heures, le sèche et le tamise. On recueille la fraction inférieure à 40μ .

Avant d'être utilisable il subit un dernier traitement à 600°C pendant 4 heures sous courant d'oxygène cette fois.

4° Remarques

. Nous n'utilisons pas le nitrate de zinc commercial car il contient une quantité appréciable de fer que l'on met en évidence en faisant réagir du sulfocyanure de potassium dans l'acétone sur le produit de départ. Le nitrate de zinc fabriqué ne donne, dans les mêmes conditions, aucune coloration.

. Le choix du nitrate de zinc comme sel de départ, de préférence aux autres sels, est dicté par la relative facilité d'éliminer totalement les ions NO_3^- (360°C) alors que les ions Cl^- subsistent jusqu'à 900°C .

De même nous préférons employer $\text{NH}_4 \text{OH}$ à Na OH , car il est presque impossible de se débarrasser totalement des ions Na^+ alors que les ions NH_4^+ s'éliminent facilement.

. Nous versons $\text{NH}_4 \text{OH}$ dans la solution de nitrate goutte à goutte et non l'inverse afin d'éviter la formation de zincate d'ammonium.

. L'agitation a pour but d'homogénéiser la précipitation et notamment d'uniformiser la grosseur des grains.

. L'emploi du laveur-extracteur présente les avantages suivants :

- il permet de laver les précipités à chaud ; or les nitrates de zinc et d'ammonium sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid, ce qui rend le lavage plus efficace.

- il permet de recycler la même eau de lavage ; l'eau du ballon s'enrichit progressivement en nitrates alors que la vapeur d'eau, condensée, servant au lavage, en est exempte.

. Nous employons l'oxygène de préférence aux autres gaz, sauf dans cette première préparation où nous avons utilisé l'azote comme gaz de balayage, car :

- il évite le frittage
- dans la décomposition des matières carbonées il oxyde à chaud le carbone pouvant se former lors de cette décomposition.

. Le réacteur utilisé garantit un balayage de toute la masse du solide.

B/. Préparation à partir du zincate d'ammonium : Zn O. 2

1° Préparation d'une solution concentrée de nitrate de zinc

2° Préparation d'hydroxyde de zinc

Nous opérons comme précédemment (A).

3° Obtention du zincate d'ammonium

On recueille 50 g. d'hydroxyde de zinc fraîchement précipité qu'on lave à l'aide de la trompe à eau, avec 1,5 l d'eau bidistillée à 20°. On redissout $Zn(OH)_2$ dans un excès d'ammoniaque R.P. ($d = 0,900$). On filtre la solution de zincate sur verre fritté de porosité 4 qui prend une très légère teinte "rouille". On met en évidence que cette teinte rouille est due à de l'hydroxyde ferrique : on sèche le filtre, y verse 3 ml d'acide chlorhydrique concentré et recueille la liqueur chlorhydrique dans un tube à essai ; celle-ci, de limpide, devient rougeâtre par addition de sulfocyanure. On élimine ainsi le peu de fer contenu dans le zinc de départ (% maximum de fer : 0,010 %).

La solution de zincate d'ammonium est mise dans un ballon à distiller, surmonté d'un réfrigérant. La solution est portée à douce ébullition chassant ainsi l'ammoniaque en excès et NH_3 provenant de la décomposition du zincate ainsi que l'eau selon les réactions :



4° Traitement thermique

Après lavage au laveur-extracteur 3 fois 12 heures et séchage, l'oxyde de zinc obtenu est mis dans le réacteur. Sous courant d'oxygène cette fois, il subit les mêmes étapes du traitement thermique précédent (a - 3).

On obtient finalement le Zn O 2. A

5° Préparation dérivant de la méthode Teichner (18)

On prépare comme ci-dessus une solution de zincate d'ammonium. Celle-ci est plongée dans un bain-marie à 70-80° C et on réalise la décomposition du zincate sous vide partiel grâce à la trompe à eau. Au bout de 5 heures, la majeure partie du zincate est décomposée. On recueille le Zn O ainsi obtenu et on lui fait subir le même traitement que pour le Zn O₂- A.

On obtient ainsi le Zn O 2 - B

Remarques

. On ne peut laver l'hydroxyde de zinc au laveur-extracteur car le mélange final Zn O - Zn (OH)₂ est peu soluble dans l'ammoniaque.

. La décomposition sous vide doit donner un oxyde de zinc de très fine granulométrie.

C/. Préparation à partir du formiate de zinc : Zn O₃

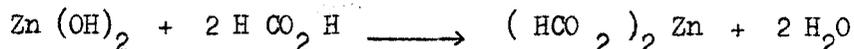
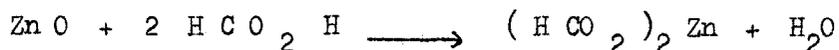
1° Préparation d'une solution concentrée de nitrate de zinc

2° Préparation de l'hydroxyde et oxyde de zinc

On reprend les deux premiers points de la première préparation (A)

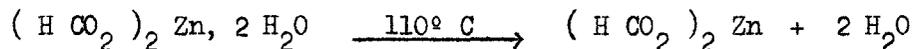
3° Obtention du formiate de zinc

On dissout le mélange $ZnO - Zn(OH)_2$ dans un excès d'acide formique R.P. La solution devient rapidement saturée en formiate, ce qui trouble légèrement la solution.

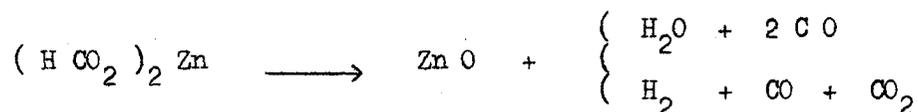


On chauffe la solution et ajoute de l'eau bidistillée jusqu'à complète limpidité ; puis on filtre. Le filtrat, recueilli dans un ballon à distiller, est porté à ébullition. On chasse alors la majeure partie d'acide formique en excès et l'eau. On verse la solution limpide et chaude dans un cristallisoir où le formiate de zinc, en se refroidissant, cristallise sous forme $(HCO_2)_2Zn, 2 H_2O$. L'essorage est inutile.

On place le cristallisoir pendant 24 heures à $130^\circ C$ dans l'étuve et on deshydrate ainsi le formiate car :

4° Traitement thermique

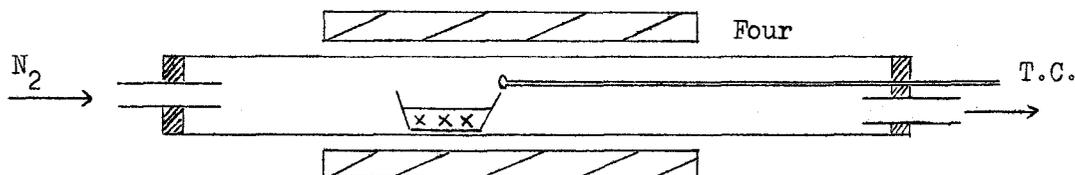
On fait subir au formiate de zinc le même traitement thermique qu'à toutes les préparations sous courant d'oxygène. A $430^\circ C$, le formiate est entièrement décomposé selon :



mais il est grisâtre, teinte certainement due à un dépôt de carbone.

Porté à $600^\circ C$ pendant 6 heures, sous oxygène, l'oxyde de zinc devient blanc. Relavé une dernière fois, il est ensuite séché et tamisé. On recueille la fraction inférieure à 40μ .

dans un réacteur horizontal, à larges ouvertures et sous courant d'azote afin d'éviter l'accumulation de gaz. L'acétate est placé dans une nacelle.



On élève progressivement la température jusqu'à 360° C en surveillant constamment le débit gazeux et on maintient cette température pendant 8 heures. Après refroidissement, on a un oxyde de zinc gris. On le soumet au laveur-extracteur pendant 3 périodes de 12 heures et on le sèche.

Puis on reprend le réacteur habituel et, sous courant d'oxygène, on porte le catalyseur à 380° C pendant 6 heures puis à 430° C pendant 4 heures. Après refroidissement on a encore un oxyde de zinc gris. On le reporte alors à 550° C pendant 3 heures puis à 600° ± 10 pendant 5 heures, toujours sous courant d'oxygène. On le relave une dernière fois, le sèche et le tamise. Le Zn O final est blanc.

Remarques

. Nous avons décomposé de la même façon de l'acétate de zinc commercial R.P. et obtenu un Zn O blanc très légèrement jaunâtre.

. Il faut veiller à l'écoulement continu de gaz car la décomposition de l'acétate est assez brusque et une grande accumulation de gaz risque de provoquer une explosion.

E/. Préparation à partir du carbonate de zinc : Zn O₅

1° Solution de nitrate de zinc

On introduit 150 g. de nitrate de zinc dans un bécher ; on fond le nitrate dans son eau de cristallisation et y ajoute quelques ml d'eau.

2° Solution de carbonate d'ammonium

Dans un second bécher, on dissout 50 g. de carbonate neutre d'ammonium R.P. dans de l'eau bidistillée. On porte la solution à 40° C.

3° Obtention du carbonate de zinc

Tout en agitant, on verse la solution de carbonate d'ammonium dans la solution de nitrate de zinc. Le carbonate de zinc précipite selon la réaction :

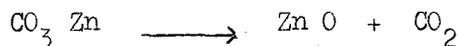


On recueille le précipité dans la nacelle et on le lave avec 0,5 l d'eau bidistillée à 100° qu'on soutire à l'aide de la trompe à eau, puis on le soumet au laveur-extracteur pendant 4 périodes de 6 heures. On le sèche à 120° C.

4° Traitement thermique

Le carbonate est placé dans le réacteur où il subit le traitement habituel de décomposition sous courant d'oxygène.

A 430° C le carbonate est entièrement décomposé selon :



On porte le Zn O à 600° C pendant 4 heures, sous oxygène, avant d'être lavé une dernière fois, séché et tamisé. On obtient le Zn O 5.

Remarques

. On a préparé un oxyde de zinc provenant de la décomposition thermique d'un carbonate de zinc obtenu selon la méthode de Huttig (19) en faisant réagir une solution de carbonate de sodium saturée en CO_2 sur une solution de nitrate. On pourra ainsi comparer l'influence de la nature du carbonate employé.

. Il se peut qu'il y ait une légère hydrolyse du carbonate d'ammonium donnant alors un peu d'hydroxyde de zinc en même temps que le carbonate de zinc.

F/. Préparation à partir de l'oxalate de zinc : Zn O₆

1° Solution de nitrate de zinc

Dans un bécher on prépare une solution concentrée de nitrate de zinc qu'on porte à 40°.

2° Solution d'oxalate d'ammonium

Dans un second bécher, on chauffe à 40° C de l'eau dans laquelle on dissout de l'oxalate d'ammonium R.P. en quantité calculée (68 g. d'oxalate pour 150 g. de nitrate de zinc).

3° Obtention de l'oxalate de zinc

On verse la solution d'oxalate NH₄ dans la solution de nitrate en agitant vigoureusement. On chauffe la solution quelques minutes afin de faciliter la précipitation de l'oxalate de zinc. On obtient un précipité poudreux d'oxalate de zinc totalement différent de l'oxalate NH₄ en aiguilles.

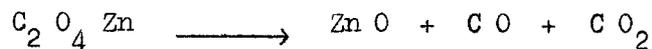


On ajoute alors 0,5 l d'eau bidistillée et on porte le tout à ébullition. On filtre sur verre fritté et on recueille le précipité partiellement lavé. On parfait le lavage en soumettant l'oxalate de zinc au laveur-extracteur pendant 2 périodes de 6 heures. On observe une perte de produit à cause de la faible solubilité de l'oxalate de zinc et de la grande solubilité de l'oxalate NH₄.

On le sèche. Les solubilités pour 100 ml. d'eau étant 12 g. pour l'oxalate d'ammonium contre 8,10⁻⁴ g. pour l'oxalate de zinc.

4° Traitement thermique

On décompose l'oxalate de zinc dans le réacteur habituel sous courant d'oxygène :



réaction totale à 430° C.

On fait subir un traitement thermique analogue à celui de la lère préparation (A). On obtient un oxyde de zinc blanc : ZnO_6 .

Remarques

Bien que l'oxalate de zinc soit légèrement volatil (cf Chemistry-Handbook) on n'observe pas de départ massif du produit dans le réacteur.

Nous n'avons pas vérifié si l'oxalate d'ammonium s'hydrolysait, auquel cas il y aurait production d'un peu d'hydroxyde de zinc.

G/. Conclusion

Nous n'utiliserons, dans ce travail, que les catalyseurs ZnO_1 et ZnO_5 . L'étude texturale et structurale de tous les catalyseurs a été faite (2) ; elle montre que les oxydes de zinc diffèrent les uns des autres tant par leur aspect que par leur aire spécifique. Ces catalyseurs serviront, par la suite, à des mesures d'activités spécifique et intrinsèque.

TABLEAU SYNOPTIQUE DES PREPARATIONS

Nomenclature	Schéma Général	
Zn O ₁	Zn $\xrightarrow{\text{NO}_3 \text{ H}}$ (NO ₃) ₂ Zn	$\xrightarrow{\text{NH}_4 \text{ OH}}$ Zn (OH) ₂ lavage t=130°C Zn O $\xrightarrow[\text{N}_2 \text{ 430}]{\text{T.T.}}$ Zn O $\xrightarrow[\text{O}_2 \text{ 600}]{\text{T.T.}}$ Zn O ₁
Zn O _{2-A}	"	$\xrightarrow{\text{NH}_4 \text{ OH}}$ Zn (OH) ₂ lavage $\xrightarrow[\text{excès}]{\text{NH}_4 \text{ OH}}$ zincate $\xrightarrow[\text{P=latm}]{\text{NH}_4 \text{ 100}^\circ}$ Zn O $\xrightarrow{\text{T.T.}}$ Zn O _{2-A}
Zn O _{2-B}	"	$\xrightarrow{\text{NH}_4 \text{ OH}}$ Zn (OH) ₂ lavage $\xrightarrow[\text{excès}]{\text{NH}_4 \text{ OH}}$ zincate $\xrightarrow[\text{P<latm}]{\text{NH}_4 \text{ 80}^\circ}$ Zn O $\xrightarrow{\text{T.T.}}$ Zn O _{2-B}
Zn O ₃	"	$\xrightarrow{\text{NH}_4 \text{ OH}}$ Zn (OH) ₂ lavage $\xrightarrow{\text{HCO}_2 \text{ H}}$ formiate Zn $\xrightarrow{\text{T.T.}}$ Zn O ₃
Zn O ₄	"	$\xrightarrow{\text{NH}_4 \text{ OH}}$ Zn (OH) ₂ lavage $\xrightarrow{\text{CH}_3 \text{ CO}_2 \text{ H}}$ acétate Zn $\xrightarrow{\text{T.T.}}$ Zn O ₄
Zn O ₅	"	$\xrightarrow{\text{CO}_3 \text{ (NH}_4)_2}$ C O ₃ Zn lavage $\xrightarrow[\text{O}_2 \text{ 600}^\circ]{\text{T.T.}}$ Zn O ₅
Zn O ₆	"	$\xrightarrow{\text{C}_2 \text{ O}_4 \text{ (NH}_4)_2}$ C ₂ O ₄ Zn lavage $\xrightarrow[\text{O}_2 \text{ 600}^\circ]{\text{T.T.}}$ Zn O ₆

LAVAGE : consiste à éliminer les eaux-mères puis à porter le résidu au laveur-extracteur pendant 4 périodes de 6 heures.

TRAITEMENT THERMIQUE : T.T. consiste à traiter les corps aux températures successives de
 270° C pendant 15 h sous courant gazeux
 360° C " 3 h " "
 430° C " 4 h " "
 600° C " 4 h " "



P A R T I E C I N E T I Q U E

I. MICROREACTEUR DIFFERENTIEL

Nous avons repris le microréacteur utilisé par Bigourd (1) en lui apportant quelques modifications dont :

- . le montage d'un bloc de catharomètres à deux cellules de mesure
- . la condensation plus poussée des vapeurs d'isopropanol et d'acétone en plongeant le piège dans un bain cryogénique porté à $-150^{\circ} \text{C} \pm 10^{\circ}$.
- . le montage d'un deuxième saturateur, en parallèle, afin de permettre la réalisation de mélanges binaires : azote-isopropanol et ternaires : azote-isopropanol-acétone.

La figure 3 nous donne le schéma général de l'appareil utilisé et permet la compréhension de son fonctionnement.

Nous avons successivement :

1° Circuit d'azote

Nous utilisons de l'azote purifié en faisant passer de l'azote de qualité R sur du cuivre actif porté à 350°C . L'azote contiendrait alors moins de $4.10^{-5} \%$ d'oxygène d'après GUERIN (20).

2° Circuit saturateur

L'azote purifié peut, soit aller directement dans le réacteur, soit traverser auparavant le circuit saturateur.

APPAREIL

E: Réfrigérant

R: Réacteur

P: Piège

S: Saturateur

T: Thermomètre

V: Volume tampon

C: Catharometres

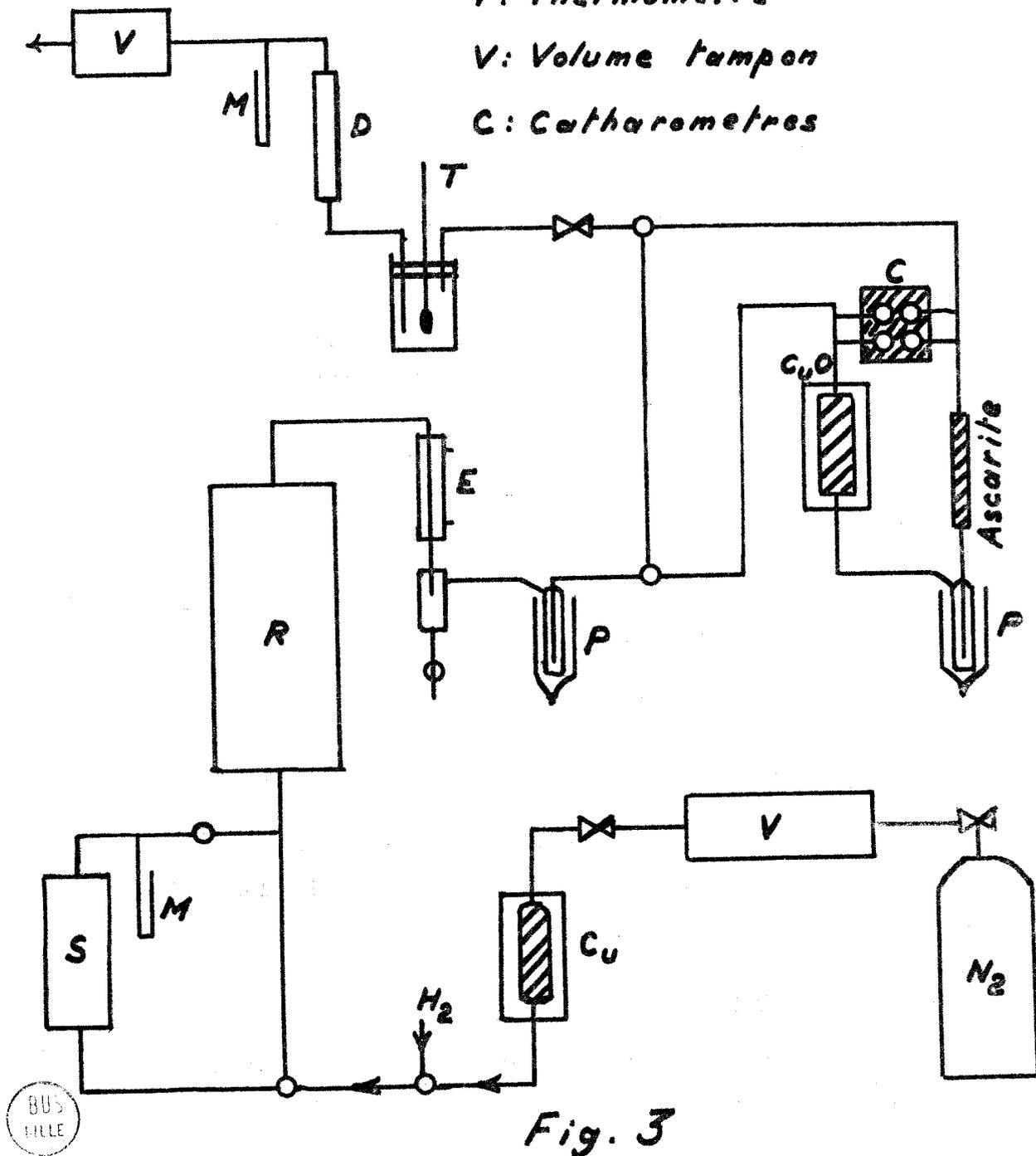


Fig. 3

SATURATEURS

- B: By-Pass
- D: Débitmètre
- C: Condenseur
- V: Vaporiseur

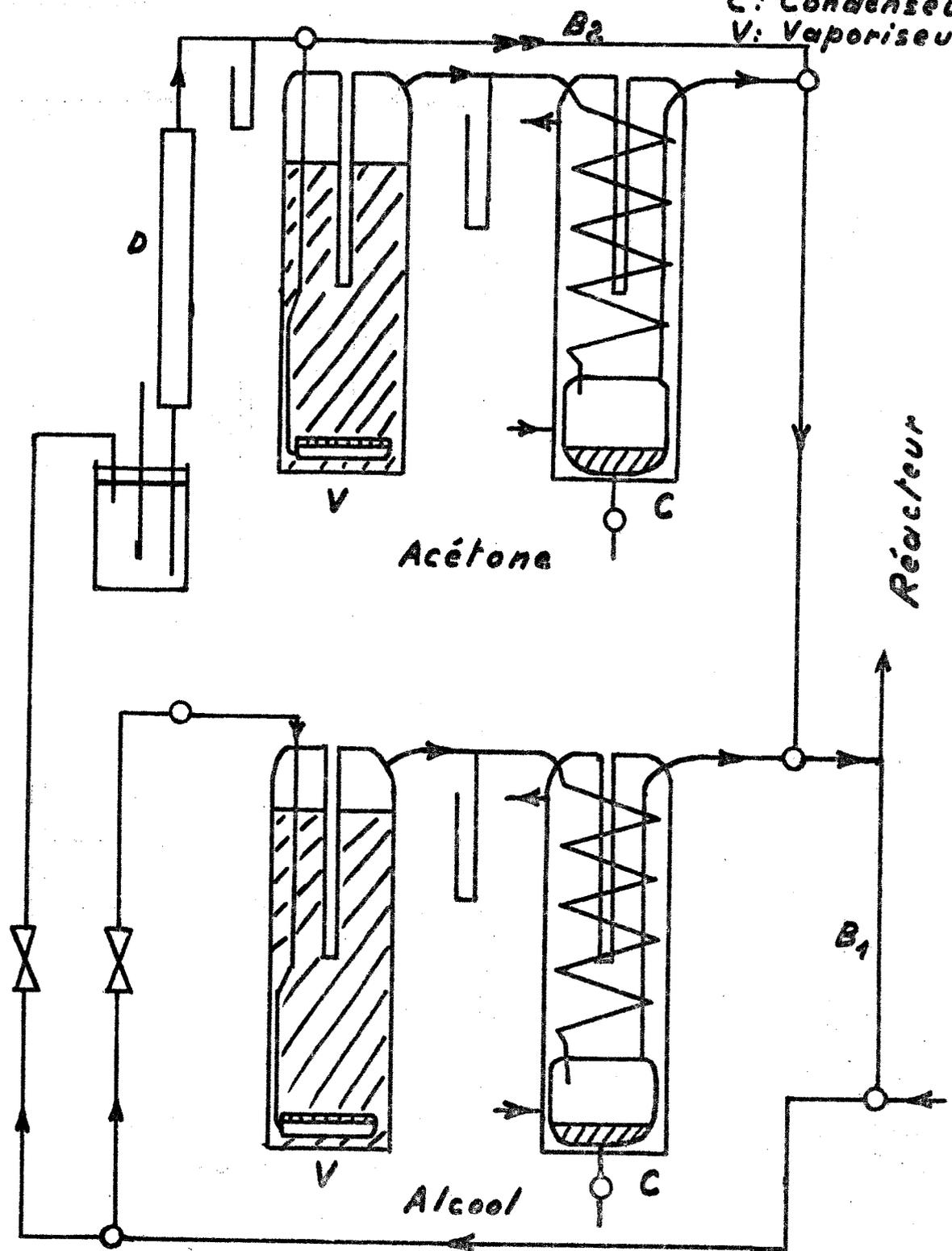
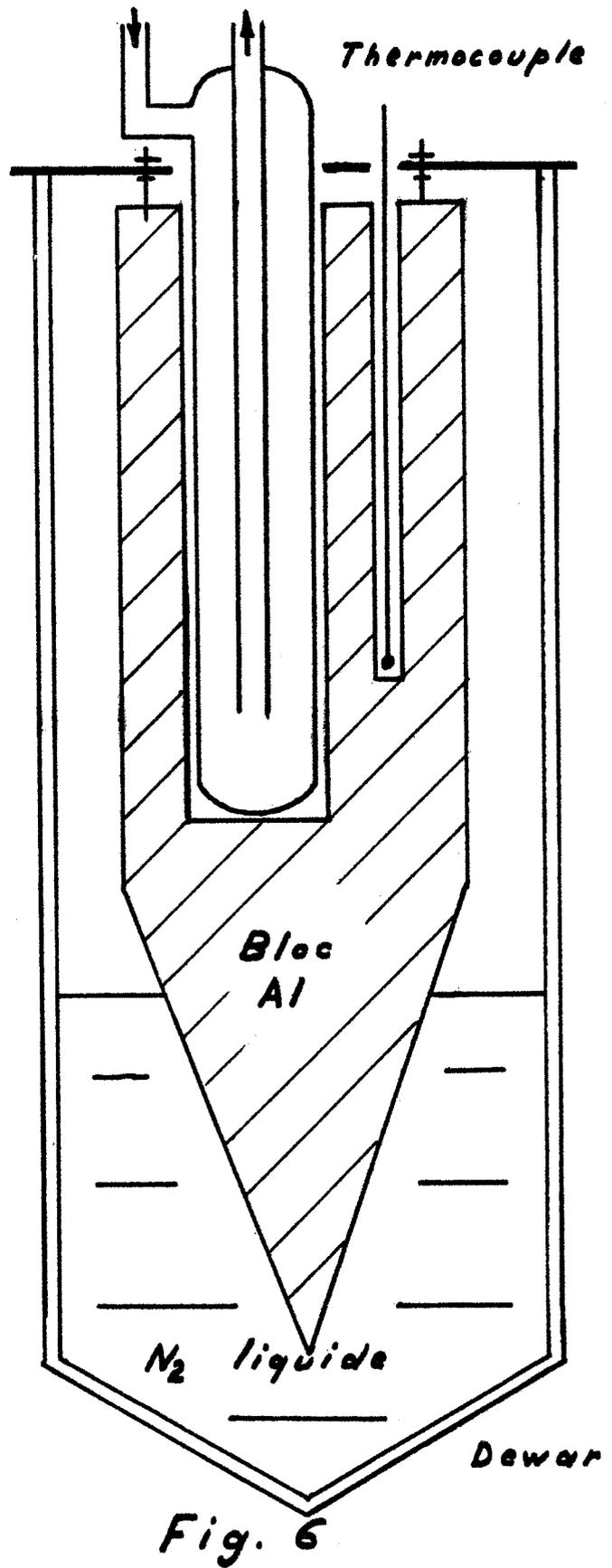
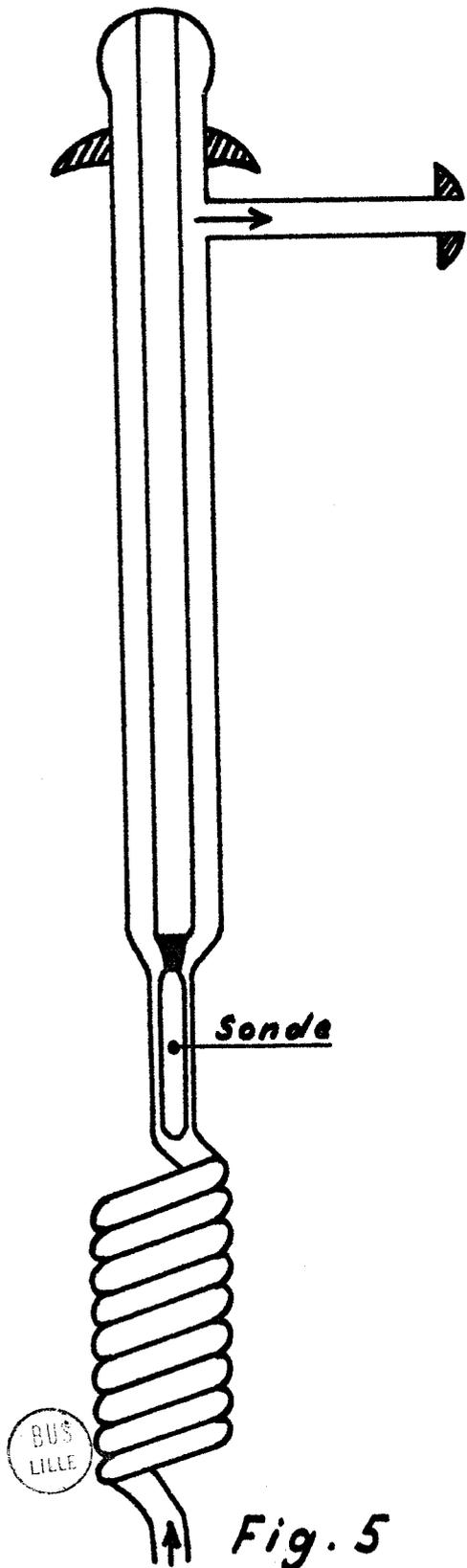
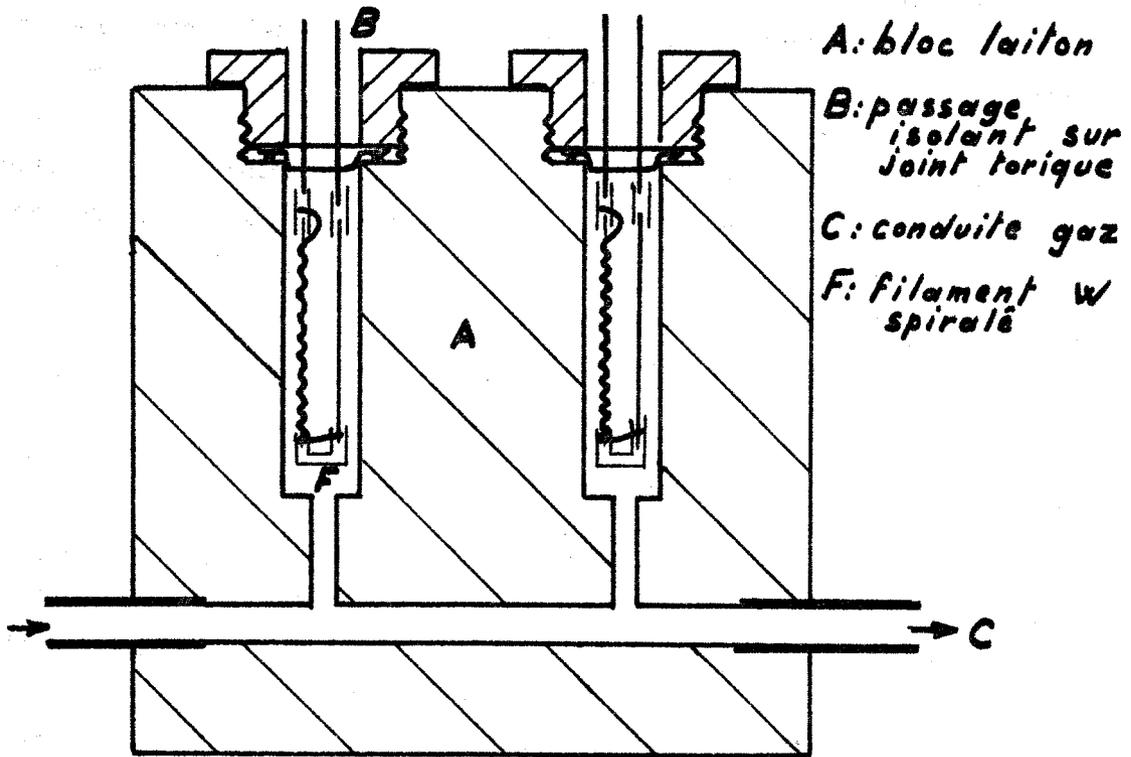


Fig. 4



CATHAROMETRES



COUPE

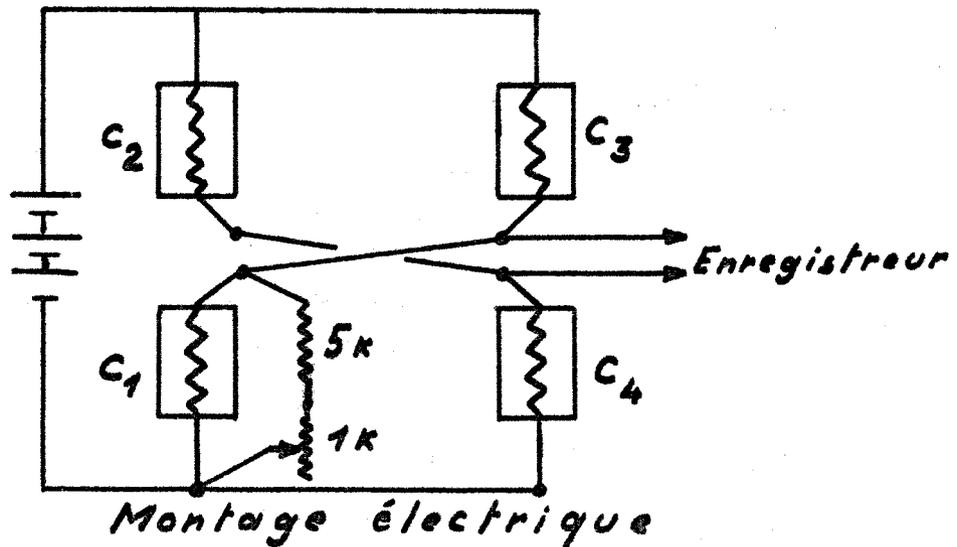


Fig. 7

Selon le circuit de saturation utilisé (cf figure 4) on réalise un mélange binaire : azote-isopropanol ou un mélange ternaire : azote-isopropanol-acétone. On atteint la saturation de l'azote en le sursaturant d'abord par passage dans le vaporisateur V porté à une température supérieure à celle de la saturation, puis en condensant l'excès de vapeur par passage dans le condenseur C thermostaté à la température de saturation au 1/50e de degré près. Il est entendu que tout le circuit saturateur est balayé par l'azote pendant quelque 20 à 30 minutes, afin d'éliminer tout l'oxygène tant gazeux que dissous qui s'y trouve.

3° Réacteur (1)

Il se compose de 2 parties (cf figure 5)

. une partie fixe servant à canaliser le gaz avec préchauffage de celui-ci avant d'atteindre le catalyseur et une partie mobile qui s'y ajuste. A l'extrémité de la partie mobile se trouve la sonde, contenant un filament de tungstène, et sur laquelle on pulvérise du catalyseur en une fine couche uniforme. La mesure de la résistance du filament fournit, après un étalonnage préalable, la température du catalyseur.

Le réacteur se trouve dans un four dont on régule électroniquement la température.

4° Condensation des produits

Un réfrigérant à eau condense une grande partie de l'alcool qui n'a pas réagi et de l'acétone produite ; ce qui échappe à la condensation est entièrement retenu dans le piège plongé dans un bain cryogénique (figure 6) porté à -150° C (21). Il est indispensable d'éliminer tout l'alcool avant d'envoyer le gaz à analyser dans le bloc de catharomètres car il perturbe la mesure.

5° Système analyseur

On analyse les mélanges azote-hydrogène à faible teneur en hydrogène (moins de 1 %) par catharométrie.

Le catharomètre est constitué de 4 cellules semblables à filaments de tungstène montées en pont de wheatstone (cf figure 7) ; 2 cellules sont en contact

avec le gaz à analyser et constituent les cellules de mesure, tandis que les 2 autres sont balayées par l'azote seul et forment les cellules de référence. Le pont de Wheatstone est alimenté par une batterie de 12 volts ; l'équilibrage du pont s'effectue par une résistance variable et réglable, montée en parallèle sur une des cellules. Le signal de déséquilibre du pont est envoyé sur un potentiomètre enregistreur. L'étalonnage s'effectue en envoyant dans le catharomètre un courant d'azote à divers pourcentages d'hydrogène et en enregistrant le déséquilibre correspondant du pont. On réalise des mélanges connus azote-hydrogène en faisant passer un débit connu d'azote dans le compartiment cathodique d'une cellule à électrolyse dont on mesure l'intensité du courant.

La déviation observée est linéaire avec le pourcentage d'hydrogène jusqu'à 3 % environ. On obtient un signal de 38 mV, pour une teneur de 1 % en hydrogène avec une faible dérive et un bruit de fond variable de 0,2 à 0,05 mV.

Pour les dernières mesures, nous avons utilisé une cellule commerciale Gow Mac de type 9454 qui présente une sensibilité de 24 mV pour 1 % d'hydrogène.

6° Mesure des débits

La mesure des différents débits d'azote est toujours faite par des rotamètres (R O T A) appropriés à la grandeur des débits ; ils sont associés à un thermomètre et à un manomètre, afin de tenir compte de la pression et de la température dans la lecture des débits. La précision est de l'ordre de 1,5 %.

L'emploi de pointeau de précision permet de régler finement le débit d'azote.

7° Circuit auxiliaire

Avant toute mesure d'activité, on soumet le catalyseur à un traitement réducteur pendant une nuit. On utilise de l'hydrogène purifié, exempt d'oxygène, par passage de l'hydrogène dans un appareil D E O X O.

II. INTRODUCTION

La mesure d'une vitesse de réaction dans un microréacteur différentiel n'est vraiment caractéristique d'un catalyseur que lorsqu'elle n'est pas soumise aux

phénomènes de diffusion.

Il est clair qu'à cause du transfert de matière, la phase fluide n'a pas rigoureusement la même composition au sein du fluide et à la surface du catalyseur. Le transfert de matière s'effectue à travers une couche de fluide qui, du fait de la viscosité, reste pratiquement identique à elle-même (car immobile) au voisinage du catalyseur. Le mouvement du fluide dans le réacteur ne la renouvelle pas. Les produits de réaction ont donc tendance à s'accumuler près du catalyseur dont la surface s'appauvrit simultanément en isopropanol. Il en résulte une différence de composition entre la phase réellement en contact avec le catalyseur et la phase fluide en mouvement au voisinage du catalyseur. Seule la diffusion limite cet écart de concentration. Cette diffusion se fait d'autant plus facilement que la couche immobile près du catalyseur est mince donc d'autant mieux que la vitesse linéaire dans le réacteur est plus grande. Si la vitesse linéaire du fluide est insuffisante, la composition de la phase fluide qu'on mesure est celle de la phase en mouvement, différente de la phase réellement en contact avec le catalyseur.

Dans notre cas, la diffusion interne ne dépend pas de la diffusion dans les pores des grains de catalyseur puisque le catalyseur utilisé : l'oxyde de zinc présente des macropores. La diffusion interne n'a lieu qu'entre les grains de la couche qui est toujours très mince ; elle est lente et semble indépendante du débit d'alcool quand la diffusion externe n'intervient plus (22).

La diffusion externe explique le fait expérimental suivant : pour un dépôt donné de catalyseur et à la même température de réaction, la vitesse de réaction observée croît d'abord avec le débit puis atteint une valeur limite et ne dépend plus du débit. Cette vitesse limite correspondrait au fait que la composition de la phase fluide en mouvement soit identique à celle en contact avec le catalyseur. On a atteint le régime de Schwab (23).

Notre microréacteur différentiel à gaz porteur nous permet l'étude de la vitesse de réaction en fonction de divers paramètres et ainsi d'établir les conditions requises pour obtenir l'élimination de l'influence de la diffusion externe. Selon les cas, la vitesse limite de réaction est :

1° facilement atteinte quand le taux de deshydrogénation est très faible soit à cause de la faible activité du catalyseur ou de sa faible masse, soit encore de la basse température de réaction.

- 2° atteinte de plus en plus difficilement au fur et à mesure que le taux de deshydrogénation augmente et nécessite d'opérer à très fort débit gazeux.
- 3° n'est plus atteinte pour le débit gazeux maximum permis par notre appareil. Bigourd (1) a montré qu'on pouvait alors recourir à la loi d'extrapolation suivante :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_0} + \frac{A}{F} \quad \text{avec}$$

V = vitesse de réaction observée.

V₀ = vitesse limite de réaction (indépendante de la diffusion externe).

A = constante sans dimensions.

F = débit gazeux total.

Nous avons vérifié plusieurs fois cette loi d'extrapolation de la vitesse et l'avons appliquée chaque fois que la vitesse limite n'était pas atteinte.

Il en résulte que l'activité du catalyseur dépend des pressions partielles de réactant (isopropanol) et des produits de réaction, lesquelles pressions sont déterminées par les phénomènes de dilution et de diffusion.

Aussi envisagerons-nous successivement l'étude de l'influence de la pression partielle d'isopropanol puis celle de l'acétone.

III. QUELQUES CONSIDERATIONS SUR L'ACTIVITE

Il convient d'examiner certains facteurs pouvant influencer l'activité des catalyseurs.

1° Dépôt de catalyseur et traitement réducteur

La technique du dépôt de catalyseur est la suivante : le catalyseur finement broyé est mis en suspension dans l'isopropanol. On pulvérise cette suspension sur la sonde-support qui tourne normalement au jet. La sonde est chauffée vers 90° C. On obtient ainsi une couche uniforme de catalyseur et de très faible épaisseur. L'adhérence du catalyseur sur la sonde en pyrex est souvent excellente.

Avant toute mesure d'activité, le catalyseur est soumis à un courant d'hydrogène purifié au D E O X O, pendant 15 heures et à 430° C. Bigourd a montré que

l'accroissement de la température de réduction provoque une diminution de l'énergie d'activation, mais que la reproductibilité est la meilleure quand on réduit à 430° C ; aussi nous avons opté pour cette température de réduction.

Il arrive que ce traitement réducteur déplace une plus ou moins grande partie du catalyseur que l'on retrouve au sommet du réacteur et perturbe ainsi la manipulation.

On constate également une influence sur le vieillissement du catalyseur.

2° Vieillessement

Le catalyseur oxyde de zinc pur vieillit rapidement. Il n'est guère utilisable plus de 2 jours, voire le plus souvent un seul jour. L'activité décroît de façon irréversible : il y a donc vieillissement.

Quelquefois, après emploi, le catalyseur présente un aspect grisâtre différent de son aspect initial : l'encrassement contribue peut-être à la diminution *de l'activité* du catalyseur.

Nous distinguons :

. Vieillessement hors des mesures d'activité :

que nous avons observé plusieurs fois, soit en laissant un catalyseur actif à 400° C sous hydrogène purifié la nuit qui avait le lendemain une activité nettement plus faible que la veille

soit qu'un catalyseur ayant été traité dans les mêmes conditions présente dès le départ une activité relativement faible sans rapport avec l'activité normalement observée.

Le problème du traitement réducteur est donc important.

. Vieillessement en cours d'activité :

Habituellement, nous opérons par essais de courte durée (20 à 40 minutes). Nous avons observé que la reproductibilité était assurée au cours d'une journée, quelquefois deux, si entre chaque essai le catalyseur demeurait sous courant d'azote purifié. Nous remarquons que l'oxyde de zinc pur vieillit beaucoup plus rapidement que l'oxyde de zinc associé à l'oxyde de chrome utilisé par Bigourd (1) qui obtenait, dans les mêmes conditions expérimentales, une bonne reproductibili-

té d'un jour à l'autre et ce, pendant plusieurs jours.

Les mesures rapportées dans cette thèse sont indépendantes du vieillissement. En effet, nous répétons la première mesure d'activité périodiquement, toutes les 3 ou 4 mesures, et vérifions ainsi l'état de vieillissement du catalyseur utilisé.

Nous avons réalisé un essai de longue durée et avons observé un faible vieillissement. Pour le Zn O 1, à 345° C, la vitesse initiale $2,75 \cdot 10^{-3}$ m/h décroît lentement jusqu'à $2,50 \cdot 10^{-3}$ m/h au bout de 150 minutes et semble s'y stabiliser pendant les 30 minutes suivantes.

3° Réaction secondaire

Nous avons vérifié que la réaction secondaire de deshydratation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc était négligeable dans les conditions expérimentales utilisées. Nous avons recueilli 2 échantillons gazeux de réaction, de teneur 1,0 % d'hydrogène et nous les avons analysés à la chromatographie. Nous avons détecté un très faible pourcentage de propène de l'ordre de $8,5 \cdot 10^{-3}$ % soit donc une réaction secondaire plus de 100 fois inférieure à la réaction de deshydrogénation.

IV. ORDRE DE REACTION

Notre montage permet de faire varier la pression partielle d'isopropanol P_i entre 30 et 270 mm de mercure.

A température constante, nous mesurons la vitesse de réaction limite V en fonction de diverses valeurs de P_i dans des conditions telles que la diffusion n'intervienne pas, c'est-à-dire soit que nous obtenons directement la vitesse limite, soit que nous appliquons la loi d'extrapolation pour l'obtenir.

Pour chaque température, nous construisons la courbe $\log v$ en fonction de $\log P_i$. Nous avons obtenu, en utilisant le seul Zn O 1, aux températures de
 $339^\circ - 346^\circ - 369^\circ - 385^\circ \text{ C}$
 une courbe qui, aux erreurs d'expérience près, a l'allure d'une horizontale (cf figure 8 a).

Ordre de Réaction

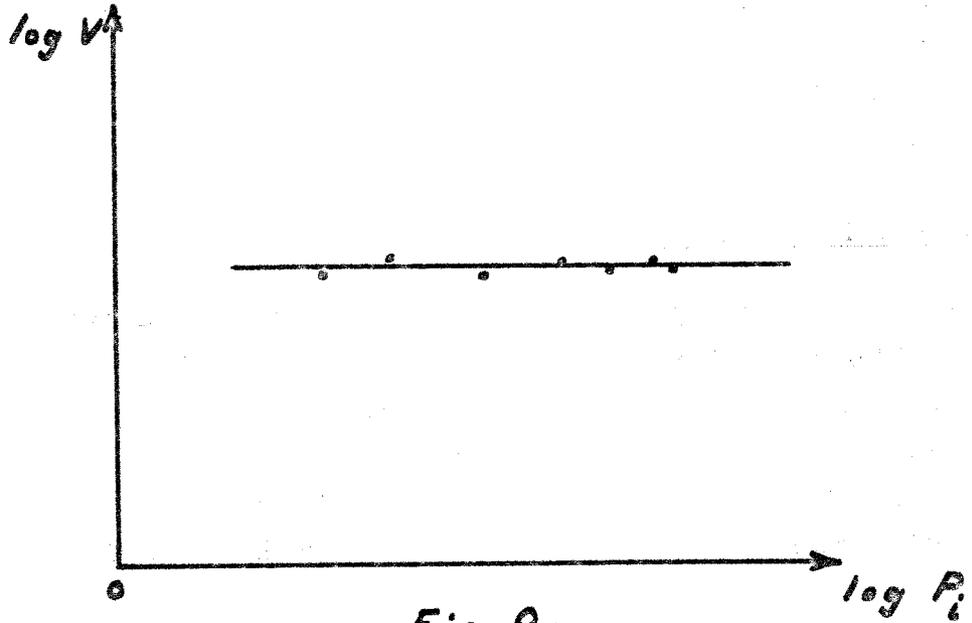


Fig. 8a.

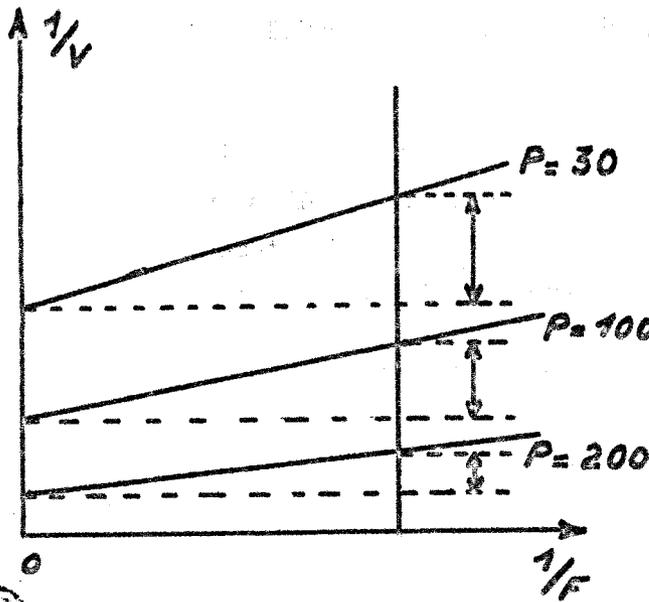


Fig. 8b.

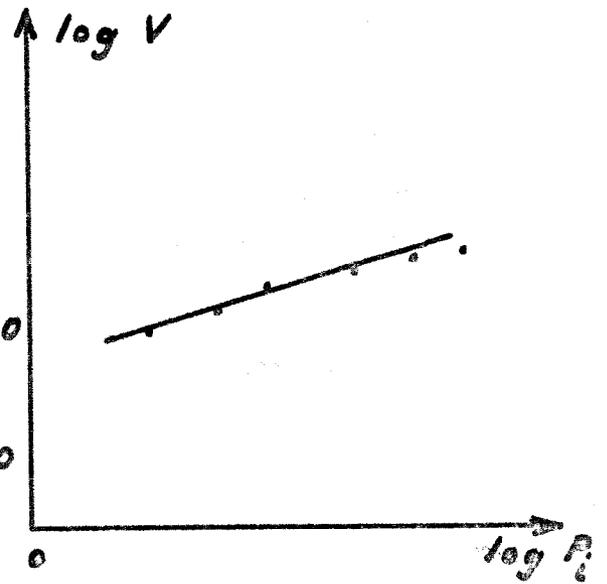


Fig. 8c.



Il semble donc que l'ordre de réaction par rapport à l'isopropanol soit très proche de ZERO.

Notons la discordance entre la valeur de l'ordre de réaction trouvée en employant $Zn O_1$ et la valeur trouvée par Bigourd (1) : 0,10 à 0,25 en utilisant comme catalyseur un oxyde de zinc pur de préparation voisine. Il convient de signaler qu'il a opéré à débit constant et faible : 0,23 mole/h auquel cas la vitesse limite n'était certainement pas atteinte. Cela pourrait sembler très important.

Mais, en opérant sur un catalyseur mixte, il a obtenu un réseau de droites représentant l'inverse de la vitesse $1/v$ en fonction du débit global $1/F$ pour diverses pressions d'isopropanol (figure 8 b).

Ces droites n'ont pas la même ordonnée à l'origine qui représente la valeur de la vitesse pour $1/F = 0$, soit donc la vitesse limite de réaction. A chaque pression partielle d'alcool correspond une vitesse limite propre, ce qui entraîne un ordre de réaction obligatoirement différent de zéro.

D'autre part, ces droites ont des pentes différentes : plus la pression d'alcool est grande plus la pente est faible.

Opérant à débit constant, on considère alors, pour chaque pression d'alcool, la valeur de la vitesse donnée par l'intersection de chaque droite avec une parallèle à l'axe des ordonnées d'abscisse $1/F = \text{constante}$. Il apparaît nettement sur la figure (8 b) que l'écart entre la valeur rapportée pour établir la figure (8 c) qui donne l'ordre de réaction et la valeur de la vitesse limite est d'autant plus grand que la pression d'alcool est faible. Il en résulte qu'en opérant à débit autre qu'à débit infini, on accentue la grandeur de l'ordre de réaction.

Dans un autre cas, toujours en utilisant un catalyseur mixte, Bigourd appliqua la loi d'extrapolation qui donne la vitesse limite et il trouva encore un ordre de réaction différent de zéro.

En conclusion, il est assez troublant de trouver un ordre de réaction proche de zéro. Il conviendrait peut-être de vérifier à nouveau l'ordre de réaction sur un autre catalyseur d'oxyde de zinc pur qui présenterait une aire spécifique plus importante que celle de l'oxyde de zinc $Zn O_1$ qui est faible.

V. EFFET DE L'ACETONE

Nous ignorons le mécanisme exact de la deshydrogénation de l'isopropanol. Plusieurs hypothèses ont été émises. Pour WOLKENSTEIN (24) l'étape déterminante est l'adsorption de l'isopropanol tandis que pour HAUFFE (25) c'est la désorption de l'acétone ; OTWINOWSKA (26) concilie les deux hypothèses précédentes en leur accordant une égale importance. La question reste toujours en suspens.

Expérimentalement, nous observons l'influence du débit sur l'activité du catalyseur et avons suggéré la grande influence de la diffusion. La variation de l'activité n'est pas explicable par la seule action de l'isopropanol puisque nous venons de montrer que l'ordre de réaction est proche de zéro. Nous sommes donc amenés à considérer l'influence des produits de réaction sur l'activité du catalyseur. Soit alors l'étude de l'influence de l'acétone sur l'activité.

Technique opératoire

Deux saturateurs en parallèle (cf figure 4) l'un à isopropanol, l'autre à acétone, nous permettent de réaliser divers mélanges gazeux à l'entrée du micro-réacteur. Nous pouvons opérer :

- . soit avec un mélange binaire : azote-isopropanol. La pression partielle constante d'alcool doit être comprise entre 25 mm et 220 mm de mercure.
- . soit avec un mélange ternaire : azote-isopropanol-acétone. L'emploi du by-pass B_2 permet le passage d'un débit d'azote presque égal à celui qui passait dans le saturateur à acétone. Ainsi, en conservant la même température de thermostatation du condenseur à isopropanol, nous obtenons la même pression partielle d'alcool dans les mélanges binaire et ternaire.

En faisant varier proportionnellement les débits d'azote dans les deux saturateurs, nous réalisons des mélanges ternaires à pressions partielles d'isopropanol et d'acétone constantes mais à débit global variable.

En maintenant constants le débit d'azote qui passe dans le saturateur à isopropanol, la pression totale à laquelle on opère, la tension de vapeur saturante d'acétone et le rapport tension de vapeur saturante d'alcool sur débit total d'azote, tout en faisant varier le débit d'azote dans le circuit à acétone, on réa-

lise alors des mélanges ternaires à pression d'alcool constante et à pression d'acétone variable.

Expériences réalisées

Nous avons toujours opéré à la même température de 365°C afin de pouvoir comparer les divers résultats obtenus. Nous avons surtout utilisé le ZnO_1 de faible aire spécifique et aussi le ZnO_5 provenant de la décomposition du carbonate et qui présente une aire spécifique plus grande.

Nous avons réalisé 2 séries d'expériences :

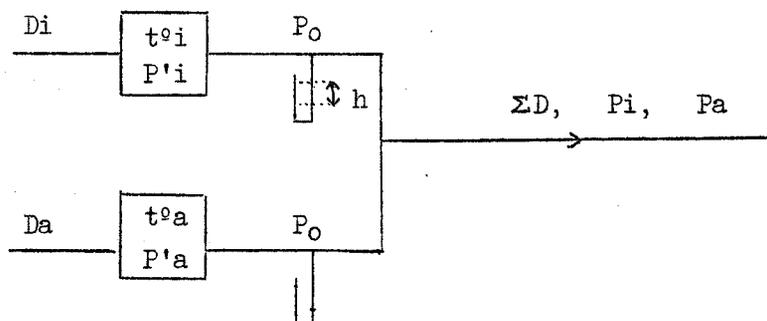
. la première série en opérant à pression partielle d'isopropanol constante successivement à 25 - 62 - 106 et 213 mm. et à pression d'acétone constante : 10 mm. tout en faisant varier le débit global. Soient les manipulations : $F_1 - F_2 - F_3 - F_5 - F_6$

. la seconde série en opérant à pression partielle d'alcool constante de l'ordre de 62 mm. et à pression d'acétone variable.

Pour cela nous avons fait varier le débit d'azote passant dans le saturateur à acétone et en augmentant de façon moindre le débit d'azote dans le saturateur à alcool ; la pression d'acétone varie alors de plusieurs mm. tandis que la pression d'isopropanol varie peu : 1 mm.

Soient les manipulations F_4 et F_7 .

Calculs théoriques des pressions partielles



Soient D_i Débit d'azote en mole.h⁻¹ dans le circuit isopropanol
 D_a Débit d'azote en mole.h⁻¹ dans le circuit acétone
 ΣD Débit global d'azote mole.h⁻¹

$$\Sigma D = D_i + D_a$$

t_i° t° de saturation en isopropanol et P_i' la tension de vapeur

t_a° t° de saturation en acétone et P_a' la tension de vapeur

P_o la pression totale mesurée = P atmosphérique + h.

n_i Débit d'isopropanol mol.h⁻¹

n_a Débit d'acétone mol.h⁻¹

P_i Pression partielle d'isopropanol à l'entrée du réacteur

P_a Pression partielle d'acétone à l'entrée du réacteur

Les relations suivantes sont vérifiées :

$$\Sigma D = D_i + D_a$$

$$\frac{P_o}{\Sigma D + n_i + n_a} = \frac{P_i}{n_i} = \frac{P_a}{n_a}$$

nous donnent :

$P_i = \frac{n_i \cdot P_o}{\Sigma D + n_i + n_a}$
$P_a = \frac{n_a \cdot P_o}{\Sigma D + n_i + n_a}$

La détermination de n_i et n_a s'effectue par :

$$\frac{P_o}{D_i + n_i} = \frac{P_i'}{n_i}$$

—————>

$n_i = \frac{D_i}{P_o/P_i' - 1}$

$$\frac{P_o}{D_a + n_a} = \frac{P_a'}{n_a}$$

—————>

$n_a = \frac{D_a}{P_o/P_a' - 1}$

On calcule successivement ΣD , D_a et D_i , puis n_i et n_a , et enfin P_i et P_a .

L'expression des pressions partielles peut s'écrire :

1° Cas général

$$P'i \neq P'a$$

Posons $A_i = P_o / P'i - 1$

$$A_a = P_o / P'a - 1$$

d'où $n_i = \frac{D_i}{A_i}$

$$n_a = \frac{D_a}{A_a}$$

$$P_a = \frac{P_o \cdot D_a}{A_a \left[\sum D + \frac{D_i}{A_i} + \frac{D_a}{A_a} \right]} = \frac{P_o \cdot D_a}{A_a \left[D_i \left(1 + \frac{1}{A_i} \right) + D_a \left(1 + \frac{1}{A_a} \right) \right]}$$

$$P_a = \frac{P_o \cdot D_a}{D_i \cdot \frac{A_a}{A_i} (A_i + 1) + D_a \cdot \frac{A_a}{A_a} (1 + A_a)} = \frac{P_o \cdot D_a}{D_i \cdot \frac{P_o \cdot P'i}{P'i \cdot P'a} (P_o - P'a) + D_a \frac{P_o}{P'a}}$$

soit $P_a = \frac{D_a}{\frac{D_a}{P'a} + \frac{D_i}{P'i} \cdot \frac{P'i}{P'a} \frac{(P_o - P'a)}{(P_o - P'i)}} = \frac{P'a \cdot D_a}{D_a + D_i \cdot \frac{P_o - P'a}{P_o - P'i}}$

de même $P_i = \frac{D_i}{\frac{D_i}{P'i} + \frac{D_a}{P'a} \cdot \frac{P'a}{P'i} \frac{(P_o - P'i)}{(P_o - P'a)}} = P'i \cdot \frac{D_i}{D_i + D_a \cdot \frac{P_o - P'i}{P_o - P'a}}$

2° Cas particulier

$$\underline{P'i = P'a}$$

Obtenu avec

$$t^{\circ} a = 0^{\circ} 40 \longrightarrow P'a = 73 \text{ mm}$$

$$t^{\circ} \text{ isop} = 33^{\circ} 6 \longrightarrow P'i = 73 \text{ mm}$$

$$\text{Alors } A_i = A_a$$

$$\text{d'où } P_i = \frac{P'i \cdot D_i}{\Sigma D}$$

$$P_a = \frac{P'a \cdot D_a}{\Sigma D}$$

Des diverses formules nous en déduisons que :

. Pour obtenir des pressions partielles P_i et P_a constantes, il suffit que le rapport $\frac{D_i}{D_a}$ reste constant.

. Pour avoir P_i constant et P_a variable, il faut, en maintenant P_o , D_i et $P'a$ constants que $\frac{P'i}{\Sigma D}$ soit constant et que D_a varie.

Pour les faibles variations de P_a que nous désirons, puisque $D_i > D_a$ nous faisons varier simultanément D_i et D_a mais davantage D_a .

Alors P_i varie très peu (1 mm) et P_a davantage (4 à 6 mm).

Nous avons obtenu

Résultats

Manip. F₁ - Zn O₁ - m = 1,7 ± 0,1 mg - t = 365° C

Variation du débit total à Pi et à Pa constants (Pi = 62 mm)

n°	Σ D. 10 ³ m/h	Di 10 ³ m/h	Da 10 ³ m/h	P'i mm	P'a mm	10 ³ ni m/h	10 ³ na m/h	Pi mm	Pa mm	10 ³ v m/h	Po mm	Ordre chronologique
1	225	190	35	73	73	19,2	3,54	62,1	11,4	0,67	795	2
a	395	333	62	73	0	33	0	62,7	0	0,94 ₅	810	1
2	299	252	47	73	73	25,2	4,7	62	11,5	0,71 ₅	803	3
b	223	188	35	73	0	19,1	0	62,5	0	0,96	792	4
3	259	219	40	73	73	22	4,0	62	11,4	0,71	802	5
c	299	252	47	73	0	25,2	0	62,5	0	0,93	805	6
4	395	333	62	73	73	33,6	6,26	61,9	11,4 ₅	0,73 ₅	797	7
d	259	219	40	73	0	22,2	0	62,8	0	0,96	795	8

Manip. F₂ - Zn O₁ - T° = 365° C

masse = 1,9 mg ± 0,1

Variation du débit total à Pi = 63 mm et Pa = 10,3 mm.

1	288	247	41	73	73	24,2	4,05	62,7	10,3 ₅	0,67 ₅	819	1
2	435	375	60	73	73	36,8	5,9	63,1	10,1 ₅	0,81 ₅	817	2
3	363	312	51	73	73	30,4	4,9 ₅	62,9	10,3	0,80 ₅	824	3
4	471	406	65	73	73	39,5	6,3	63,1	10,1 ₅	0,89 ₅	825	4
5	554	477	77	73	73	47	7,6	63,1	10,2	0,88	815	5

Manip. F₇ - Zn O₅

masse = 1,5 mg ± 0,1 - t = 365° C

Variation de Pa avec Pi constant à 62 mm.

n°	$\Sigma D \cdot 10^3$ m/h	Di 10^3 m/h	Da 10^3 m/h	P'i mm	P'a mm	10^3 ni m/h	10^3 na m/h	Pi mm	Pa mm	10^3 v m/h	Po mm	Ordre chronologique
x	467	390	67	73	0	39,1	0	62	0	3,10	800	1 - 4
1	455	391	64	73	73	39,1	6,4	62,2	10,2	2,57	802	2
2	473	392	81	73	73	39,2	8	61	12,5	2,45	805	3
3	486	394	92	73	73	39,4	9,2	60,5	13,9	2,37	805	5

Manip. F₄ - Zn O₁ - t = 365° C

Variation de Pa à Pi constant

1	332	290	42	73	0	29	0	64	0	0,54 ₅	802	1
2	330	287	43	73	73	29	4,3	63,2	9,2 ₅	0,46 ₅	803	2
3	354	299	55	73	73	29,9	5,5	62	11,5	0,44	802	3
4	352	297	55	73	0	29,7	0	62,3	0	0,54	803	4
5	399	328	71	73	73	32,8	7,1	61	13,1	0,38	803	5
6	352	297	55	73	0	29,7	0	62,3	0	0,53	802	6

Manip. F₅ - Zn O₁ - m = 1,8 ± 0,6 mg - t° = 365° C

Variation du débit total à Pi = 213,5 mm et à Pa = 8,3 mm

n°	ED 10 ³ m/h	10 ³ Di m/h	10 ³ Da m/h	P'i mm	P'a mm	10 ³ ni m/h	10 ³ na m/h	Pi mm	Pa mm	10 ³ v m/h	Po mm	Ordre chrono- logique
1	382	396	56	240	0	141	0	215	0	0,99	795	1
2	282	245	37	240	0	109	0	215,6	0	0,92	784	3
3	433	373	60	240	0	162	0	215,7	0	1,03	793	5
a	542	464	78	240	73	199	7,8	213	8,3	0,96	800	7
b	382	328	54	240	73	142	5,5	213,5	8,3	0,88	795	2
c	435	373	62	240	73	161	6,2	213,5	8,25	0,91	793	4
d	526	451	75	240	73	193	7,5	213	8,35	0,80	803	6
e	287	246	41	240	73	108,8	4,2	213,7	8,25	0,78	784	8

Manip. F₆ - Zn O₁ - m = 1,4 ± 0,1 mg - t° = 365° C

Variation du débit total à Pi = 24,5 mm et à Pa = 11 mm

x	376	318	58	29	0	11,8	0	24,8	0	0,34	810	1,5
1	266	228	38	29	73	8,6	3,8 ₂	24,7	11,1	0,17 ₆	798	2
2	292	250	42	29	73	9,5	4,3 ₂	24,6	11,2	0,19 ₅	790	4
3	442	377	65	29	73	14	6,4	24,6	11,2	0,22	810	3
4	376	320	56	29	73	11,9	5,5 ₅	24,6	11,2 ₅	0,20 ₅	810	6

Manip. F_3 - $Zn O_1$ $m = 2,1 \pm 0,1$ mg - $t = 365^\circ C$

Variation du débit total à $P_i = 106,5$ mm et $P_a = 11$ mm

n°	$\Sigma D \cdot 10^3$ m/h	$10^3 D_i$ m/h	$10^3 D_a$ m/h	P'i mm	P'a mm	$10^3 n_i$ m/h	$10^3 n_a$ m/h	Pi mm	Pa mm	$10^3 v$ m/h	Po mm	Ordre chronolo- gique
1	218	183	35	124	0	34,5	0	107	0	1,28	780	7
2	284	239	45	124	0	45,3	0	107	0	1,37	780	5
3	393	331	62	124	0	60	0	107	0	1,52	805	3
4	465	386	79	124	0	69,7	0	106,8	0	1,59	805	1
a	218	183	35	124	73	34,5	3,6 ₁	106,5	10,9 ₅	0,96 ₅	780	2
b	285	241	44	124	73	44,7	4,5	106,5	11,0	1,08	790	4
c	395	332	63	124	73	61	6,3	106	10,9	1,24	801	6
d	461	387	74	124	73	70,5	7,3	105,8	10,9 ₅	1,27	808	8

Nous avons consigné l'ensemble des résultats dans les courbes F_1 à F_7 .

Nous pouvons en déduire :

L'acétone introduite modifie notablement l'activité du catalyseur ; il joue le rôle d'inhibiteur.

Le tableau suivant montre nettement l'influence de l'acétone :

Manipulation	Catalyseur utilisé	Vitesse 10^3 mole h ⁻¹	Pression d'alcool mm	Pression d'acétone mm	Débit global m/h	Effet (x) %	Vitesse à débit infini 10^3 mole/h
F ₆	Zn O ₁	0,335	25	0	0,385	40	
		0,20 ₅	25	11	0,385		
F ₁	Zn O ₁	0,95	62	0	0,385	21	0,95
		0,73 ₅	62	11,4	0,385		0,86
F ₃	Zn O ₁	1,46	106,5	0	0,385	20	1,94
		1,16	106,5	10,9	0,385		1,75
F ₅	Zn O ₁	0,92	213	0	0,385	15	1,34
		0,79	213	8,5	0,385		1,20
F ₇	Zn O ₅	3,10	62	0	0,50	18	
		2,56	62	10,2	0,50		

(x) Effet : évalue le % de diminution de la vitesse après introduction d'acétone.

Nous vérifions que :

. L'inhibition est réversible ; nous obtenons la même activité avant et après l'essai où nous introduisons de l'acétone.

Fig. 9

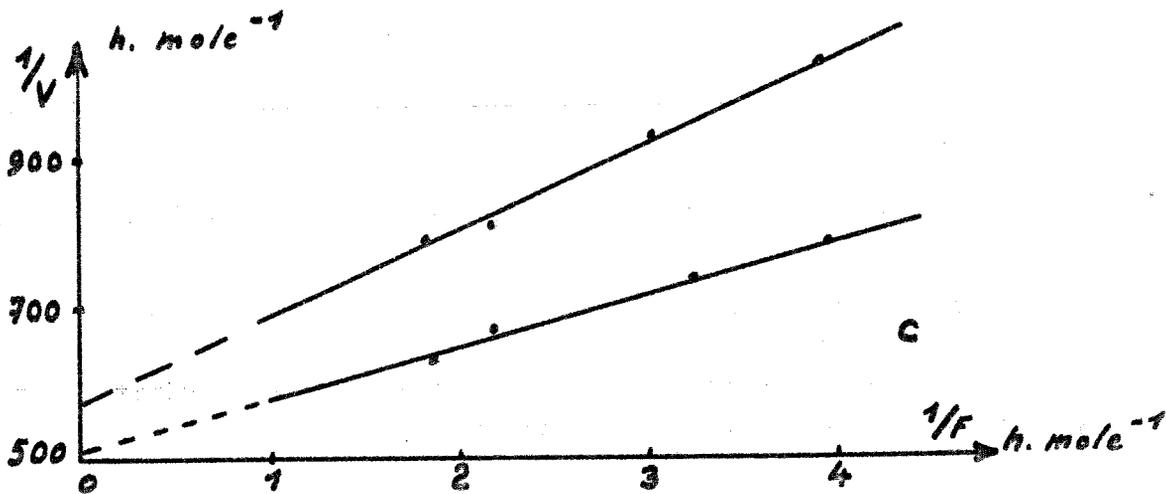
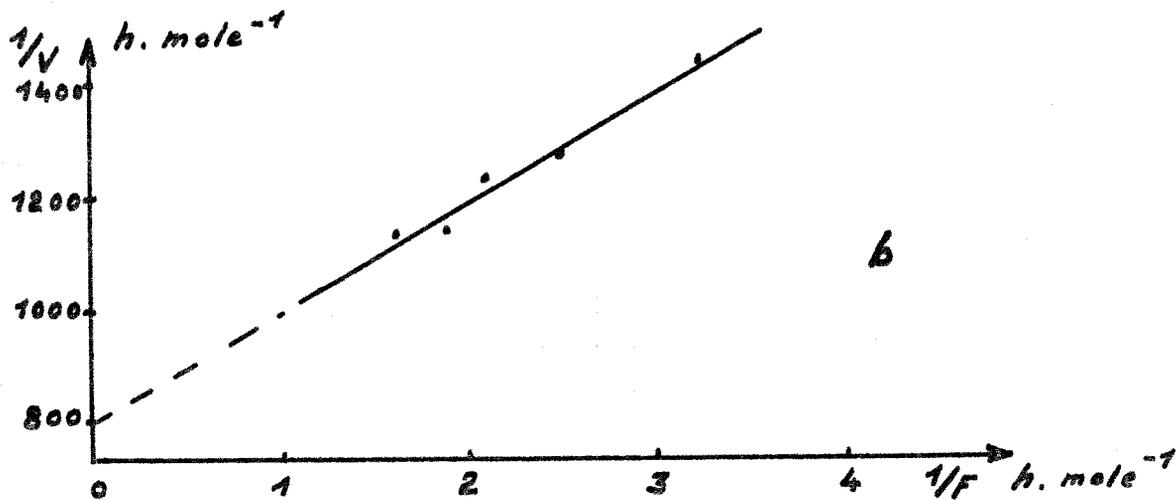
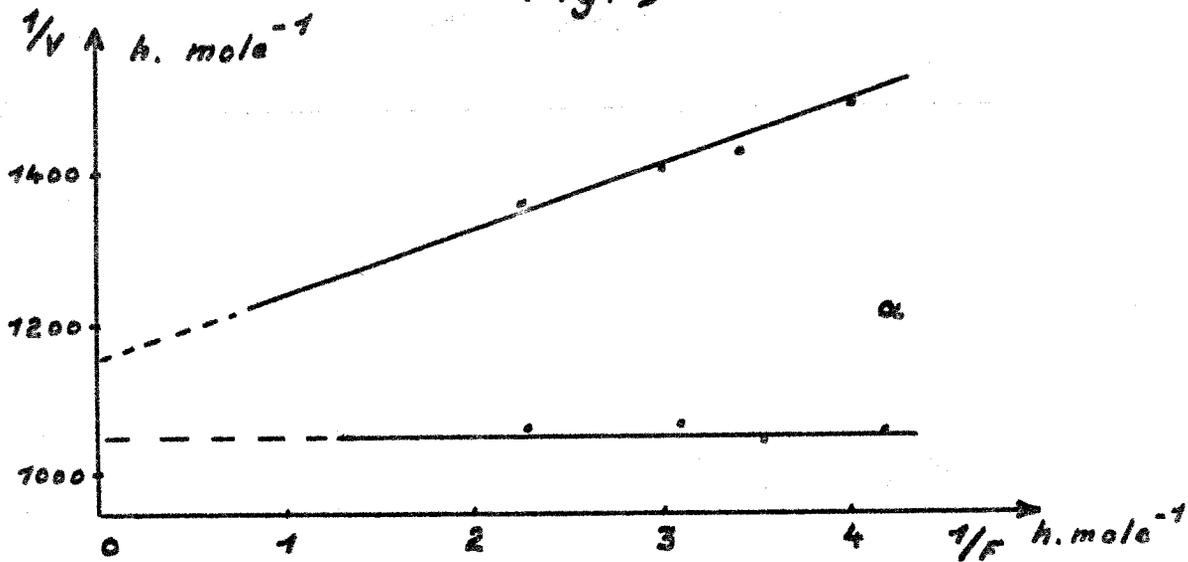
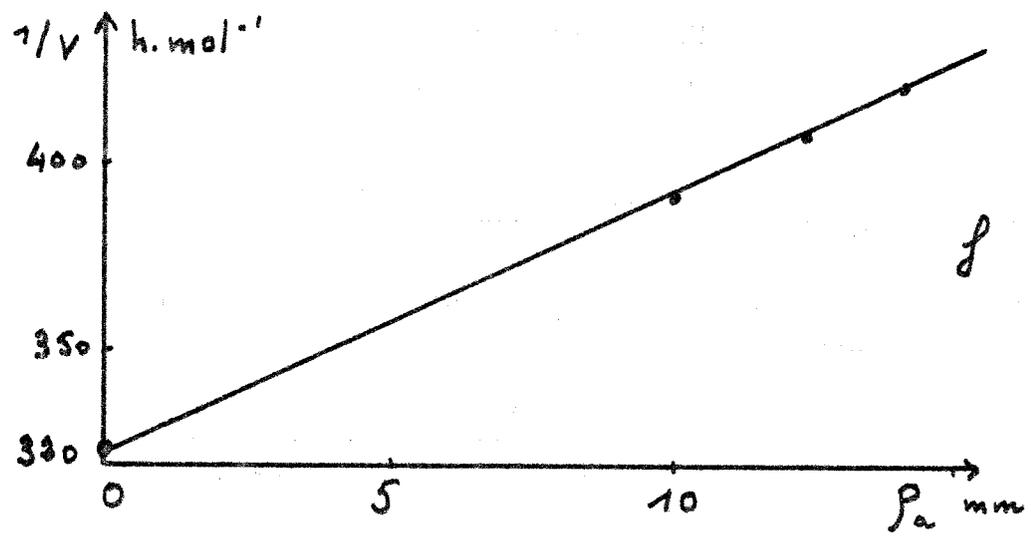
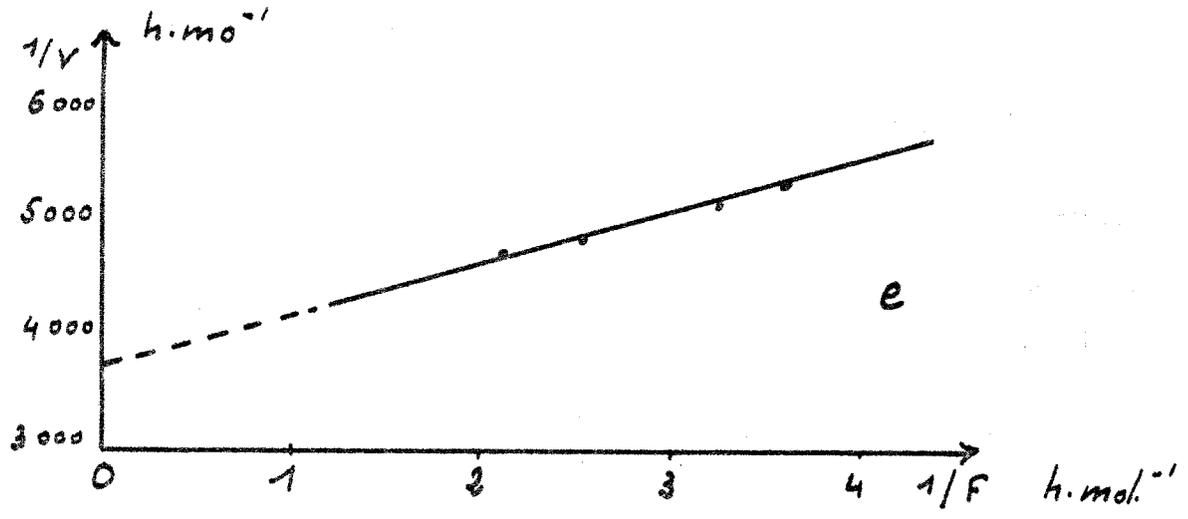
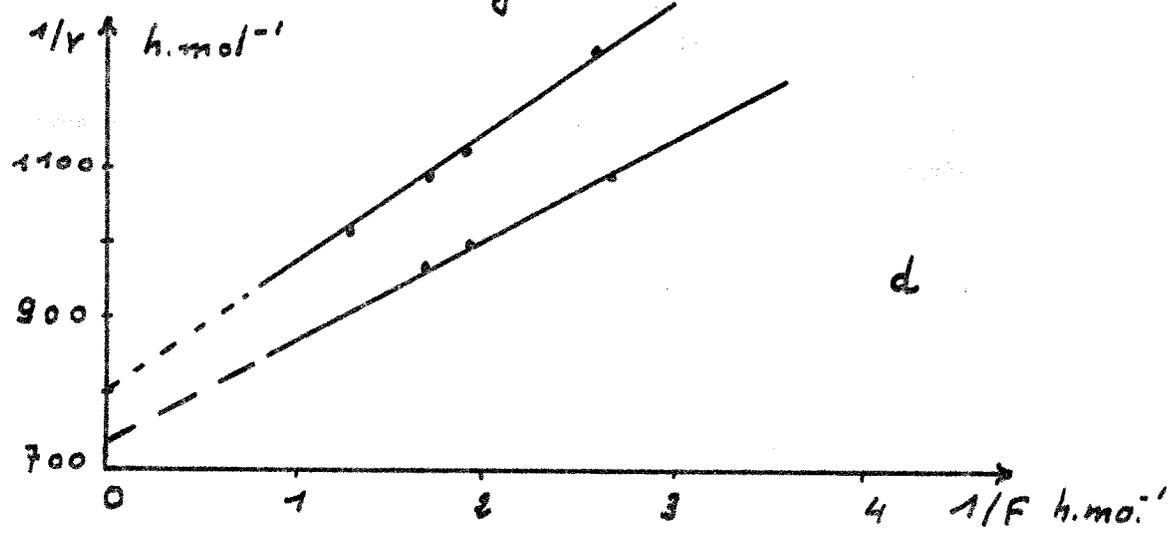


Fig 9



- . L'inhibition semble diminuer
 - . avec la pression partielle d'isopropanol
 - . avec le débit global.

. A pression d'alcool constante, l'inhibition croît avec la pression partielle d'acétone.

Effet de l'acétone sur le "Régime de Schwab"

Les diverses courbes : inverse de la vitesse $1/v$ en fonction de l'inverse du débit $1/F$, montrent une nette influence de l'acétone sur la vitesse observée. Il apparaît clairement que la vitesse limite de réaction soit beaucoup plus difficile à atteindre lorsque l'on introduit de l'acétone. Ainsi, pour une même pression partielle d'isopropanol, et avec introduction ou non d'acétone, l'écart entre les vitesses réellement observées est d'autant plus grand que le débit est plus faible. Examinons en particulier les courbes F_1 (figure 9 a). En l'absence d'acétone nous obtenons la vitesse limite alors que nous ne l'obtenons plus en introduisant de l'acétone qui a donc complètement modifié le régime cinétique.

Quant à la forme hyperbolique de la vitesse : $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_0} + \frac{A}{F}$ il apparaît :

- . qu'elle est vérifiée de façon probante en introduisant des mélanges binaires.
- . qu'elle est encore vérifiée, mais moins nettement, pour des mélanges ternaires.

Si nous extrapolons les courbes obtenues pour les mélanges binaire et ternaire à la même pression partielle d'isopropanol, nous trouvons des valeurs de la vitesse limite très proches donc l'acétone a une faible influence à débit infini.

Expression de la vitesse et pression d'acétone

BALANDIN (27) préconise que toutes les cinétiques de deshydrogénation catalytique ont pour expression cinétique

$$V = k \cdot \frac{\lambda_i \cdot P_i}{1 + \lambda_i \cdot P_i + \lambda_a \cdot P_a + \lambda_H \cdot P_H}$$

où P_i, P_a, P_H sont respectivement les pressions partielles d'alcool, d'acétone et d'hydrogène.

$\lambda_i, \lambda_a, \lambda_H$ sont respectivement les coefficients d'adsorption d'alcool, d'acétone et d'hydrogène.

AGROMONOV (28) la vérifia pour la deshydrogénation de l'isopropanol sur oxyde de zinc pur entre 320 et 390° C.

En introduisant des mélanges ternaires : azote - isopropanol - acétone, nous pouvons alors négliger la pression partielle d'hydrogène très faible vis-à-vis des autres pressions partielles et l'unité qui figure au dénominateur, très inférieur aux termes $\lambda_i P_i$ et $\lambda_a P_a$ car l'isopropanol et l'acétone sont fortement chimisorbés soit donc

$$v = k \cdot \frac{\lambda_i P_i}{\lambda_i P_i + \lambda_a P_a} \quad \text{ou encore} \quad I/V = I/k \left[1 + \frac{\lambda_a P_a}{\lambda_i P_i} \right]$$

La représentation graphique : inverse de la vitesse I/V en fonction de P_a est bien une droite (figure 9 f). Nous pouvons en déduire le rapport des coefficients d'adsorption λ_a / λ_i en effet nous avons :

$$\Delta \left(\frac{I}{V} \right) = \frac{\lambda_a}{\lambda_i} \cdot \frac{\Delta P_a}{P_i} \quad \text{soit} \quad \frac{\lambda_a}{\lambda_i} = \frac{62 \times 102}{15 \times 325} = 1,3$$

Puisque l'isopropanol est fortement adsorbé (ordre de réaction voisin de zéro) nous en déduisons que l'acétone est également très adsorbé ce qui explique son rôle d'inhibiteur.

Conclusion

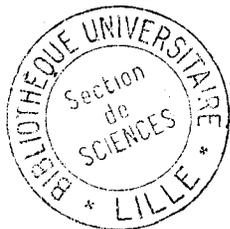
Un des produits de la réaction : l'acétone intervient dans la mesure de l'activité des catalyseurs. Son effet n'est pas aussi considérable qu'on pouvait l'espérer, surtout aux très fort débits et aux grandes pressions d'isopropanol. L'acétone a donc un rôle d'inhibiteur.

Nous ne pouvons étudier l'influence de l'autre produit de réaction : l'hydrogène avec l'appareil tel qu'il est conçu actuellement. En effet, nous ne pouvons mesurer par catharométrie, de façon précise, une très faible variation de la teneur en hydrogène du gaz sortant alors qu'il contiendra un pourcentage de l'ordre de 8 %. Nous devons modifier le principe de mesure de la vitesse de réaction et nous orienter, de préférence, vers une méthode de dosage en continu de l'acétone.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. BIGOURD Thèse de Doctorat Lille 1961.
- 2 L. PONSOLLE Thèse de Doctorat Lille 1962.
- 3 G.H. OSBORN Analyst 1951, 76, 114.
- 4 HANDBOOK Of Chemistry and Physics. published by Chemical rubber Publishing Co. Cleveland Ohio.
- 5 W. FURNESS Analyst 1950, 75, 485.
- 6 W.P. TYLER Ind. Eng. Chem, Anal. Ed 1942, 14, 114.
- 7 BJERAUM, SCHWARZENBACH, SILLEN - "Stability constants of metal ions Complexes with solubility products" Vol. I et II. Chemical Soc. Londres 1958.
- 8 RINGBÖM Ana l. Chim. Acta. 1958, 19, 525.
- 9 CHARLOT Méthodes de Chimie analytique. Analyse minérale quantitative 1961.
- 10 SADEK, SCHMIDT, REILLY Talanta 1959, 2, 38.
- 11 G. SCHWARZENBACH, BIEDERMANN - Helv. Chim. Acta. 1948, 31, 678.
- 12 BARNARD, FLASCHKA, BROAD - Chemist Analyst, 1956, 45, 86.
- 13 KINNUNEN, WENNERSTRAND Chemist Analyst, 1953, 42, 80.
- 14 LOWEN CARNEY Anal. Chem. 1955, 27, 1965.
- 15 KALLMANN, STEELE Anal. Chem. 1956, 28, 230.
- 16 BERG TRUMPER Anal. Chem. 1958, 30, 1827.
- 17 R.ROHMER, RAULT Bull. Soc. Chim. 1958, Juin 872.
- 18 TEICHNER Comptes Rendus Ac. Sciences. 1960, 3, 250.
- 19 HUTTIG Bull. Soc. Chim. 1940, 163, 5.
- 20 GUERIN Traité de Manipulations des gaz. p.343.
- 21 GUERIN Traité de Manipulations des gaz. p.159.

- 22 J.E. GERMAIN et Coll. Bull. Soc. Chim. 1961 p 1172.
- 23 SCHWAB et THEOPHILIDES J. Phys. Chem. 50, 1, 427 - 1946.
- 24 WOLKENSTEIN Problemy kinetiki i kataliza U.R.S.S. 8-201,1955
- 25 HAUFFE Angew Chem. 67, 189, 1955.
- 26 OTWINOWSKA, TRESCZANOWICZ et CIBOROWSKI - IIème Congrès International de Catalyse II, 85, 1960.
- 27 BALANDIN Advances in catalyses X 1959.
- 28 AGROMONOV Vestnik Moskov Univ. 6 n°2 Sor. Fiz Mat. Estestven Nauk n°1 - 109, 1951.



UNIVERSITÉ
DE LILLE

FACULTÉ DES SCIENCES

TITRE DE LA THÈSE POUR L'OBTENTION DU TITRE DE DOCTEUR
DE 3^{ème} CYCLE (CHIMIE DE LA HOUILLE)

ÉTUDE D'OXYDE DE ZINC
A L'AIDE D'UN MICRORÉACTEUR DIFFÉRENTIEL

Vu et approuvé

Lille le 2 Mai 1963
Le Doyen de la Faculté des Sciences :

(s) M. PARREAU.

Vu et permis d'imprimer

Lille le 9 Mai 1963
Le Recteur de l'Académie de Lille :

(s) M. G. DEBEYRE.

08933695X

