

THÈSE présentée à la FACULTÉ DES SCIENCES de l'UNIVERSITÉ de LILLE

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

par Paul SPENDER
Licencié-ès-Sciences

**OXYDATION CATALYTIQUE
DU MÉTHANE
SUR L'OXYDE DE COBALT**

*soutenue à Lille le
devant la Commission d'Examen*

M. J.E. GERMAIN, Président

M. R. MAUREL,
M. M. BLANCHARD, } Examineurs

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN

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

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

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur R. MAUREL et Monsieur BLANCHARD, membres de notre Jury, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Nous remercions également nos camarades de Laboratoire pour le soutien qu'ils nous ont apporté, nous adressant plus particulièrement à Monsieur GRAS pour les conseils qu'il a su nous prodiguer tout au long de cette étude.

Liste du Personnel Enseignant.

Doyens honoraires : MM. P. PRUVOST, M. H. LEFEBVRE.

Professeurs honoraires :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPELLON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, LAMOTTE, LELONG, KOURGANOFF, 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. BACCHUS	Astronomie
BERKER	Mécanique des Fluides
BONNEMAN-BEMIA	Chimie & Physico-Chimie industrielles
BONTE	Géologie appliquée
BOUISSET	Physiologie animale
Melle CHAMFY	Mathématiques
MM. CORSIN	Paléobotanique
DECUYPER	Mathématiques
DEFRETIN	Biologie marine
DEHORS	Physique industrielle
DELATTRE	Géologie
DESCOMBES	Calcul différentiel
GABILLARD	Radioélectricité & Electronique
GERMAIN	Chimie générale & organique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mécanique des Fluides
HEIM de BALSAC	Zoologie
HEUBEL	Chimie minérale
HOCQUETTE	Botanique générale & appliquée
KAMPE de FERIET	Mécanique des Fluides
LEBEGUE	Botanique
LEBRUN	Radioélectricité & Electronique
Melle LENOBLE	Physique
M. LUCQUIN	Chimie

M. MARION	Chimie
Melle MARQUET	Mathématiques
MM. MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
MAUREL	Chimie
MENNESSIER	Géologie
MONTREUIL	Chimie Biologie
PEREZ	Physique
PHAM MAU QUAN	Mécanique générale
POITOU	Algèbre supérieure
ROUELLE	Physique & Electricité industrielle
SAVARD	Chimie générale
SCHALLER	Zoologie
TILLIEU	Physique
TRIDOT	Chimie
VIVIER	Zoologie
WATERLOT	Géologie & Minéralogie
WERTHEIMER	Physique

Maîtres de Conférences :

MM. BECART	Physique
BLANCHARD	Chimie appliquée
BOILLET	Physique
BOURIQUET	Botanique
CELET	Géologie
DELHAYE	Chimie
Mme LEBEGUE	Physique
HERZ	Calcul numérique
HUARD de la MARRE	Calcul numérique
LACOMBE	Mathématiques
LIEBART	Radioélectricité
LINDER	Botanique
MONTARIOL	Métallurgie
POLVECHE	Géologie
POUZET	Mathématiques
PROUVOST	Géologie
SCHILTZ	Physique

PLAN DE THESE

- 1ère PARTIE : Bibliographie de l'activité des oxydes semi-conducteurs comme catalyseurs d'oxydation.
- I - Activité comparée des oxydes semiconducteurs pour des réactions d'oxydation typiques.
 - II- Les oxydes de Cobalt.
- 2ème PARTIE : Microréacteur différentiel.
- I - Description détaillée du montage
 - pour les ordres par rapport au CH_4 et $1/\text{O}_2$
 - pour l'ordre par rapport à H_2O
 - pour l'ordre par rapport à CO_2
 - II- Préparation du catalyseur oxyde salin de Cobalt et caractéristiques physiques
 - sa désactivation
 - sa reproductibilité
 - raison du choix Co_3O_4
- 3ème PARTIE : Etude Cinétique.
- I - Ordre par rapport au méthane.
 - II- Ordre par rapport à l'oxygène.
 - III-Ordre par rapport à l'eau.
 - IV- Ordre par rapport au gaz carbonique.
 - V - Energie d'activation de la réaction.
- 4ème PARTIE : Résumé et Conclusions.

PREMIERE PARTIE

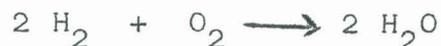
BIBLIOGRAPHIE DE L'ACTIVITE DES OXYDES
SEMICONDUCTEURS COMME CATALYSEURS D'OXYDATION

I - ACTIVITE COMPAREE DES OXYDES SEMICONDUCTEURS DANS DES
REACTIONS D'OXYDATION TYPIQUES.

Les oxydes semiconducteurs sont des catalyseurs d'oxydation bien connus. Parmi eux, l'oxyde de Cobalt se place en tête dans les spectres d'activité obtenus avec les réactions test suivantes.

1°) Oxydation de l'hydrogène dans un grand excès d'oxygène.

La réaction :

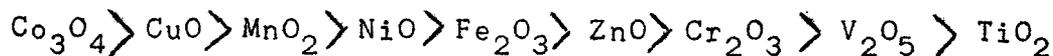


a été étudiée par POPOVSKII & BORESKOV (1) en système dynamique à pression atmosphérique. (La pression d'oxygène étant fixée à 750 mmHg et la pression d'hydrogène variant entre 2 et 5 mmHg).

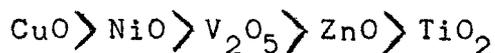
En exprimant les activités extrapolées pour la température de 300°C, les auteurs peuvent comparer des oxydes semiconducteurs d'activités très différentes.

On a ainsi par ordre décroissant d'activité.

$T = 300^{\circ}\text{C}$



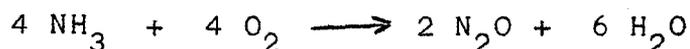
L'ordre obtenu pour cette série de catalyseurs est à mettre en rapport avec celui que donne la littérature pour les mêmes catalyseurs et en exprimant le travail d'extraction des électrons mesurés dans l'oxygène.



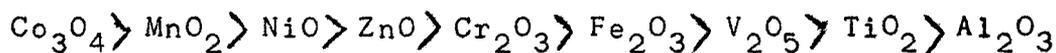
Donc l'étape lente de la réaction (étape donneur) est le passage des électrons du réactant au catalyseur.

2°) Oxydation de l'ammoniac.

Dans l'oxydation de l'ammoniac selon les deux réactions suivantes :



GIORDANO, CAVATERRA, ZEMA (2), déterminent la température seuil pour laquelle 1 % de NH_3 est oxydé, en opérant, en système dynamique dans un microréacteur et sur différents oxydes semiconducteurs. Ils obtiennent la température la plus basse pour Co_3O_4 ($T = 145^{\circ}\text{C}$) et la plus haute pour Al_2O_3 (417°C) et donnent l'activité des catalyseurs dans l'ordre suivant :

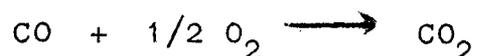


Les semiconducteurs de type P sont plus actifs que ceux de type N eux-mêmes plus actifs que les isolants.

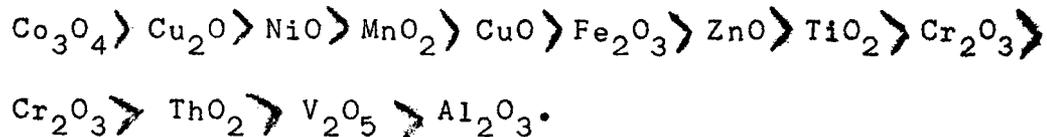
On note également que l'oxydation de CO est parallèle à celle de NH_3 .

3°) Oxydation de CO.

Pour l'oxydation de CO :



DIXON (3) obtient le classement des catalyseurs également par la température seuil de réaction :

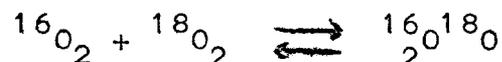


Les semiconducteurs de type P sont ici nettement les plus actifs, la température seuil pouvant descendre en dessous de 50°C.

Viennent ensuite les semiconducteurs de type N dont la température seuil ne descend pas en dessous de 150°C, et enfin les isolants actifs vers 400°C.

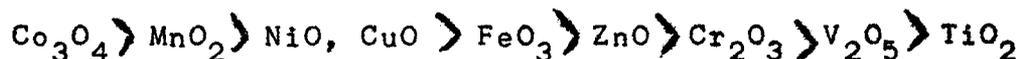
4°) Réaction d'échange isotopique de l'oxygène.

La réaction s'écrit :



L'intérêt de l'étude faite par DZISYAK, BORESKOV, KASATKINA (4) et (5) sur la réaction d'échange est de mettre en évidence le rapport entre l'activité des catalyseurs oxydes de la 4ème période pour cette réaction et d'une manière plus générale pour les réactions d'oxydation, la mobilité de l'oxygène à la surface du solide, et sa concentration superficielle variable (écart plus ou moins grand par rapport à la stoechiométrie normale de l'oxyde).

En opérant entre 150 et 600°C sous une pression d'oxygène comprise entre 5 et 240 mmHg, les auteurs classent les catalyseurs que nous avons déjà entrevus par les réactions d'oxydation, dans l'ordre d'activité suivant :



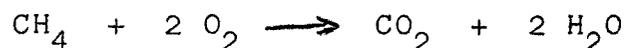
L'énergie d'activation de la réaction croît quand on passe de Co_3O_4 à TiO_2 et l'ordre de réaction/ O_2 passe de 0,3 à 1 pour les catalyseurs considérés dans le même ordre.

Les mêmes auteurs notent que tant que l'oxygène est en excès le spectre d'activité est le même pour l'échange isotopique de O_2 , pour l'oxydation de H_2 , de CH_4 et CO (5).

Dans tous ces exemples, la mobilité de l'O de la surface est déterminante et elle est plus grande pour les semiconducteurs de type P. En effet pour les semiconducteurs de type P, l'énergie de la liaison " O - Surface du solide " est bien plus faible, ceci étant en rapport avec l'écart important à la stoechiométrie (oxygène en position interstitielle dans le réseau cristallin).

5°) Intérêt de la réaction d'oxydation du méthane.

= La réaction d'oxydation de CH_4 présente un intérêt théorique en tant que réaction test donnant un petit nombre de produits :



Les mesures d'activité sont en effet grandement facilitées et l'on peut envisager à partir de cette réaction test soit une étude systématique de l'activité de toute une série de catalyseurs pour établir un spectre d'activité, soit l'étude particulière d'un catalyseur et son activation par effet promoteur (catalyseur "dopé").

= Cette réaction a d'autre part un intérêt pratique très actuel :

- dans le problème de l'oxydation des fumées d'échappement de moteurs à combustion.

En effet, si la combustion de ces fumées montre que les produits à éliminer sont essentiellement l'oxyde de carbone et on moindre quantité des hydrocarbures en C_3 et au dessus (6). On peut dire que l'oxydation du méthane, plus difficile que celle des autres hydrocarbures (7) est donc une réaction

test intéressante pour étudier quels seront les catalyseurs les plus actifs pour l'oxydation d'hydrocarbures supérieurs. CANNON & WELLING (6) indique d'autre part un dispositif expérimental pour effectuer cette étude comparée de catalyseurs, dispositif reproduisant le mieux possible les conditions de vitesse des gaz et de température auxquelles serait soumis un catalyseur pour une utilisation pratique.

- dans la fabrication des électrodes de piles à combustibles (13)

Ces diverses considérations nous ont conduit à une étude cinétique de l'oxydation du méthane sur l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 dans un microréacteur différentiel, par le procédé classique de variation d'une seule pression partielle.

II - LES OXYDES DE COBALT.

On connaît les oxydes CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 (8).

1°) L'oxyde de Cobalt bivalent : CoO

- On le prépare généralement par décomposition d'un sel oxygéné (sulfate, nitrate, carbonate, oxalate) de Cobalt bivalent, à l'abri de l'air, sous courant d'azote par exemple.

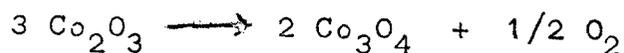
- Réduit par H_2 et CO vers 500°C seulement, il s'oxyde à l'air par contre rapidement. Cependant à $T < 100^\circ\text{C}$, la fixation d'oxygène ne change pas la structure de l'oxyde (cubique face centrée type NaCl) tandis qu'au dessus de 100°C , on obtient la structure cubique simple des spinelles, indiquant le passage à l'oxyde salin.



2°) L'oxyde de Cobalt trivalent : Co_2O_3 .

- Il semble difficile de l'obtenir anhydre à partir des sels de Cobalt trivalent (8).

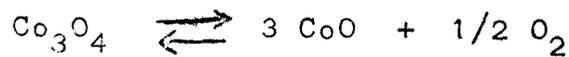
- Très instable, l'oxyde chauffé donne rapidement l'oxyde salin.



3°) L'oxyde salin de cobalt. Co_3O_4

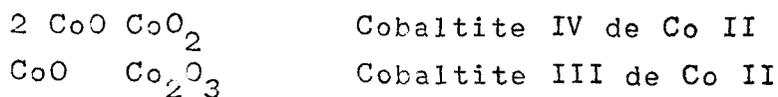
- Il peut être obtenu à partir de l'oxyde CoO , mais le plus souvent on le prépare par chauffage à l'air vers 400°C des sels de Co (nitrates, carbonates, oxalates).

- Il est stable jusqu'à 900°C où l'on observe l'équilibre :



- Structure de l'oxyde salin.

Deux formules pouvaient être proposées :



En fait la deuxième a été admise puisque l'oxyde a la structure simple des spinelles type $\text{MgO Al}_2\text{O}_3$. On a montré (8) d'autre part qu'un tiers seulement du Co était remplaçable par un cation métallique bivalent Ni^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} .

En écriture ionique on a donc : $(\text{Co}^{2+})_t (\text{Co}_2^{3+})_o \text{O}_4^{--}$
avec Co^{2+} en position tétraédrique
 Co^{3+} en position octaédrique.

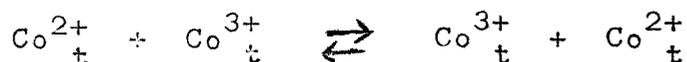
- Sa conductivité électrique intrinsèque est très faible (contrairement à Fe_3O_4) à froid mais devient notable par un prétraitement oxydant qui introduit un excès d'oxygène dans le réseau. WAGNER & KOCH (9) ont en effet montré que la con-

ductivité de Co_3O_4 à 700°C est environ mille fois plus grande que la conductivité à température ambiante, et à 900°C elle est environ de cent mille fois plus élevée. Il est important de noter que si le catalyseur est sous atmosphère d'oxygène, dans ces expériences, l'effet de la pression partielle d'oxygène est négligeable sur la conductivité. Les mêmes auteurs ont expliqué l'absence de conductivité importante à température ambiante dans le réseau normal de l'oxyde, par l'écart énergétique trop grand entre le Co_t^{2+} et le Co_o^{3+} rendant impossible l'échange :



L'oxygène introduit dans le réseau par le prétraitement oxydant provoque une formation de vacances cationiques et le passage de certains Co^{2+} à l'état Co^{3+} (en positions tétraédriques).

La conductivité de type P est donc due à l'échange :



On a donc un déplacement de charges positions qui est en fait un déplacement de trous électroniques.

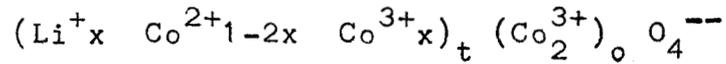
Le réseau de l'oxyde Co_3O_4 perturbé par l'excès d'oxygène présente donc une certaine analogie avec le réseau de Fe_3O_4 dont la conductivité intrinsèque importante est assurée par des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} disposés à l'origine en des sites cristallographiques identiques (positions octaédriques) (10).

- Augmentation de la conductivité par induction de valence.

L'introduction d'un oxyde de valence inférieur tel que Li_2O en solution solide a le même effet que le traitement oxydant. A chaque ion Li^+ remplaçant un ion Co^{2+} correspond le passage d'un ion Co^{2+} à l'état Co^{3+} (en position tétraédrique) donc un trou électronique mobile. La semiconductibilité obtenue

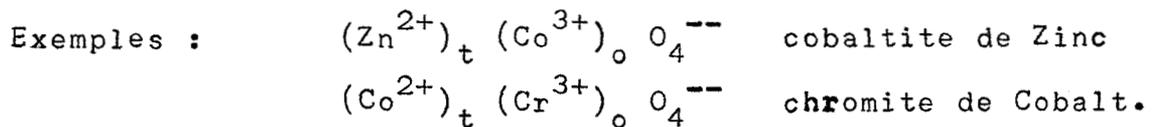
nue par induction de valence de Li^+ sur Co^{2+} n'est pas liée à un défaut de structure qui peut exister par ailleurs. (Voir SUCHET (10)).

En écriture ionique, on peut donc exprimer la modification du réseau :



Ceci permet d'envisager l'activation des catalyseurs Co_3O_4 par effet promoteur. La substance ajoutée doit former une solution solide avec la substance de base, ce qui suppose les rayons ioniques des cations peu différents.

- On peut encore modifier de façon progressive l'oxyde par substitution des ions Co^{2+} ou Co^{3+} par des ions de même valence, tout en conservant la structure spinelle.



MONTAGE POUR L'ÉTUDE DE L'ORDRE DE REACTION CH_4 ET O_2

A : analyseur infra rouge

R : réacteur

D : débitmètre

i : injecteur

F : fuser réglable

V : volume tampon

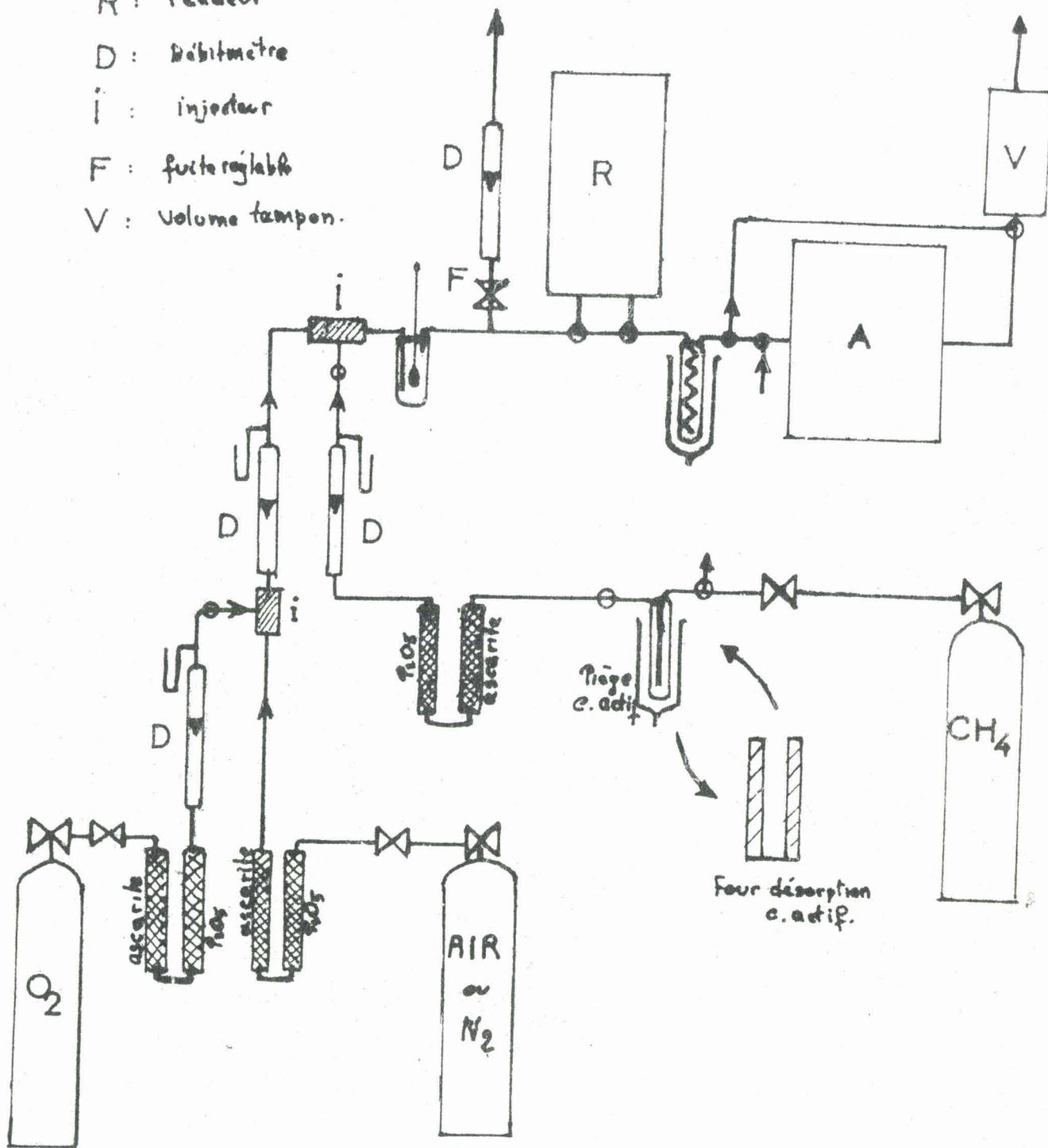


FIGURE 1

DEUXIEME PARTIE

MICROREACTEUR DIFFERENTIEL.

I - DESCRIPTION DU MONTAGE POUR L'ETUDE CINETIQUE.

L'étude de l'oxydation catalytique du méthane a été faite à l'aide d'un microréacteur différentiel du type SCHWAB analogue dans son principe à celui décrit et étudié par B. GRAS (11) dans la réaction test classique de déshydrogénation de l'isopropanol. L'adoption dans notre cas d'un réacteur replié (cf. fig.2) donnait une autre solution au problème du préchauffage des gaz. L'emploi d'un microréacteur différentiel pour une étude cinétique de réaction aussi fortement exothermique que l'oxydation du méthane ($\Delta H = 216 \text{ Kcal/mole}$) s'avèrait particulièrement adapté.

1°) Montage pour l'étude de l'ordre de réaction par rapport au méthane et par rapport à l'oxygène.

La figure 1 donne le schéma général du montage permettant l'étude de l'ordre de réaction par rapport au méthane et par rapport à l'oxygène.

Pour l'étude de l'ordre par rapport au méthane, une partie seulement du montage est nécessaire pour effectuer le mélange air-méthane.

MICRORÉACTEUR DIFFÉRENTIEL

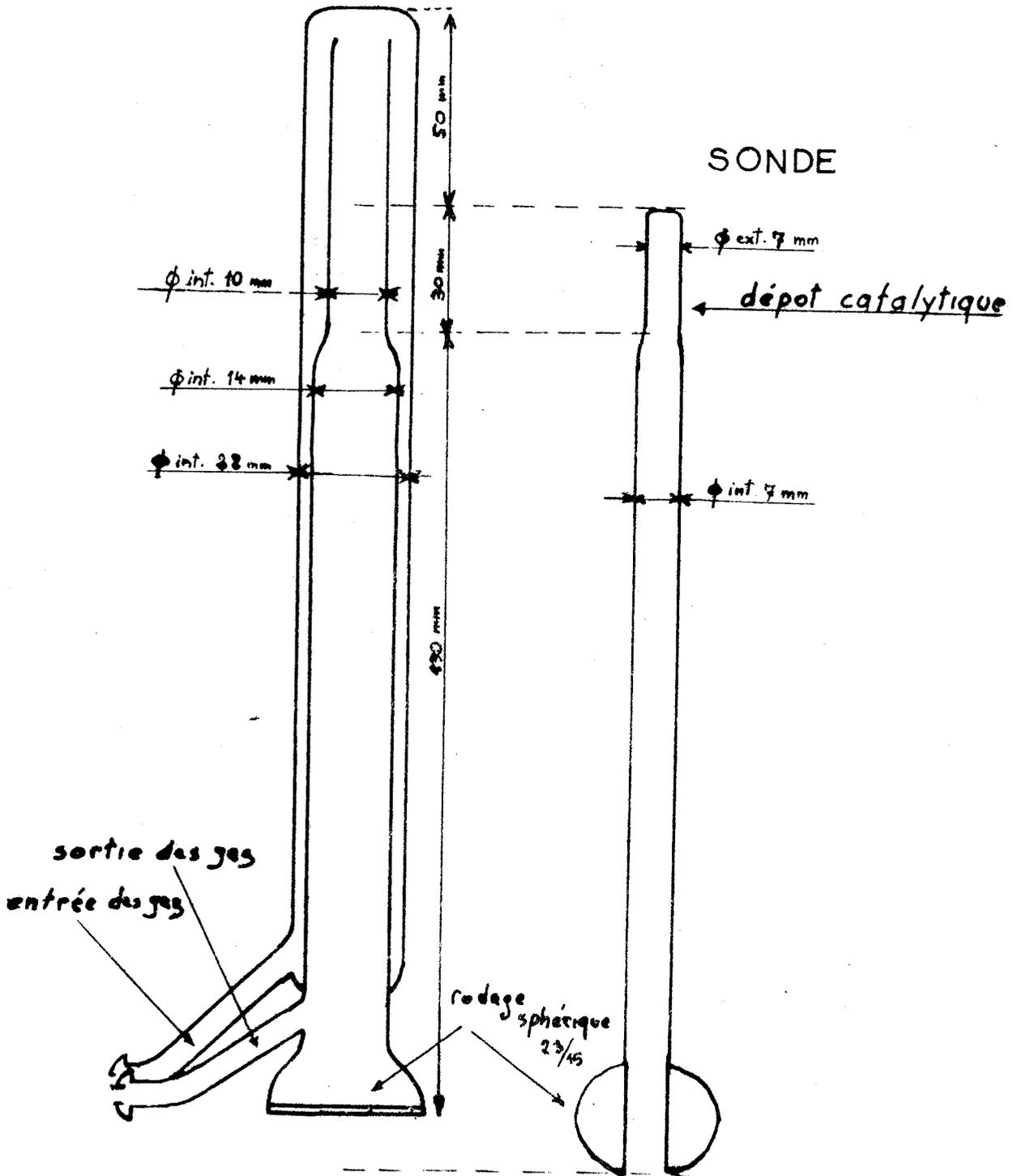


FIGURE 2

Pour l'étude de l'ordre par rapport à l'oxygène, l'ensemble du montage permet de réaliser le mélange ternaire $O_2 - N_2 - CH_4$ en faisant à la fois varier les proportions relatives des gaz et le débit total du mélange.

Nous distinguons successivement dans le montage présenté figure 1 :

- Les bouteilles de gaz comprimés munies d'un détendeur et d'un pointeau de précision pour le réglage des débits.

- Les circuits de purification des gaz.

Nous éliminons le gaz carbonique résiduel en le piégant dans tous les cas sur ascarite.

L'eau est éliminée en utilisant l'anhydride phosphorique sur ponce.

Enfin les impuretés gênantes comme l'éthane et les traces d'hydrocarbures lourds dans le méthane, sont éliminées par un piège à charbon actif refroidi par le mélange carbo-glace - acétone et régénéré sous vide à $300^\circ C$ après chaque essai.

Une analyse chromatographique permet de vérifier l'efficacité du système de purification.

- Les mesures des débits sont réalisées pour le circuit air, pour le circuit oxygène et pour la fuite située avant le réacteur, à l'aide de rotamètres (ROTA) associés à des manomètres différentiels et thermomètres. Les mesures sont ainsi faites, tenant compte des corrections dues à la température, à la pression et à la nature du gaz. On emploie un débitmètre capillaire associé à un débitmètre à bulles de savon pour les mesures des débits de méthane trop faibles pour être mesurés avec un rotamètre.

- Le four à catalyse et le microréacteur.

Le chauffage du four en laiton est réalisé par trois colliers chauffants disposés de manière à obtenir le meilleur profil de température pour une longueur de four réduite. Il est réglé électroniquement à $\pm 1^\circ C$.

Les deux parties du microréacteur sont détaillées dans la fig.2. On note le circuit des gaz, ascendants dans la zone de

préchauffage et descendants au niveau du dépôt catalytique. La sonde ajustée dans l'axe du réacteur par un rodage sphérique et joint en Téflon se termine par une partie cylindrique fermée, en verre mince (de 1 à 3 $\frac{1}{10}$ de mm) de 30 mm de longueur et 6 mm de diamètre. (Surface : 6,6 cm²). A l'extérieur du cylindre, le dépôt de catalyseur forme une couche uniforme et très mince. A l'intérieur, appliquée contre la paroi, une feuille d'or est en contact avec la soudure d'un thermocouple situé dans la cavité axiale de la sonde. Ce thermocouple nous donne la température de la couche catalytique à $\pm 1^\circ\text{C}$. La géométrie de cette partie terminale de la sonde permet de réduire les effets de transfert de chaleur entre le catalyseur et le courant gazeux (11).

La masse du dépôt est mesurée en pesant la sonde avec et sans dépôt après chaque essai (balance uniplateau de précision Mettler). Cette méthode nous donne une erreur absolue de 0,2 mg sur la mesure de la masse et par conséquent une erreur relative qui peut être importante pour les dépôts de faible masse. Dans la détermination des activités spécifiques, la mesure de la masse du dépôt catalytique s'avère être ainsi le point délicat de la méthode utilisée.

- Le système analyseur.

La réaction d'oxydation du méthane peut s'écrire :



En effet, des essais préliminaires ont montré que le seul produit d'oxydation décelable avec l'eau dans le mélange gazeux était le gaz carbonique. On notait ainsi l'absence d'oxyde de carbone. Dans ces conditions, on pouvait adopter, après des essais d'analyse en discontinu à la chromatographie un analyseur infra-rouge (Licence ONERA) pour déterminer en continu la teneur en gaz carbonique dans le mélange à la sortie du réacteur. L'analyseur a été adapté à l'échelle des teneurs 0, 0,1 % de CO₂. Connaissant le taux de gaz carbonique produit par la réaction et le débit total du mélange

réactionnel, on avait une détermination exacte de la vitesse de réaction :

$$V = D_T \textcircled{-} \text{ en moles/h avec } \begin{cases} D_T = \text{débit total en moles/h} \\ \textcircled{-} = \text{taux de gaz carbonique produit} \end{cases}$$

Pour l'étalonnage de l'analyseur, on effectue d'abord un premier réglage électronique, puis on parfait la mise au point de l'analyseur, avant chaque essai, sur la courbe d'étalonnage (voir fig.3) fournie avec l'appareil. A cet effet, on s'assure de la correspondance entre la teneur en gaz carbonique obtenue avec l'analyseur pour un mélange donné, et la teneur établie pour ce mélange par analyse gravimétrique et chromatographique.

Le signal obtenu avec l'analyseur infra-rouge est de l'ordre de 10mV pour 0,1 % de gaz carbonique.

1-Bis) Technique opératoire dans les essais sur l'ordre de réaction par rapport au méthane et par rapport à l'oxygène.

- Dépôt du catalyseur sur la sonde.

On opère selon la technique mise au point dans ce laboratoire. Une suspension du catalyseur finement broyé dans le méthanol est pulvérisée sur la sonde animée d'une rotation lente autour de son axe. Un chauffage infra-rouge sèche au fur et à mesure le dépôt obtenu, bien uniforme et adhérent au verre dans le cas de l'oxyde de cobalt pur.

- Une fois la sonde remontée dans le microréacteur, le catalyseur est soumis pendant deux heures environ à un courant d'air purifié, tandis que le four est amené à la température d'essai. Dans le même temps on effectue le réglage de l'analyseur avec le mélange étalon, puis on by pass le réacteur pour effectuer un réglage grossier des débits et vérifier à l'analyseur l'absence de gaz carbonique dans le mélange gazeux avant chaque oxydation. Le réacteur mis en circuit, on

Coube d'etalonnage
de l'Analyseur Infra-Rouge

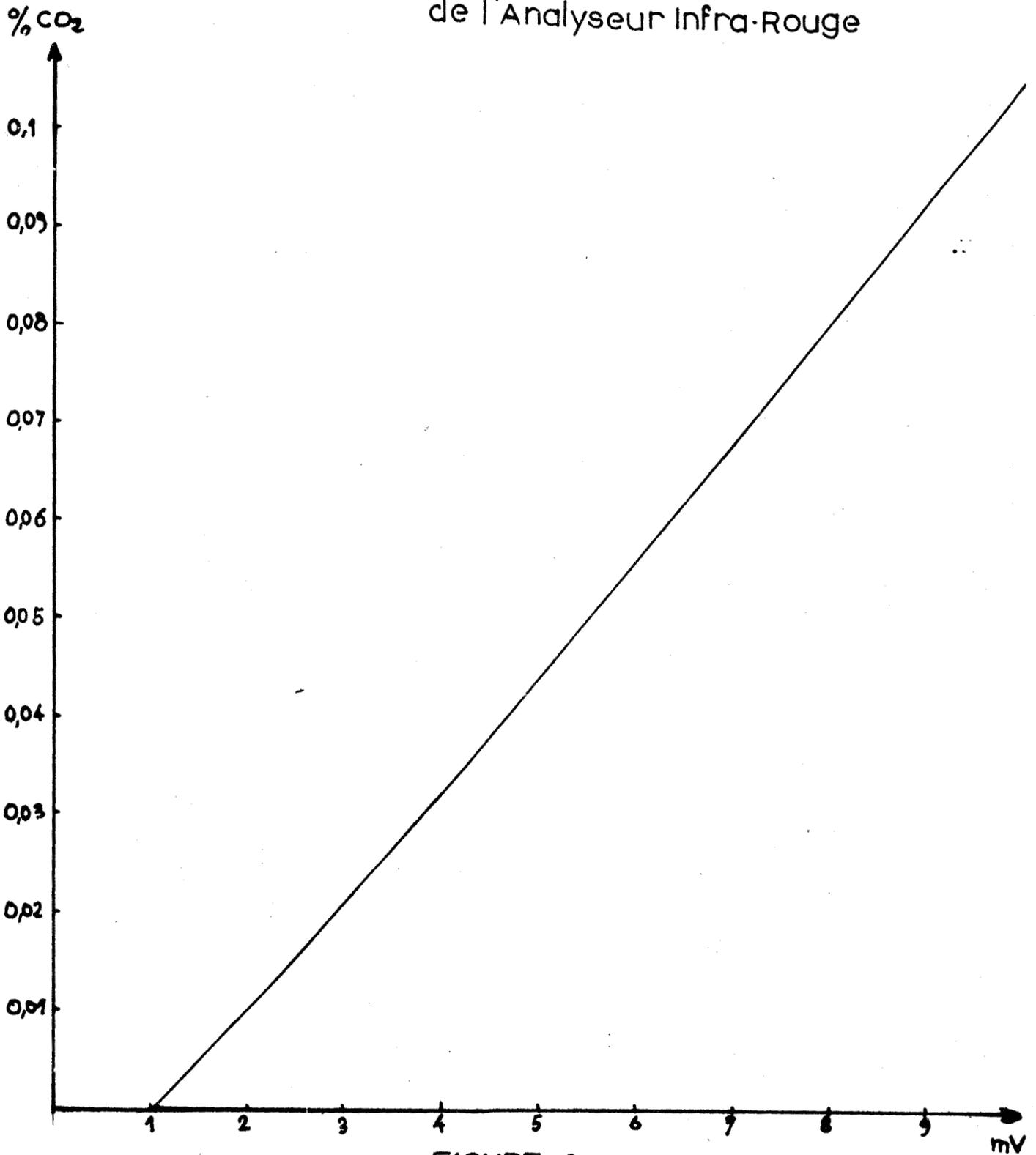


FIGURE 3

parfait le réglage des débits pendant l'oxydation. Des essais préliminaires ayant montré que la désactivation du catalyseur sous oxygène restait sensiblement la même que sous atmosphère réactionnelle, les modifications de réglage des débits pour étudier les effets des pressions partielles d'hydrogène et de méthane peuvent se faire sans interruption de l'essai et sans régénération sous oxygène.

Une opération complète sur un dépôt donné de catalyseur comprend donc une étude de l'activité catalytique pour une température donnée à différentes pressions partielles de méthane ou différentes pressions partielles d'oxygène, selon le cas. Chaque opération dans ce cas nous fournit les éléments nécessaires pour établir la courbe donnant l'ordre de réaction à la température considérée.

- Dans les essais sur la détermination de l'ordre de réaction par rapport au méthane, les teneurs en méthane dans le mélange Air- CH_4 varient entre 1 et 5 % pour éviter les domaines d'inflammabilité (12). Pour une pression totale de 1 atm., la pression partielle du méthane variant de 0,01 à 0,05 atm., la pression partielle d'oxygène reste pratiquement constante, égale à 0,20 atm., d'où l'intérêt d'opérer à débit d'air constant jouant uniquement sur le débit de méthane pour effectuer les mesures d'ordre de réaction par rapport au méthane.

- Pour l'ordre de réaction à l'oxygène, on réalise le mélange ternaire oxygène-azote-méthane. Pour un débit total donné du mélange, le débit de méthane reste constant et la somme des débits d'Azote et d'Oxygène reste constante. Dans une première série d'essais, la pression partielle de méthane étant fixée à 0,04 atm., la pression partielle d'oxygène varie entre 0,19 et 0,96 atm. Dans une autre série d'essais, on étudie l'effet de l'Oxygène aux faibles pressions entre 0,03 et 0,5 atm.

D'une manière générale, dans cette étude, on s'est fixé les pressions partielles de chaque gaz et on a déduit les débits à obtenir et les réglages à effectuer.

2°) Montage pour l'étude de l'ordre de réaction par rapport à l'eau.

Le nouveau circuit des gaz est représenté dans la fig.4. On y rencontre successivement :

- Un mélange air-méthane réalisé dans une bouteille à gaz.

La réalisation de ce mélange apporte en effet une simplification appréciable du montage. Elle est rendue possible par l'étude de l'effet de l'eau aux faibles pressions partielles. Les traces d'impuretés du méthane sont éliminées au moment de la réalisation du mélange, toujours par le piège à charbon actif refroidi à -80°C , en introduisant d'abord le méthane dans la bouteille, à faible débit et sous pression réduite. Le mélange obtenu est à 3,5 % de méthane.

- Un robinet placé avant le pointeau de réglage fin, permet de brancher au circuit soit la bouteille du mélange air-méthane, soit une bouteille d'air pour effectuer après chaque essai un balayage du réacteur.

- Un seul débitmètre est nécessaire cette fois dans le circuit, puisque nous ne mesurons plus que le débit du mélange air-méthane.

- Un saturateur composé d'un sursaturateur S avec vase de Mariotte, pour obtenir une perte de charge constante, d'un condenseur thermostaté C, permet d'obtenir dans nos domaines habituels de débits un mélange gazeux saturé en eau pour des températures variant de 0°C à 50°C , ce qui correspond à des pressions partielles d'eau de 4 à 80 mmHg environ, soit 0,0070 à 0,10 atm. Le saturateur peut être court-circuité par un jeu de robinets.

MONTAGE POUR L'ETUDE DE L'ORDRE DE REACTION / H₂O

- R : réacteur
- A : analyseur
- V : Volume tampon
- S : Saturateur
- C : Condenseur
- D : Débitmètre
- E : Réfrigérant

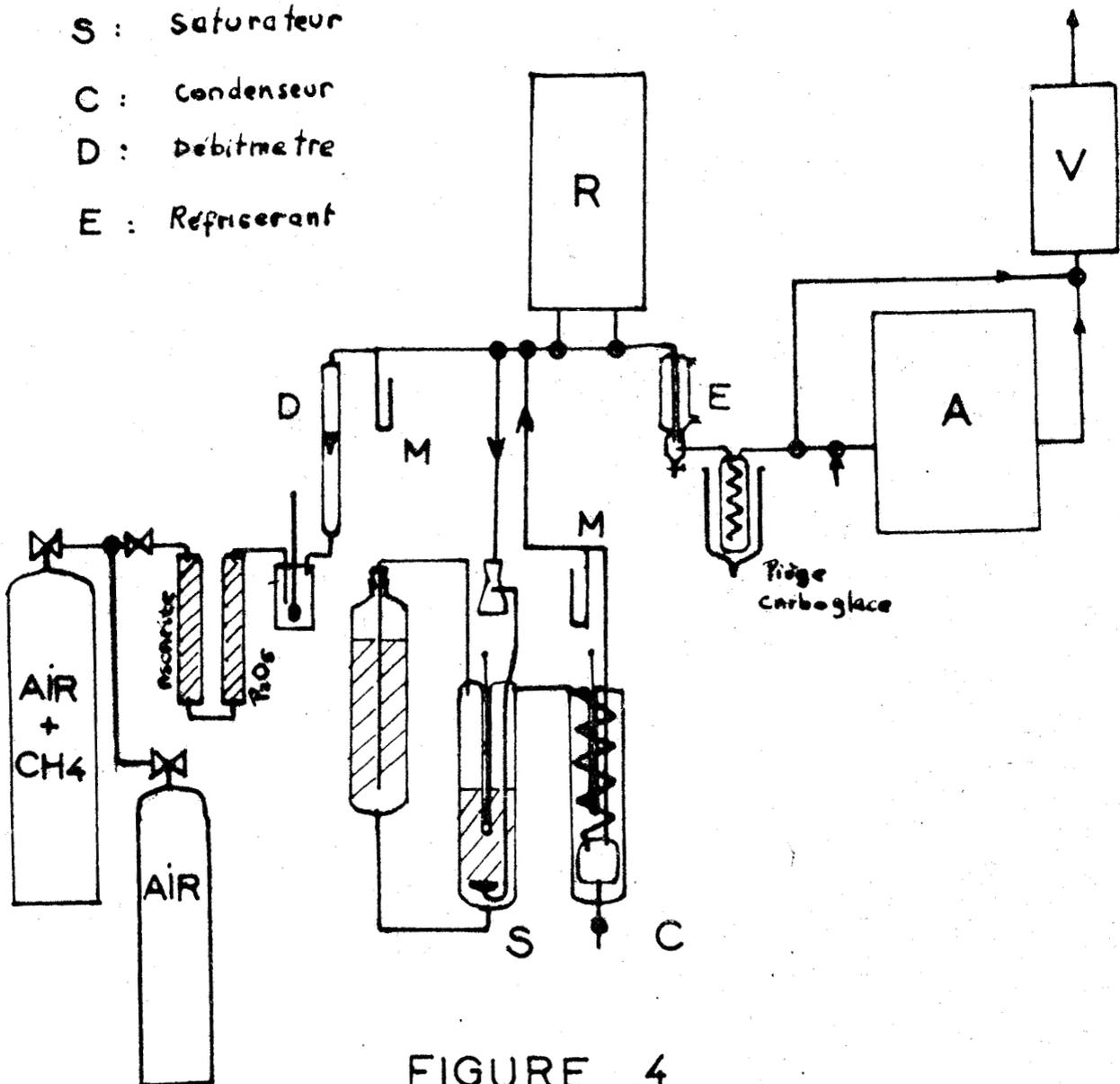


FIGURE 4

- A la sortie du réacteur déjà décrit, un réfrigérant à eau condense une grande partie de l'eau qui est ainsi éliminée des canalisations.

- Un piège refroidi par le mélange carboglace-acétone, enlève du mélange gazeux le restant de l'eau gênante pour le dosage du gaz carbonique à l'analyseur.

- Notons qu'entre le saturateur et le réacteur, toutes les canalisations sont calorifugées pour éviter les condensations locales de vapeur d'eau.

- L'analyseur infra-rouge (Licence ONERA) est toujours employé pour doser en continu le gaz carbonique produit par la réaction.

Technique Opératoire.

Un essai complet doit comprendre pour une température donnée d'oxydation une étude de l'effet de la pression partielle d'eau entre 0,0070 et 0,10 atm. sur la vitesse de réaction à pression partielle de méthane et d'oxygène constante.

Pour chaque pression partielle d'eau fixée pour la température du condenseur, on détermine la vitesse de réaction à différents débits du mélange air-CH₄.

3°) Montage pour l'étude de l'ordre de réaction par rapport au gaz carbonique.

L'étude de l'effet du gaz carbonique nous a conduit à envisager le dosage de l'eau produit par la réaction, puisque le gaz carbonique introduit initialement dans le mélange réactionnel rendait impossible l'utilisation de l'analyseur infra-rouge.

Le dosage continu de l'eau produit par la réaction pour déterminer l'activité catalytique a pu être résolu par l'utilisation d'un humidimètre C.E.C.

La figure 5 donne le schéma du montage pour l'étude de l'ordre par rapport au gaz carbonique. On distingue principalement dans le montage :

- Les trois circuits de gaz avec : le mélange air-méthane (ou l'air) dans le premier ; le gaz carbonique dans le second et l'azote dans le troisième, ce qui nécessite en tout quatre bouteilles à gaz.

- Trois pointeaux de précision et trois débimètres assurant le réglage et la mesure des débits.

- Le séchage des gaz.

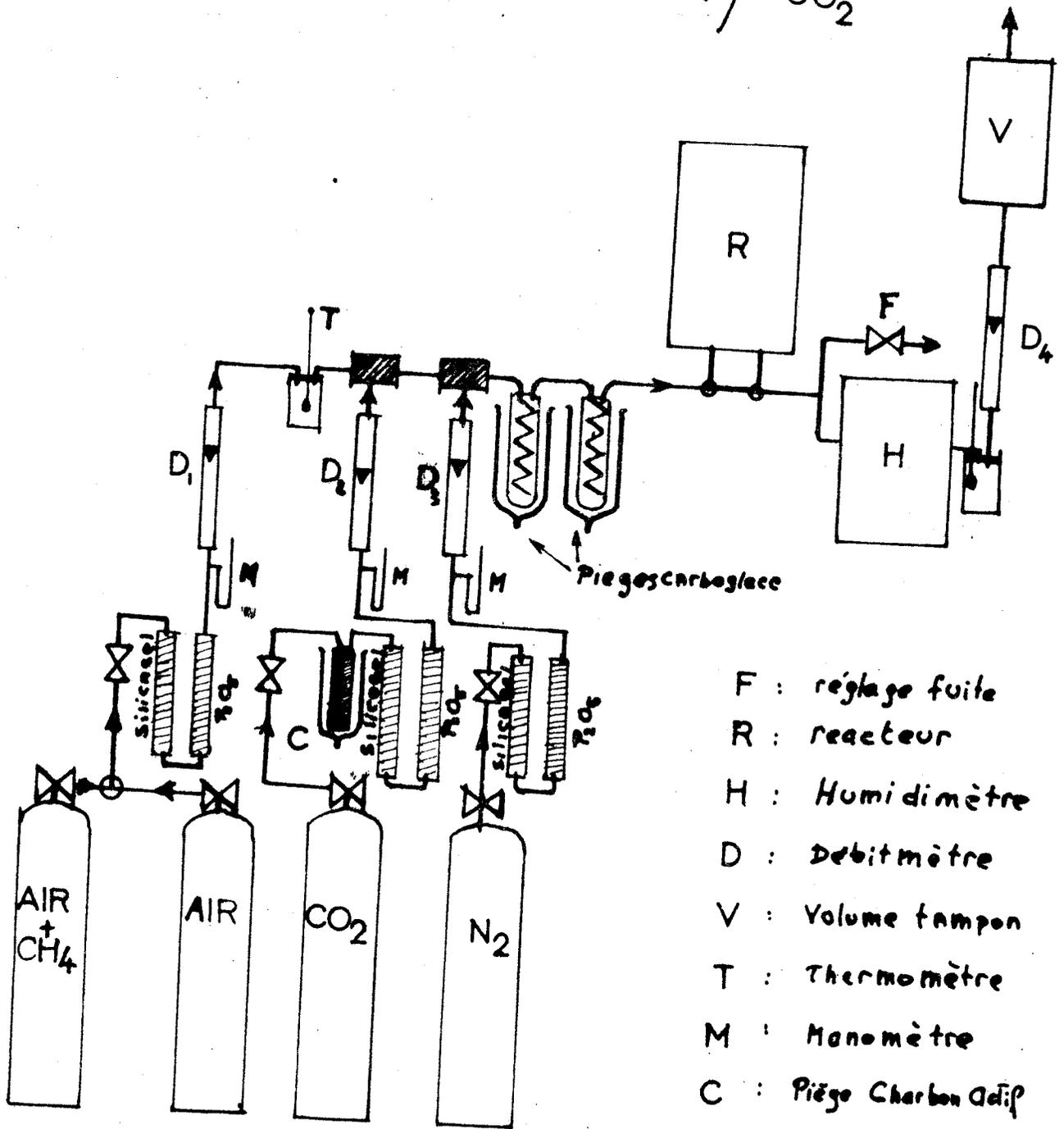
Un soin particulier doit être pris pour le séchage des gaz qui s'effectue d'abord sur les trois circuits indépendants par des tubes à silicagel et anhydride phosphorique sur ponce. Les mesures effectuées avec l'humidimètre montrent que la teneur en eau descend entre 30 et 40 ppm dans ces conditions.

- Les deux injecteurs placés en série permettent de réaliser le mélange quaternaire Oxygène-Méthane-Gaz carbonique-Azote.

- Ce mélange passe dans deux pièges refroidis par le mélange carboglace-acétone, pour éliminer au maximum l'eau résiduelle. On obtient finalement un mélange gazeux qui, lorsque le réacteur est en circuit, contient entre 10 et 20 ppm d'eau dont il faudra tenir compte dans les mesures effectuées à l'humidimètre.

- A la sortie du réacteur, une fuite réglable permet de n'envoyer dans l'humidimètre qu'une fraction du débit total, mesurée par le rotamètre D_4 à la sortie de l'appareil.

MONTAGE POUR L'ETUDE DE L'ORDRE
DE REACTION / CO_2



- F : réglage fuite
- R : reacteur
- H : Humidimètre
- D : Débitmètre
- V : Volume tampon
- T : Thermomètre
- M : Manomètre
- C : Piège Charbon Actif

FIGURE 5

- L'humidimètre type C.E.C. Principe:

La partie essentielle de l'appareil est une cellule électrolytique formée de deux électrodes en platine séparées uniquement par une fine pellicule d'anhydride phosphorique et ayant entre elles une certaine différence de potentiel.

Lorsque le courant gazeux pénètre dans la cellule, l'eau est intégralement absorbée par l'anhydride phosphorique rendue conductrice et ensuite électrolysée. Rapidement un équilibre s'établit entre l'eau absorbée et l'eau électrolysée. On effectue finalement le dosage de l'eau à partir du courant d'électrolyse proportionnel à la masse totale de l'eau qui pénètre dans la cellule par unité de temps.

La courbe d'étalonnage obtenue (voir fig.6) en adaptant l'humidimètre à un potentiomètre enregistreur, donnant les ppm d'eau en fonction des mV est valable pour un débit dans la cellule de 5,5 Nl/h. Cependant on a pu utiliser l'humidimètre pour des débits dans la cellule variant en 2 et 12 Nl/h en montrant simplement que le signal reste comme prévu proportionnel au débit. Si au lieu d'opérer au débit d'étalonnage D_e on opère à un débit D_m dans l'humidimètre, auquel correspond une teneur en eau X_m donnée par l'appareil, on retrouve la véritable teneur $X_e = X_m \cdot \frac{D_e}{D_m}$, puisque le signal est proportionnel au débit.

Technique opératoire dans l'étude sur l'ordre par rapport à CO_2

- Une fois le catalyseur déposé et le four mis à la température de l'essai, un balayage à fort débit de gaz dans toutes les canalisations doit faire osciller le taux de l'humidité dans le mélange avant l'oxydation entre 10 et 20 ppm. L'opération peut demander entre deux et trois heures.

Courbe d'étalonnage
de l'Humidimètre

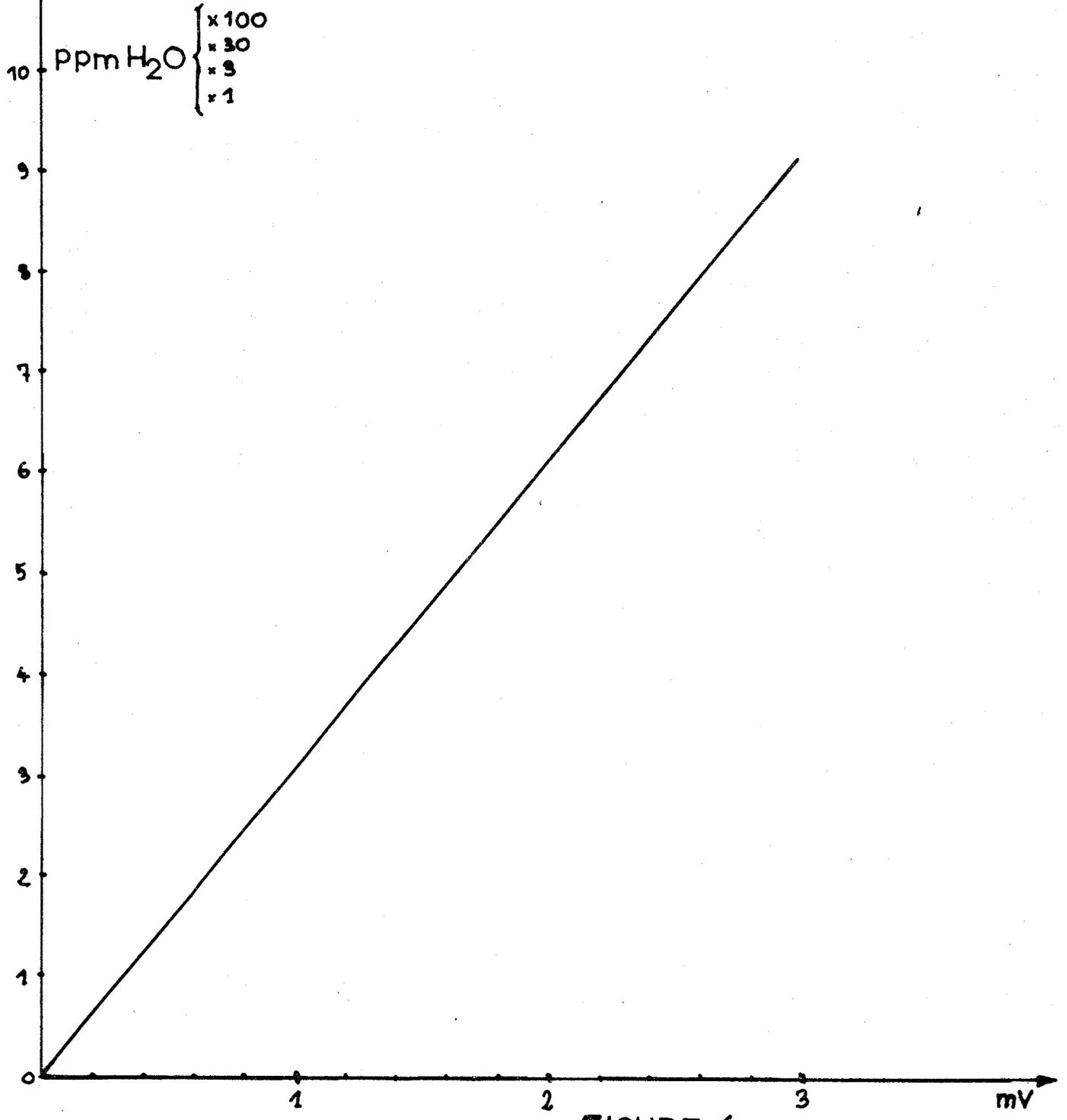


FIGURE 6

- Réglage des débits.

On obtient les différentes pressions partielles de gaz carbonique en jouant sur les débits d'azote et de gaz carbonique dont la somme doit demeurer constante ainsi que le débit du mélange air-méthane pour un débit total donné. On peut faire varier la pression partielle du gaz carbonique entre 0,05 et 0,5 atm.

- L'humidimètre n'étant pas adapté à la mesure de toute l'eau produite par les réactions, on règle donc le débit D_4 dans l'appareil de manière à rester dans les limites de l'échelle des mesures.

Connaissant le débit total du mélange et la teneur en eau produite par la réaction, on est en mesure d'exprimer la vitesse de réaction en fonction de la pression partielle de gaz carbonique.

II - CATALYSEUR OXYDE DE COBALT Co_3O_4

1°) Préparation.

- Principe.

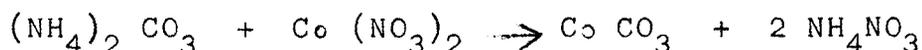
On précipite à partir de nitrate de Cobalt un carbonate de Cobalt basique par le carbonate d'Ammonium en léger excès. Le carbonate de Cobalt est ensuite décomposé pour donner l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 .

On s'efforce d'obtenir, par la méthode employée, et en utilisant des produits commerciaux les plus durs (produits PROLABO, qualité "pour analyse") un catalyseur aussi pur que possible et de très fine granulométrie. Le critère de pureté est important pour pouvoir définir l'activité du catalyseur oxyde de Cobalt pur, des études d'oxyde de Cobalt "dopés" par introduction volontaire d'impuretés choisies pouvant être menées par ailleurs. D'autre part, plus nous obtenons une granulométrie fine, plus l'aire spécifique du catalyseur est élevée. Soucieux d'obtenir une aire spécifique élevée, nous avons opéré pour la précipitation de carbonate de Cobalt (phase importante

dans la formation des grains de catalyseur) dans les meilleures conditions d'agitation et les meilleures conditions de concentration des produits.

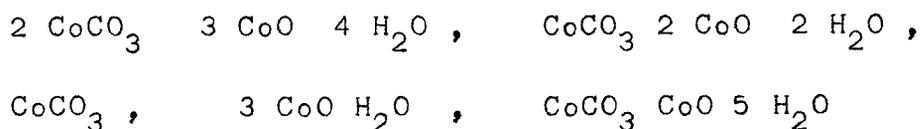
- Mode opératoire.

En maintenant une agitation pendant une demi-heure, on ajoute en une seule fois le carbonate d'ammonium en solution concentrée (environ 500g/litre) à la solution saturée de nitrate de Cobalt (560g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ par litre) pour précipiter le carbonate de Cobalt selon la réaction :



Pour compenser les pertes en carbonate d'ammonium dues à une décomposition partielle, on en met en léger excès par rapport à la quantité calculée d'après la réaction.

En réalité, on n'est pas sûr de l'écriture de la réaction. Il y a formation de carbonate de Cobalt basique, dont on propose plusieurs formules (8)



La dernière formule correspondant à un carbonate obtenu par précipitation dans des conditions assez identiques aux nôtres (carbonate acide de Potassium + sel de cobalt bivalent).

- Après filtrage sur Büchner, on soumet le précipité au laveur extracteur (décrit fig.7) pendant 6 heures, trois fois.

- Le précipité est ensuite mis à l'étuve puis dans un réacteur (décrit fig.7) sous courant d'oxygène à 150°C pour compléter le séchage.

- On porte ensuite le réacteur à 500°C pour effectuer la décomposition totale du carbonate de Cobalt et continuer la cuisson de l'oxyde obtenu durant 5 heures.

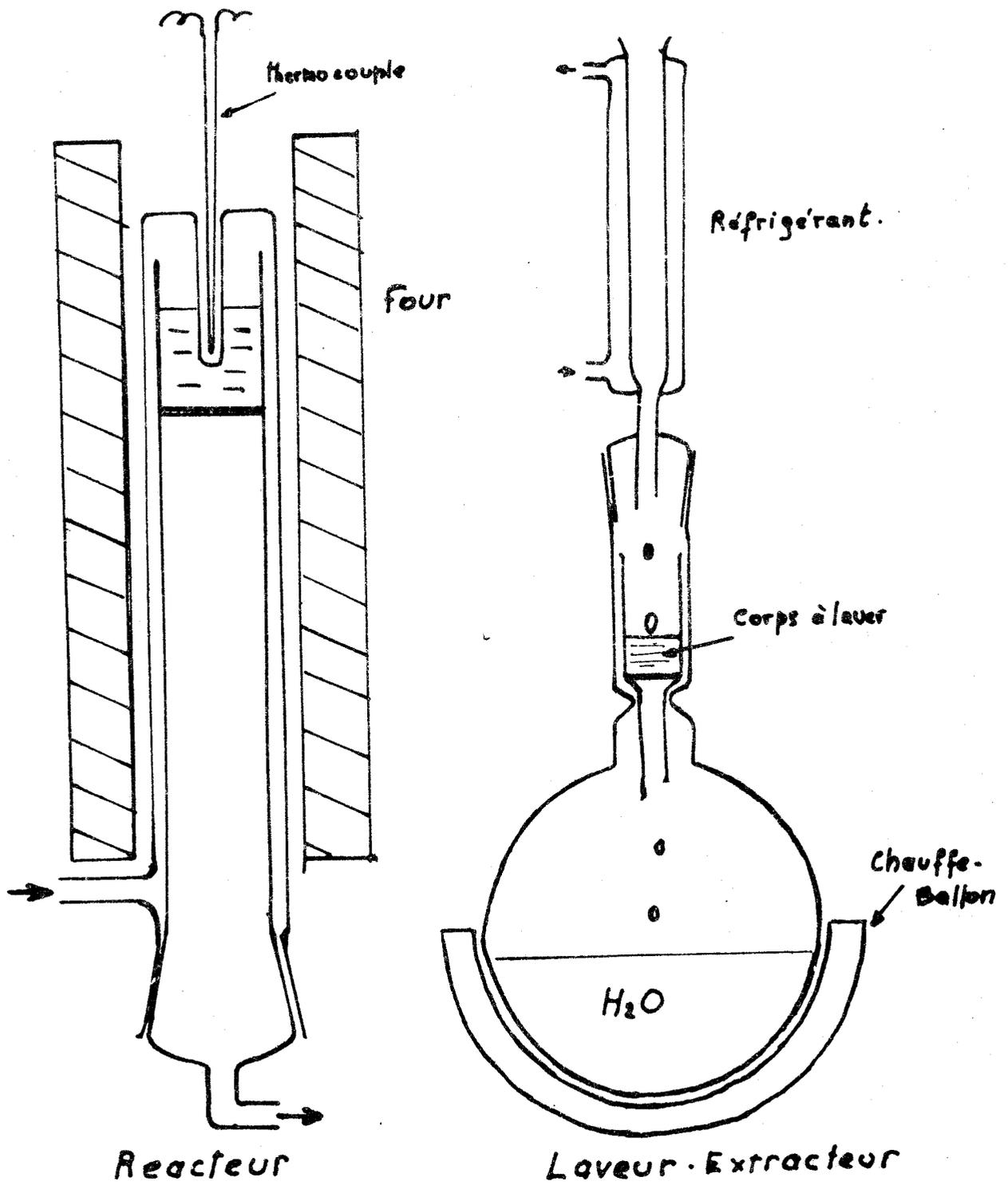


FIGURE 7



L'oxyde de Cobalt obtenu, noir, de très fine granulométrie n'a besoin de subir ni tamisage ni boyage antérieurs. Il se dépose particulièrement bien sur la sonde du microréacteur.

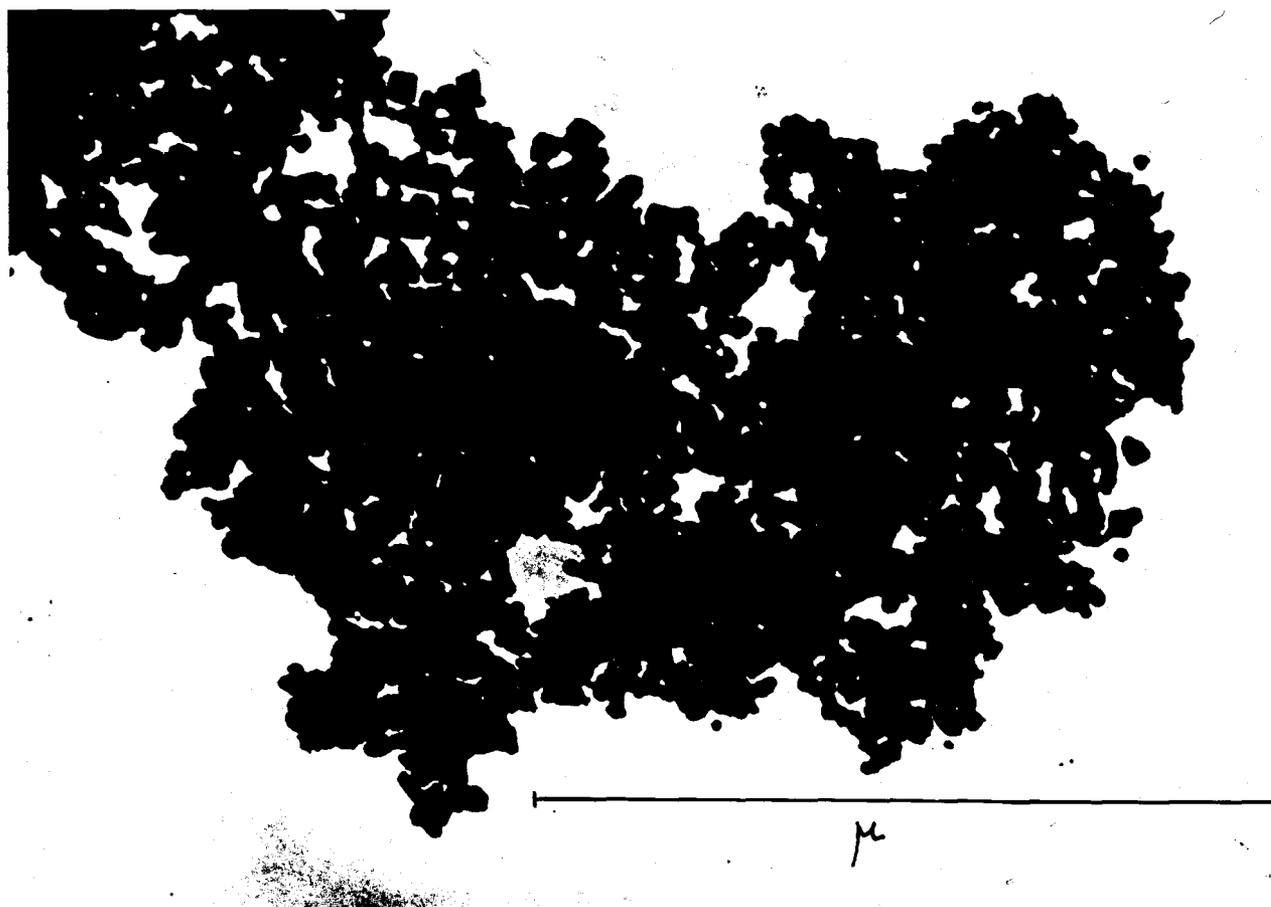
2°) Caractéristiques physiques.

- Aire spécifique.

L'oxyde de Cobalt ainsi préparé et n'ayant subi aucun autre traitement thermique a une aire spécifique de 40 m²/g (déterminée par la méthode gravimétrique à la thermobalance UGINE).

- Etude texturale au microscope électronique.

Les photographies effectuées au microscope électronique par M. L. PONSOLLE montrent que l'oxyde de Cobalt préparé est constitué de très fins cristallites, qui sont mis en évidence plus particulièrement au fort grossissement (voir photo ci-dessous).



- Identification de la structure spinelle de l'oxyde, à l'aide d'un diagramme Debye & Sherrer.
L'analyse au microdensitomètre d'un spectre de diffraction d'électrons, haute résolution, permet d'attribuer aux différentes raies obtenues les indices de Miller des plans réflecteurs correspondant à une structure cubique simple avec comme paramètre de la maille élémentaire $a = 8,06 \text{ \AA}$ ou a est une valeur moyenne des valeurs données par différents auteurs dans la littérature (8).

- Dépouillement du diagramme Debye & Sherrer obtenu avec l'oxyde de Cobalt préparé.

Arête de la maille = $8,06 \text{ \AA}$

Rayon x 10 (en cm)	d_{hkl} expérimental	d_{hkl} calculé	h	k	l
		8,06	1	0	0
		5,70	1	1	0
3,20	4,35	4,65	1	1	1
3,60	3,94	4,03	2	0	0
4,0	3,60	3,50	2	0	1
4,4	3,30	3,29	2	1	1
5,35	2,83	2,85	2	0	2
5,70	2,65	2,69	3	0	0
5,90	2,56	2,55	3	0	1
6,25	2,41	2,43	3	1	1
6,50	2,31	2,33	2	2	2
6,70	2,25	2,24	3	0	2
7,0	2,14	2,16	3	1	2
7,50	2,0	2,02	4	0	0
7,90	1,92	1,95	4	1	0
---	---	---	---	---	---
8,15	1,84	1,85	3	3	1
---	---	---	---	---	---
9,25	1,63	1,64	2	4	2
---	---	---	---	---	---
9,85	1,54	1,55	3	3	3
---	---	---	---	---	---
10,65	1,42	1,43	4	0	4

On retrouve bien la structure cubique simple (aucune extinction des raies) ceci confirmant que, dans nos conditions de préparation, on obtient effectivement l'oxyde salin Co_3O_4 .

3°) Désactivation et reproductibilité du catalyseur.

a) Généralités sur la mesure de l'activité catalytique dans un microréacteur différentiel.

L'activité catalytique de l'oxyde de cobalt est bien définie lorsque nous pouvons déterminer la vitesse de réaction limite (vitesse rapportée à l'unité de masse ou de surface active du catalyseur). En effet, il a déjà été remarqué (11) que, le microréacteur différentiel marchant dans les conditions d'obtention du régime de Schwab, la vitesse de réaction ne dépend plus des phénomènes de transfert de matière entre la masse catalytique et la phase gaz. Lorsque la vitesse de réaction devient indépendante du débit du mélange gazeux (obtention de la vitesse limite) nous sommes donc dans les conditions d'utilisation du microréacteur du type Schwab, le taux de conversion ne dépassant pas 2 % et l'effet cinétique des pressions partielles des produits de la réaction étant en conséquence réduit au maximum.

N'ayant par de difficultés techniques majeures, généralement pour atteindre dans notre réacteur le régime Schwab, lorsque nous parlons de l'activité catalytique de l'oxyde de cobalt, nous envisageons toujours la vitesse de réaction limite obtenue pour des débits du mélange réactionnel variant entre 15 et 40 Nl/h. dans des conditions de température et de pressions partielles des réactants bien précisées.

b) Désactivation du catalyseur.

- Nous observons invariablement une baisse de l'activité du catalyseur en cours d'un essai dont la durée se situe entre une et trois, quelque fois quatre heures. (Cf fig.7 bis).

taux de CO_2 produit par la réaction (débit constant)
enregistré au cours de temps.

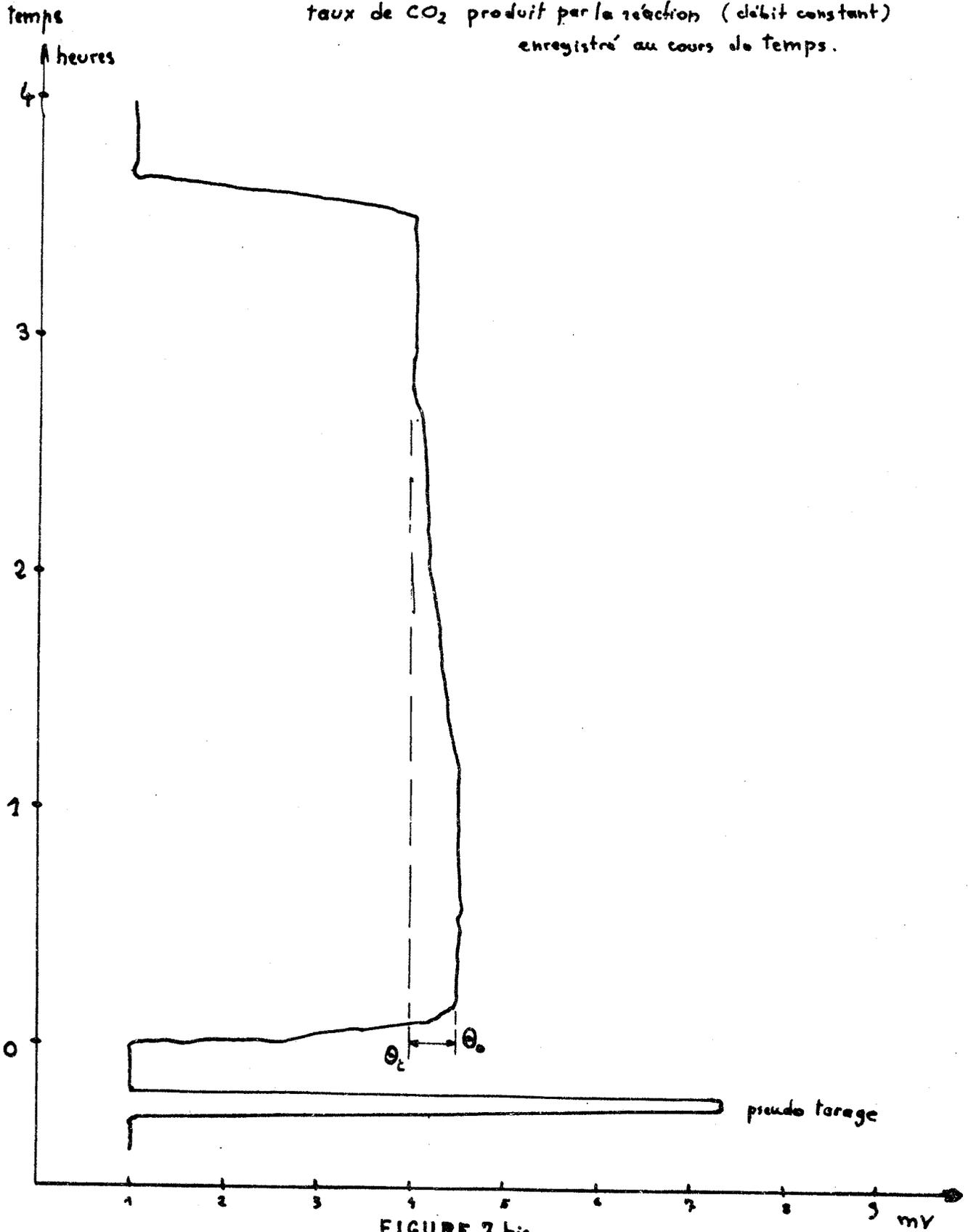


FIGURE 7 bis

- Cette baisse d'activité enregistrée sur des essais de longue durée n'est pas constante au cours des temps (un chiffre moyen à valeur purement indicative donne une désactivation de 3 % par heure à 370°C) et surtout apparaît variable selon les prises d'essai.

- Cette désactivation ne semble pas due à un encrassement du catalyseur, car les essais de régénération à l'air ou l'oxygène n'ont aucun effet et d'autre part l'effet du méthane est peu visible et ne va pas dans le sens d'une chute accentuée de l'activité.

- On doit plutôt voir dans cette désactivation irréversible un phénomène de fritage du catalyseur inévitable si l'on tient compte de l'aire spécifique relativement élevée du solide de départ.

Pour tenir compte de cette désactivation dans la réalisation de nos mesures, nous avons dû adopter en conséquence notre technique opératoire et tout d'abord en travaillant le plus rapidement possible sur chaque prise d'essai. Cependant, il était tout à fait exclu de faire plusieurs études pendant plusieurs jours sur une même prise d'essai, si l'on voulait une bonne cohérence et une bonne reproductibilité dans les résultats.

Reproductibilité dans les mesures d'activité.

- Pour les mesures effectuées sur une même prise d'essai, en liaison avec ce qui a été dit de la désactivation, une bonne reproductibilité est assurée en limitant le temps de séjour du dépôt dans le réacteur et en revenant périodiquement sur les mesures déjà faites pour apprécier le vieillissement du catalyseur.

- Reproductibilité des mesures d'une prise d'essai à une autre.

Lorsqu'il s'agit de prises d'essai de masses nettement différentes, des écarts appréciables sur des mesures d'activité spécifique peuvent être expliqués à partir du phénomène de diffusion interne à l'intérieur de la masse catalytique (11).

En ce qui concerne notre catalyseur oxyde Cobalt, les effets de transfert de matière à l'intérieur de la masse catalytique, pour des prises d'essai dont la masse varie entre 1 et 5mg, ne semblent pas influencer sur la vitesse de réaction, si l'on s'en tient à la reproductibilité de nos mesures d'activité spécifiques. Ces résultats sont rassemblés dans les tableaux ci-dessous.

TABLEAU I

Dans la partie de notre étude consacrée à la détermination de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du méthane, des mesures effectuées à l'analyseur infra-rouge sur chaque prise d'essai à des températures différentes nous donnent chaque fois une droite d'Arrhénius. On en déduit par interpolation les vitesses de réaction et donc les activités spécifiques correspondantes pour des valeurs particulières de $\frac{1}{T}$.

On Note : les mesures de vitesse de réaction sont faites à $P_{CH_4} = 0,04 \text{ atm.}$ et $P_{O_2} = 0,19 \text{ atm.}$

TABEAU I

T° K	T° K	714	689	666	645	625	606
1/T x 10 ³		1,400	1,450	1,500	1,550	1,600	1,650
prise d'essai n°1							
masse 1,5 mg, activité							
spécifique en moles/hg		0,505	0,326	0,206	0,133	0,087	-
Prise d'essai n°2							
masse 2,5 mg, activité							
spécifique en moles/hg		0,460	0,296	0,192	0,124	0,080	0,052
prise d'essai n°3							
masse 3,1 mg, activité							
spécifique		0,470	0,296	0,187	0,119	0,077	0,048
prise d'essai n°4							
masse 3,2 mg, activité							
spécifique		0,388	0,262	0,178	0,119	0,081	0,055
prise d'essai n°5							
masse 4 mg, activité							
spécifique		0,530	0,337	0,215	0,135	0,085	0,055
prise d'essai n°6							
masse 4,9 mg, activité							
spécifique		0,540	0,347	0,220	0,138	0,090	0,057
Activité spécifique							
moyenne		0,480	0,310	0,200	0,128	0,083	0,053

TABEAU II

Dans l'étude de l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène, on a fait une série d'essais à différentes températures à pressions partielle de méthane constante = 0,04 atm. et pour diverses pressions partielles d'oxygène. De ces essais on ne retient que les mesures de vitesse de réaction pour PO₂ = 0,19 atm. (pour se ramener dans les mêmes conditions de mesures que dans le précédent tableau). Avec ces mesures en passant aux activités spécifiques, on obtient une droite d'Arrhénius en portant Log As en fonction de 1/T. Pour les mêmes valeurs particulières de 1/T du tableau 1, on en déduit par interpolation les activités spécifiques correspondantes.

T° K	: 714	: 689	: 666	: 645	: 625	: 606
1/T x 10 ³	: 1,400	: 1,450	: 1,500	: 1,550	: 1,600	: 1,650
Activité spécifique en moles/hg	: 0,400	: 0,260	: 0,170	: 0,110	: 0,070	: 0,045
Activité spécifique moyenne (tableau 1)	: 0,480	: 0,310	: 0,200	: 0,128	: 0,083	: 0,053

TABLEAU III

Des mesures d'énergie d'activation ont été faites à nouveau en dosant cette fois l'eau produite par les réactions avec l'humidimètre. Comme pour les résultats du tableau 1, on opère par interpolation sur les droites d'Arrhénius pour en déduire finalement les activités spécifiques correspondantes aux mêmes valeurs de 1/T.

Les activités sont ramenées à $P_{CH_4} = 0,04$ atm., les mesures étant effectuées à $P_{CH_4} = 0,035$ atm.

T°K	: 714	: 689	: 666	: 645	: 625	: 606
1/T x 10 ³	: 1,400	: 1,450	: 1,500	: 1,550	: 1,600	: 1,650
prise d'essai n°25 masse 1,2 mg, activité spécifique	: 0,400	: 0,260	: 0,165	: 0,105	: 0,069	: 0,044
prise d'essai n°28 masse 3,1 mg, As	: 0,370	: 0,250	: 0,165	: 0,110	: 0,074	: 0,050
prise d'essai n°29 masse 3,0 mg, As	: 0,400	: 0,260	: 0,170	: 0,110	: 0,072	:

Conclusions sur la reproductibilité de l'activité catalytique.

A considérer l'ensemble des résultats précédents, notre catalyseur oxyde de cobalt est défini dans les cas les plus défavorables à 20 % près pour son activité spécifique.

On peut admettre d'autre part que l'erreur relative sur nos mesures d'activité est aussi de l'ordre de 20 % au maximum.

En effet, soit l'expression de l'activité spécifique :
 $A_s = \frac{V}{m}$, où la vitesse de réaction V est égale théoriquement au débit (en moles/h) d'anhydride carbonique produit par la réaction. Expérimentalement, la vitesse s'obtient en multipliant le débit total du mélange gazeux (en moles/h) par le taux d'anhydride carbonique présent dans le mélange.

Donc :

$$A_s = \frac{D_T \times \Theta}{m} \quad \frac{\Delta A_s}{A_s} = \frac{\Delta D_T}{D_T} + \frac{\Delta \Theta}{\Theta} + \frac{\Delta m}{m}$$

L'erreur relative sur le débit total est variable selon les dispositions du montage (l'erreur étant la somme des erreurs commises sur les lectures faites aux différents rotamètres). On peut admettre cependant que en moyenne :

$$\frac{\Delta D_T}{D_T} \quad \frac{\Delta \Theta}{\Theta} = 0,05 \text{ et } \frac{\Delta m}{m} \simeq 0,10$$

$$\text{d'où : } \frac{\Delta A_s}{A_s} \simeq 0,20.$$

Nous enregistrons une correspondance entre la reproductibilité de nos résultats et la précision que l'on pouvait attendre de nos méthodes d'analyses et de mesures.

3°) Choix de l'oxyde de Cobalt.

Le problème était de trouver un catalyseur relativement stable et actif à la fois.

- Faible désactivation et reproductibilité.

L'activité d'un catalyseur utilisé dans un microréacteur avec des prises d'essai de très faibles masses ne peut rester constante. Dans ces conditions la désactivation est un phénomène généralement observé avec tous les catalyseurs. Pour l'oxyde de Cobalt cependant, nous avons observé une désactivation nettement moins prononcée que pour l'oxyde de nickel pur avec lequel nous avons fait les premiers essais. D'autre part, la

reproductibilité obtenue avec l'oxyde de cobalt permettait d'effectuer des mesures d'activité cohérentes.

- Activité de l'oxyde de cobalt.

R.B. ANDERSON et ses collaborateurs du centre de recherches charbonnières de Pittsburgh (7) ont étudié l'oxydation du méthane dans un microréacteur, sur toute une série de catalyseurs sans support et avec support. Ils notent la grande activité de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 venant après celle du Palladium sur alumine et platine sur alumine. Notre choix s'est fixé plus particulièrement sur un catalyseur sans support étant donné les conditions délicates dans lesquelles s'effectue le dépôt du catalyseur sur la sonde du microréacteur.

Etant donné la très grande activité d'un catalyseur comme le palladium sur alumine, il faudrait diluer fortement la partie active du catalyseur, ce qui, pour de faibles prises d'essai, apporterait une très grande imprécision sur la quantité exacte de catalyseur déposé.

TROISIEME PARTIE

ETUDE CINETIQUE

L'étude cinétique a été faite avec la même préparation de catalyseur Oxyde de Cobalt (Réf. Co₃ O₄ ; Préparation n°9).

I - ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT AU METHANE

Pour une pression totale de 1 atmosphère, nous avons fait varier PCH₄ dans l'air de 0,01 à 0,05 atm. Les variations correspondantes de Pc₂ sont négligeables. Admettant en effet une composition de l'air en volume de 20 % d'O₂ et 80 % d'N₂, pour PCH₄ = 0,04.

$$Po_2 = 0,20 \times 0,99 \approx 0,20 \text{ atm.}$$

$$PCH_4 = 0,05$$

$$Po_2 = 0,20 \times 0,95 = 0,19 \text{ atm.}$$

1°) Résultats obtenus.

On détermine la vitesse de réaction exprimée en moles/h en fonction de PCH₄.

- Prise d'essai n° 7 : Essai 203 (p. 294 cahier n° 1)
 (masse : 2,9 mg). Température de l'essai : 402° C
 On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} PCH_4$ (cf. figure 8 courbe A), on obtient une droite de pente égale à 1,03.

- Prise d'essai n° 8 : masse : 3,8 mg)

1) Essai 204 (p. 300 cahier n°1)

Température de l'essai : 356° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} PCH_4$ (cf. figure 8, courbe B). On obtient une droite de pente égale à 1,08.

2) Essai 205 (cf. p. 306, cahier n° 1)

Température de l'essai : 419° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} PCH_4$ (cf. Figure 8 courbe C). On obtient une droite de pente égale à 1,02.

2°) Conclusions

On obtient donc l'ordre un par rapport au méthane dans tous les cas.

On peut observer dans les résultats obtenus un très faible effet de la température :

Essai	T° C	Ordre/ PCH_4
204	356	1,08
203	402	1,03
205	419	1,02

ORDRE DE REACTION / CH₄

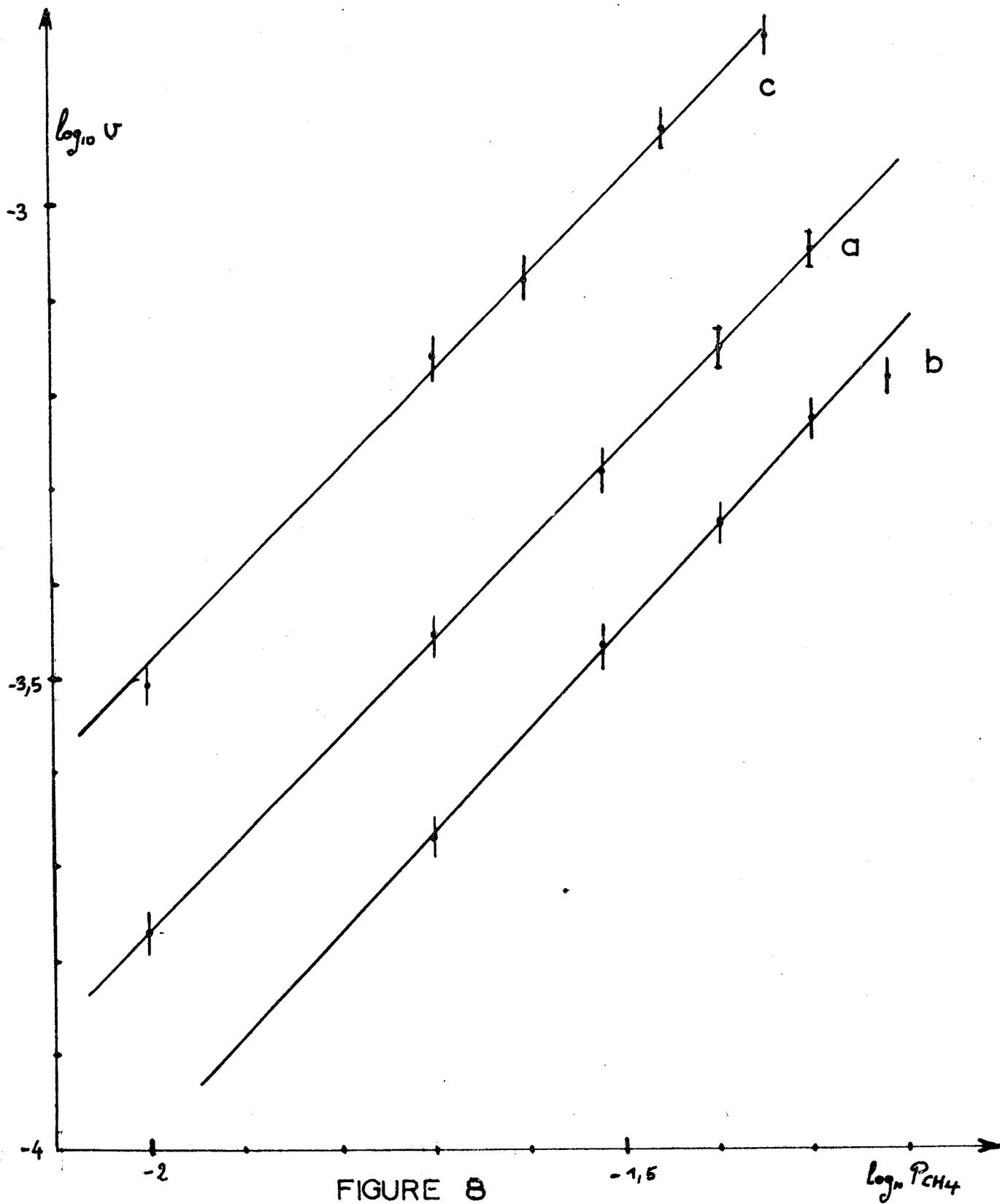


FIGURE 8

L'ordre de réaction diminue quand la température s'élève, mais les variations étant de l'ordre de la précision des mesures, il est difficile de conclure sur un effet certain.

Ayant trouvé l'ordre un par rapport au méthane, on doit pouvoir obtenir une variation linéaire de la vitesse de réaction avec la pression partielle de méthane.

On trace pour les trois essais V en fonction de P_{CH_4}

Les résultats sont donnés dans la figure 9 ;

Essai 203 : $T = 402^\circ C$, courbe A

Essai 204 : $T = 356^\circ C$, courbe B

Essai 205 : $T = 419^\circ C$, courbe C

On obtient bien trois droites, de pentes différentes, passant par l'origine.

On confirme donc un ordre de réaction égal à un, pour le méthane.

II - ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'OXYGENE

Dans une première série d'essais, nous avons déterminé l'ordre de réaction par rapport à l'oxygène sur plusieurs prises d'essai et à différentes températures, à pression partielle de méthane constante ($P_{CH_4} = 0,04 \text{ atm.}$) et pour des pressions partielles d'oxygène variant entre 0,19 et 0,96 atm. On a pu donc en déduire un effet de la température sur l'ordre de réaction. D'autre part, des essais effectués à de faibles pressions partielles d'oxygène (entre 0,03 et 0,50 atm.) devaient nous permettre de conclure sur une variation possible de l'ordre de réaction dans un large domaine de pressions partielles d'oxygène.

ORDRE DE REACTION / CH₄

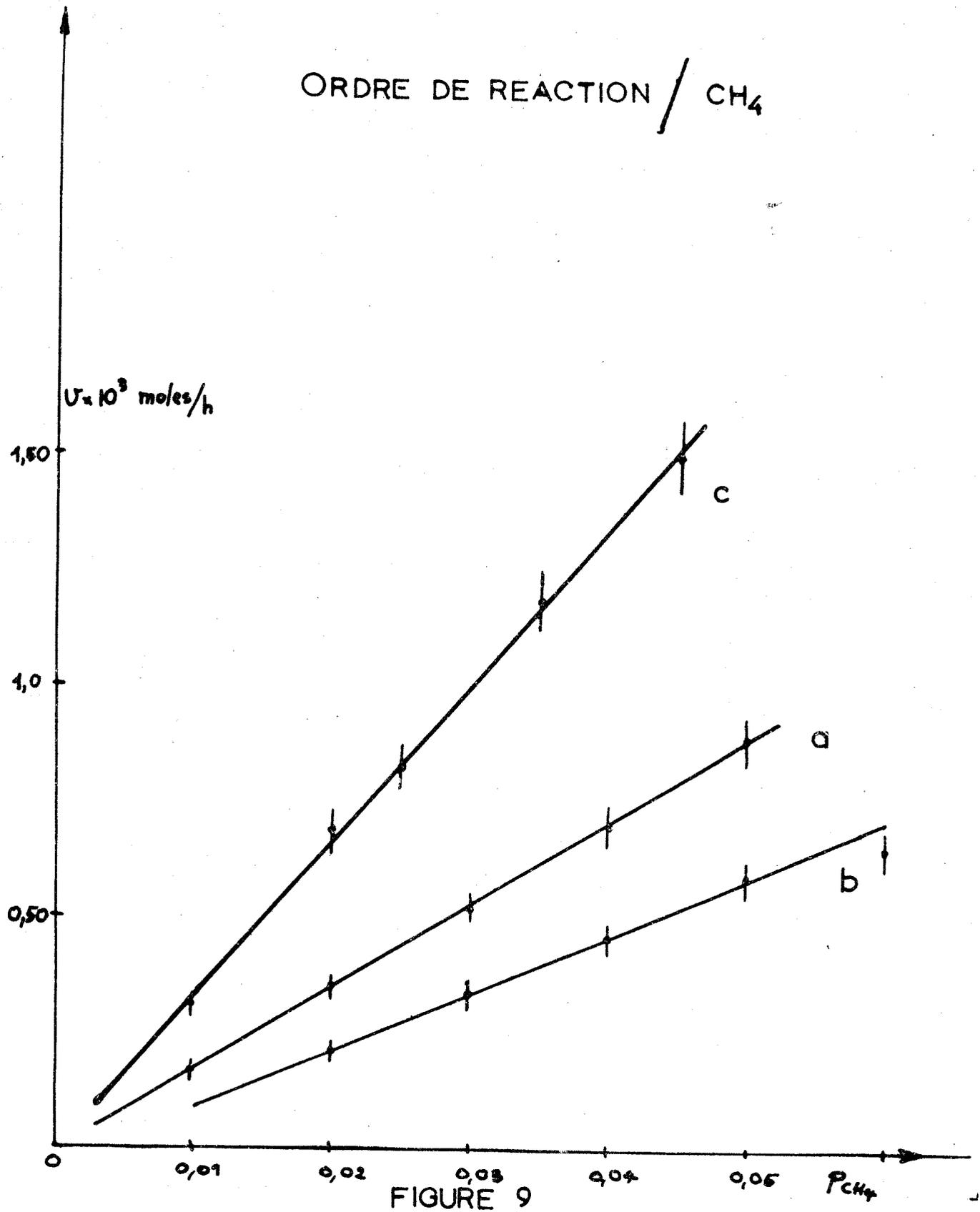


FIGURE 9

1°) Ordre de réaction dans les conditions : $0,19 \text{ atm.} \ll P_{O_2} \ll 0,96 \text{ atm}$

- Détermination des débits d'air et d'oxygène en fonction de la pression partielle d'oxygène.

On rappelle que P_{O_2} étant fixé, on en déduit les débits D_{air} et D_{O_2} pour un débit total D_t donné.

$$D_t = D_{CH_4} + D_{O_2} + D_{air} \quad D_{CH_4} = 0,04 D_t$$

$$P_{O_2} = AP^+ \text{ avec } 0,19 \ll A \ll 0,96$$

$$\left(\begin{array}{l} 0,2 D_{air} + D_{O_2} = A D_t \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left(\begin{array}{l} D_{air} + D_{O_2} = D_t - D_{CH_4} = 0,96 D_t \end{array} \right. \quad (2)$$

d'où

$$\underline{D_{air}} = \frac{(0,96 - A)}{0,8} D_t$$

$$\underline{D_{O_2}} = 0,96 D_t - D_{air} : \frac{(A - 0,192) D_t}{0,8}$$

- Résultats obtenus

On détermine la vitesse de réaction (moles/h) en fonction de P_{O_2} (atm.)

- Prise d'essai n° 9 : masse : 3,6 mg

Essai 206 (P. 310 cahier n°1)

Température de l'essai : 353° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{O_2}$ (cf. figure 10 courbe A). On obtient une droite de pente égale à 0,27

- Prise d'essai n° 10 : masse : 4,1 mg

Essai 207 (p. 316 - cahier n° 1)

Température de l'essai : 403° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{O_2}$ (cf. figure 10 courbe B). On obtient une droite de pente égale à 0,23

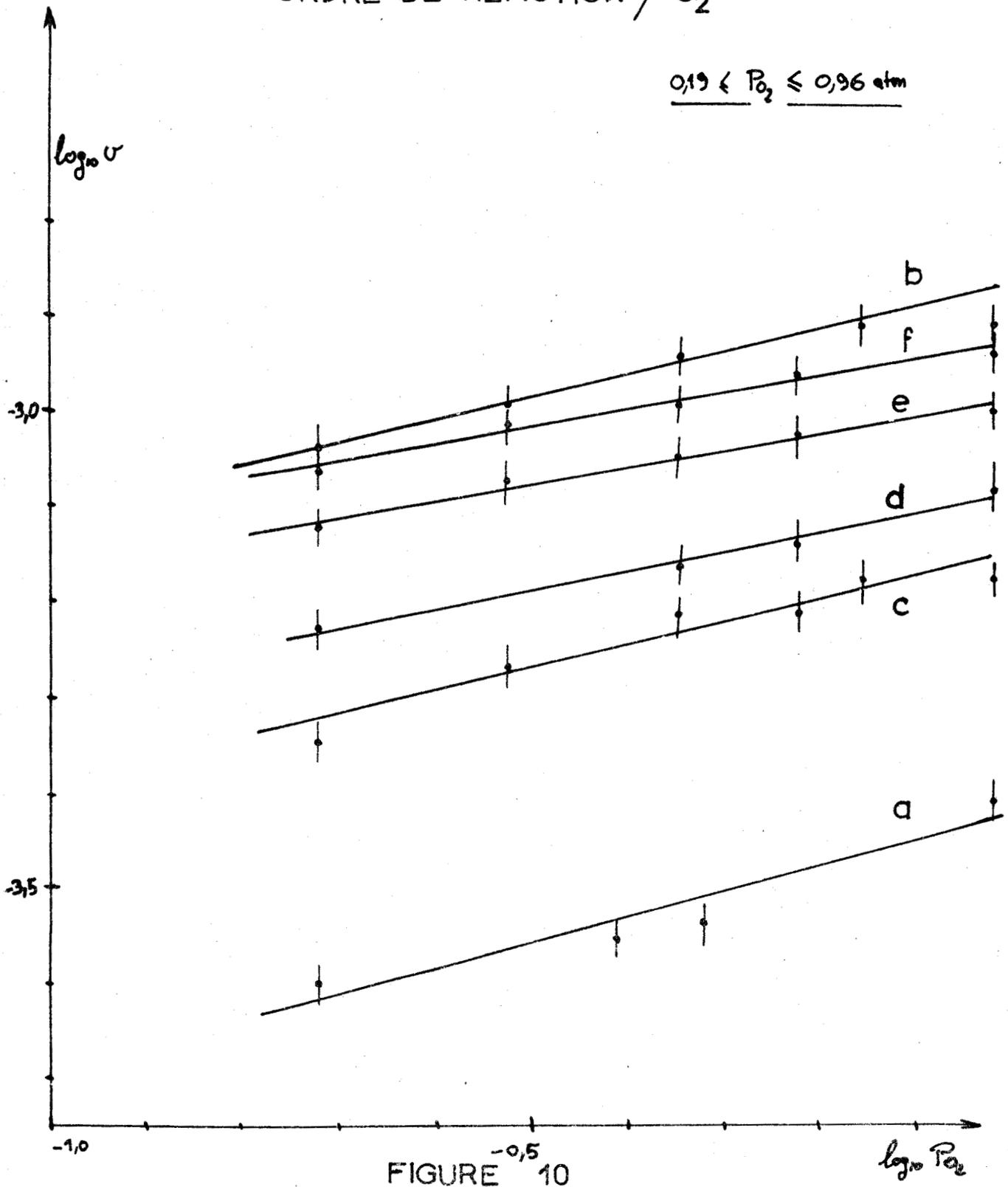
Essai 208 (p. 322 - cahier n° 1)

Température de l'essai : 378° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{O_2}$ (cf. figure 10 courbe C). On obtient une droite de pente égale à 0,24

ORDRE DE REACTION / O₂

$0,19 \leq P_{O_2} \leq 0,96 \text{ atm}$



- Prise d'essai n° 11 : masse = 2,4 mg

55.

Essai 209

Température de l'essai : 404° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} PO_2$ (cf. figure 10 courbe D). On obtient une droite de pente égale à 0,20

Essai 210

Température de l'essai : 430° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} PO_2$ (cf. figure 10 courbe E). On obtient une droite de pente égale à 0,18

- Prise d'essai n° 12 : masse = 2,3 mg

Essai 211

Température de l'essai : 414° C

On porte $\log V$ en fonction de $\log PO_2$ (cf. figure 10 courbe F). On obtient une droite de pente égale à 0,18

- Conclusions

Pour l'oxygène, on détermine un ordre partiel de réaction de l'ordre de 0,20

Un effet de la température sur l'ordre de température est mis en évidence dans le tableau suivant :

Prise d'essai :	T° C	Courbe	Ordre/O ₂
9	353	A	0,27
10	378	C	0,24
10	403	B	0,23
11	404	D	0,20
12	414	F	0,18
11	430	E	0,18

L'ordre de réaction diminue sensiblement quand la température s'élève.

2°) Ordre de réaction par rapport à l'Oxygène : $0,03 \ll P_{O_2} \ll 0,50$ atm.

- Détermination des débits en fonction de la pression partielle d'Oxygène :

$$\text{On se donne } \left\{ \begin{array}{l} Dt \\ P_{O_2} = A P_T \text{ avec } 0,03 \ll A \ll 0,50 \text{ atm} \end{array} \right.$$

$$Dt = D_{O_2} + D_{N_2} + D_{CH_4} \quad D_{CH_4} = 0,04 Dt$$

$$1) D_{O_2} = A Dt$$

$$2) D_{N_2} = Dt (1 - A - 0,04)$$

- Résultats obtenus (p. 354 - cahier n° 1)

Prise d'essai n° 15 : masse 1,5 mg

Essai 216

Température de l'essai 420° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{O_2}$ (cf. figure 11 courbe A). On obtient une droite de pente égale à 0,19

Prise d'essai n° 16 : masse 1,4 mg

Essai 217

Température de l'essai 430° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log P_{O_2}$ (cf. figure 11 courbe B). On obtient une droite de pente égale à 0,19

- Conclusions

L'ordre de réaction par rapport à l'Oxygène toujours sensiblement égal à 0,20 ne varie pas dans un large domaine de pressions d'Oxygène.

ORDRE DE REACTION / O₂

0,03 ≤ P_{O₂ ≤ 0,50 atm}

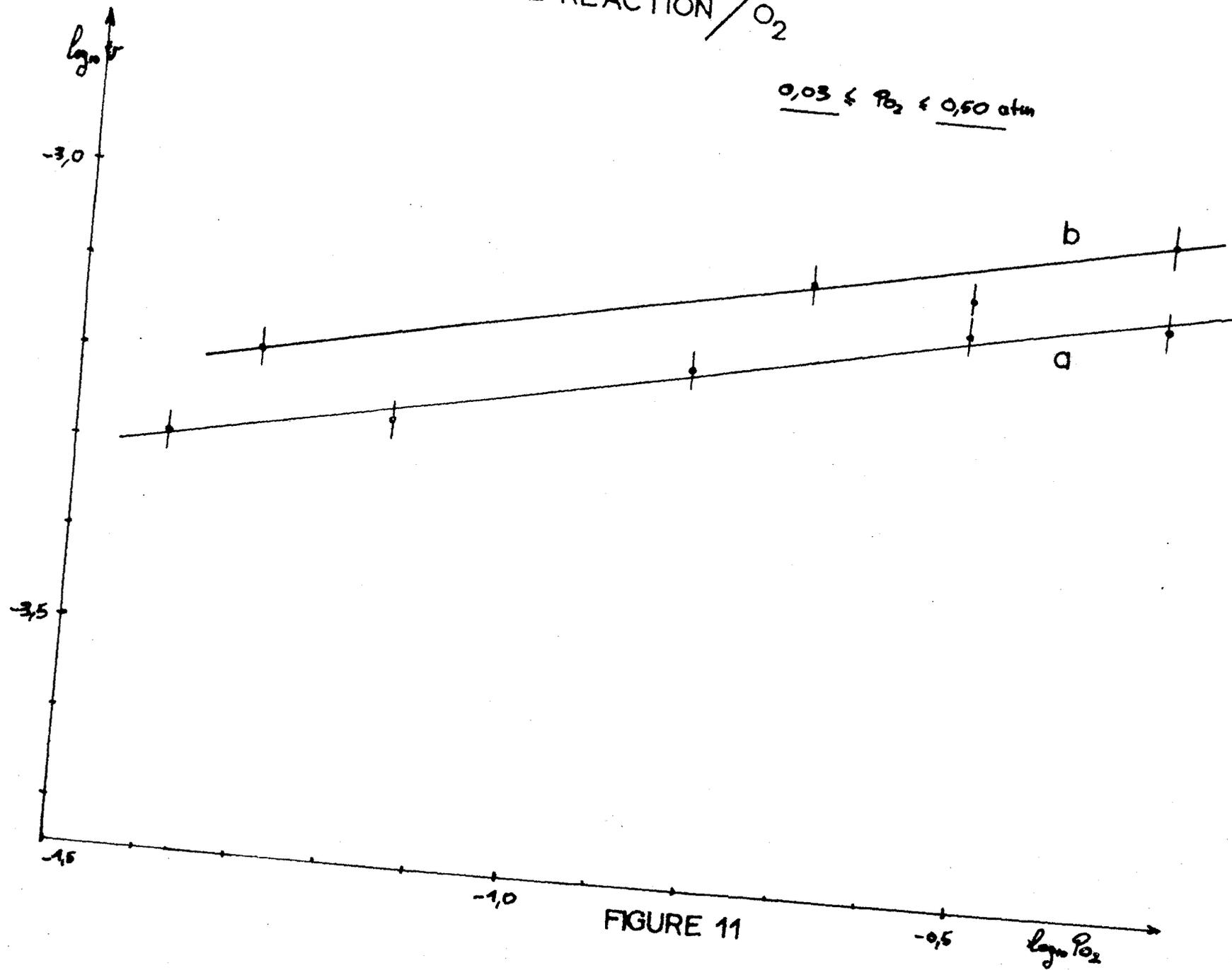


FIGURE 11

III ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'EAU

1°) Principe de calcul donnant la pression d'eau et la vitesse de réaction

La température T_S du condenseur détermine la pression partielle d'eau P_{H_2O} (en mm Hg). On connaît la pression totale P_S à la sortie du condenseur. :

Soit D (air + CH_4) le débit du mélange air - CH_4 et $d'D_{H_2O}$ le débit d'eau

$$\frac{P_{H_2O}}{P_S} \equiv \frac{D_{H_2O}}{D_{H_2O} + D \text{ (air + } CH_4)}$$

$$P_{H_2O} \text{ (atm)} \equiv \frac{P_{H_2O} \text{ (mm Hg)}}{760}$$

Vitesse de réaction : $v = Dt \text{ (moles/h)} \times \Theta$

Dt = débit total ; Θ = teneur en CO_2

En fait on condense l'eau à la sortie du réacteur et on détermine à l'analyseur infra-rouge une teneur :

$$\Theta' = \Theta \times \frac{D_{H_2O}}{D \text{ (air + } CH_4)}$$

d'où l'expression de la vitesse :

$$v = Dt \times \Theta = Dt \Theta' \times \frac{D \text{ (air + } CH_4)}{D_{H_2O}} = \Theta' \times D \text{ (air + } CH_4)$$

Il est donc inutile d'exprimer le débit d'eau pour avoir la vitesse de réaction :

$$v = D \text{ (air + } CH_4) \times \Theta' \text{ en moles /h}$$

2°) Correction sur la vitesse de réaction en fonction de P_{H_2O}

Le montage utilisé pour étudier l'effet de l'eau avec un mélange air + CH_4 passant dans un saturateur implique une baisse des pressions partielles de méthane et d'Oxygène quand la pression

partielle d'eau augmente. Une correction s'impose pour ramener P_{CH_4} à 0,04 atm. et PO_2 à 0,19 atm.

$$P_{CH_4} = \frac{D_{CH_4}}{Dt} \quad PO_2 = \frac{D_{O_2}}{Dt}$$

donc $\frac{dP_{CH_4}}{P_{CH_4}} = \frac{dPO_2}{PO_2} = - \frac{dDt}{Dt}$

puisque $D_{O_2} = cte$; $D_{CH_4} = cte$

en posant $v = K P_{CH_4}^\alpha P_{O_2}^\beta P_{H_2O}^\gamma$

pour P_{H_2O} donné : $\frac{dv}{v} = \alpha \frac{dP_{CH_4}}{P_{CH_4}} + \beta \frac{dPO_2}{PO_2} = - (\alpha + \beta) \frac{dDt}{Dt}$

la correction sur v : $dv = (\alpha + \beta) \frac{dDt}{Dt} v$

pour une variation dDt du débit total.

Pour une variation finie : $v = (\alpha + \beta) \frac{\Delta Dt}{Dt} v$

Or $\frac{\Delta Dt}{Dt} = \frac{P_{H_2O}}{P_S} \approx P_{H_2O} \text{ (atm)}$

d'où vitesse (corrigée) = $v \text{ (expérimentale)} + \Delta v = v_{exp} (1 + (\alpha + \beta) P_{H_2O})$

On a vu que $\alpha + \beta = 1,2$

Finalement $v \text{ corrigée} = v_{exp.} (1 + 1,2 P_{H_2O} \text{ (atm)})$

et comme $P_{H_2O} \ll 0,1 \text{ atm}$ $\frac{\Delta v}{v}$ erreur relative $\ll \frac{0,12}{1,00}$ soit 12 %

3°) Résultats obtenus

Prise d'essai n° 30 : masse 3,2 mg

Essai 250 (p. 189 - cahier n° 2)

Température de l'essai 366° C

On exprime la vitesse de réaction (corrigée) en fonction de la pression partielle d'eau. On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log P_{H_2O}$ (cf. figure 12, courbe A).

On peut déterminer deux valeurs moyennes de la pente avec la courbe obtenue qui marque un effet inhibiteur de l'eau sur la vitesse de réaction, effet croissant pour les fortes pressions partielles d'eau.

Pour $P_{H_2O} < 0,02 \text{ atm}$: pente = - 0,36

Pour $P_{H_2O} > 0,02 \text{ atm}$: pente = - 0,63

Essai 251 (p. 197, cahier n° 2)

Température de l'essai 420° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{H_2O}$ (cf. figure 12 courbe B)

Pour $P_{H_2O} < 0,02 \text{ atm}$: pente = - 0,20

Pour $P_{H_2O} > 0,02 \text{ atm}$: pente = - 0,35

Essai 252 (p. 203, cahier n° 2)

Température de l'essai 462° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{H_2O}$ (cf. figure 12 courbe C)

Pour $P_{H_2O} < 0,02 \text{ atm}$: pente = -0,20

Pour $P_{H_2O} > 0,02 \text{ atm}$: pente = -0,24

Prise d'essai n° 31 (p. 209) : masse 1,2 mg

Essai 253

Température de l'essai 402° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{H_2O}$ (cf. figure 12 courbe D)

ORDRE DE REACTION / H_2O

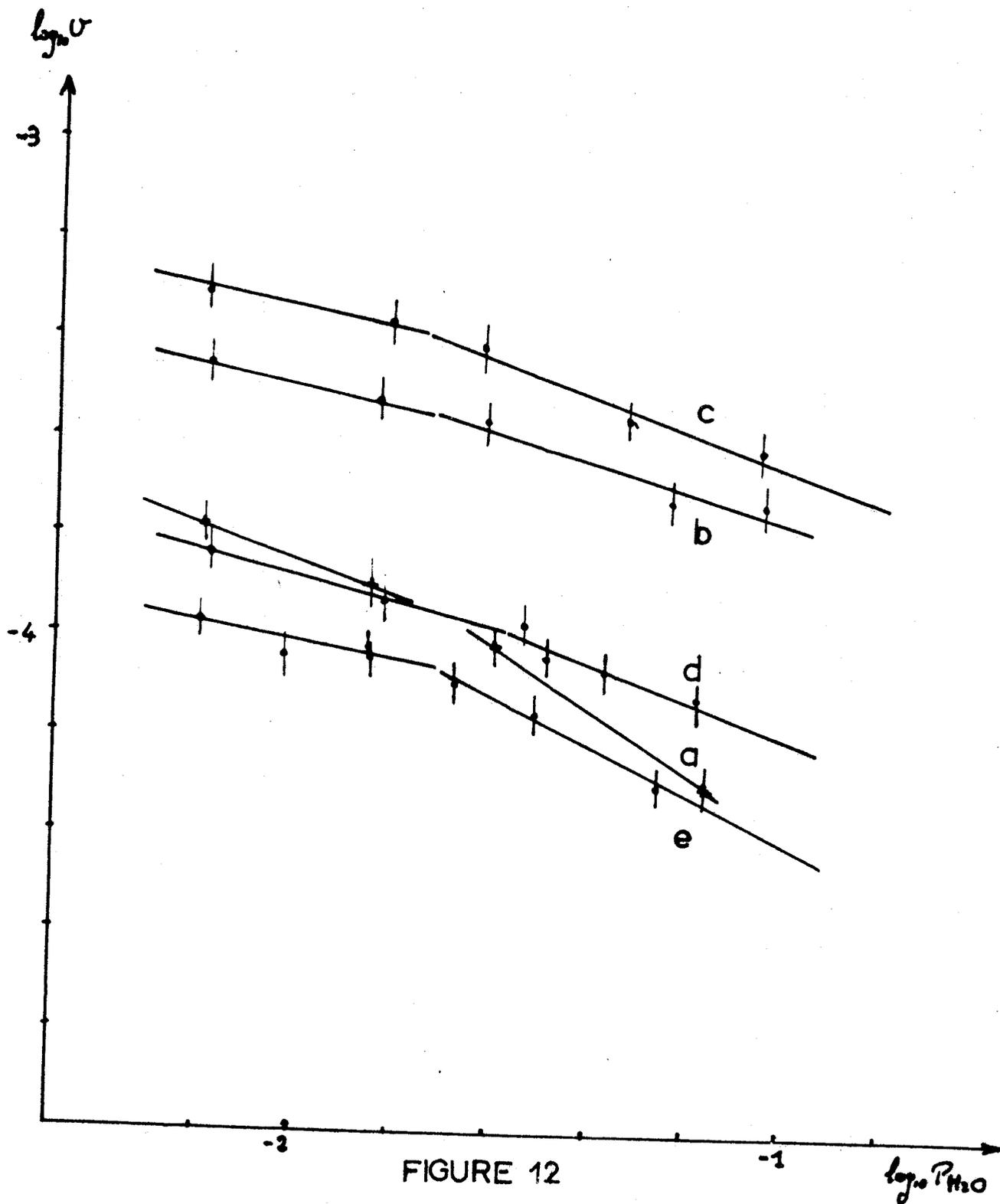


FIGURE 12

Pour $P_{H_2O} < 0,02 \text{ atm}$: pente = - 0,26

Pour $P_{H_2O} > 0,02 \text{ atm}$: pente = - 0,37

Prise d'essai n° 32 (p. 215) : masse 2,2 mg)

Essai 254

Température de l'essai 353° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{H_2O}$ (cf. figure 12 courbe E)

Pour $P_{H_2O} < 0,02 \text{ atm}$: pente = 0,18

Pour $P_{H_2O} > 0,02 \text{ atm}$: pente = 0,48

3°) Conclusions

On observe un ordre de réaction partiel, négatif, par rapport à l'eau. L'effet de l'eau sur l'activité est réversible. Il n'y a pas de désactivation du catalyseur.

Influence de la pression partielle d'eau sur l'ordre de réaction : il semble que, d'après nos résultats, l'effet de l'eau augmente avec la pression partielle d'eau. Dans nos courbes (cf. figure 12), cela se traduit par une rupture de pente pour une abscisse correspondant à $P_{H_2O} = 0,02 \text{ atm}$.

Notons que cet effet, de l'eau doit diminuer vers les faibles pressions partielles d'eau, l'ordre/ H_2O devenant nul nécessairement pour $P_{H_2O} = 0$

Influence de la température sur l'ordre de réaction : le tableau suivant met en évidence l'effet de la température.

T° C	Essai	0,006 < P _{H₂O} < 0,02 atm	0,02 < P _{H₂O} < 0,01 atm	0,006 < P _{H₂O} < 0,1 atm
		ordre de réaction	ordre de réaction	ordre de réaction moyen
353	254	- 0,18	- 0,48	- 0,33
366	250	- 0,36	- 0,63	- 0,50
402	253	- 0,26	- 0,37	- 0,32
420	251	- 0,20	- 0,35	- 0,28
462	252	- 0,20	- 0,24	- 0,22

L'ordre de réaction moyen calculé pour une pression partielle d'eau comprise entre 0,006 et 0,10 atm. varie de - 0,20 à - 0,50 quand on passe de 450 à 350° C.

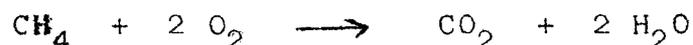
Il apparaît que pour les température voisines de 450° C l'ordre de réaction est de l'ordre de - 0,20, égal en valeur absolue à l'ordre par rapport à l'oxygène.

Notons que l'écart entre les valeurs de l'ordre de réaction aux basses pressions et aux fortes pressions partielles d'eau diminuent quand la température de l'essai s'élève. L'influence de la pression partielle d'eau est liée à l'influence de la température.

IV ORDE DE REACTION PAR RAPPORT AU GAZ CARBONIQUE

1°) Expression de la vitesse de réaction

Tenant compte de la stoechiométrie de la réaction d'oxydation du méthane :



On peut donner une expression de la vitesse de réaction à partir de la mesure du débit de l'eau produit par la réaction.

$$V = 1/2 \text{ Débit } H_2O \text{ (moles/h)}$$

L'adaptation de l'humidimètre à nos mesures de vitesse, conduit à l'expression suivante du débit d'eau:

Soit D_T le débit total du mélange gazeux dans le réacteur en moles/h

d_m le débit du mélange dans l'humidimètre en Nl/h

x_m la teneur en eau correspondante (en ppm) donnée par l'enregistreur

d_e le débit d'étalonnage de l'humidimètre en Nl/h

x_e la teneur en eau (en ppm) réelle dans le mélange gazeux

$$\text{Débit } H_2O = D_T \cdot x_e \cdot 10^{-6}$$

$$\text{On a : } \frac{x_e}{x_m} = \frac{d_e}{d_m}$$

D'où:

$$\text{Débit } H_2O = D_T \cdot \frac{d_e}{d_m} \cdot x_m \cdot 10^{-6} \text{ moles/h}$$

$$\text{Vitesse de réaction : } V = \frac{1}{2} D_T \frac{d_e}{d_m} x_m 10^{-6} \text{ moles/h}$$

Précision : $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta D_T}{D_T} + \frac{\Delta d_m}{d_m} + \frac{\Delta x_m}{x_m} \approx 0,15$ (d_e et x_e sont déterminés sans erreur)

2°) Correction sur les mesures de vitesse de réaction

Enregistrant une légère baisse d'activité (20 % par heure) au cours du temps, du catalyseur sous pression partielle de gaz carbonique, nous corrigeons les vitesses obtenues aux différentes pressions partielles de gaz carbonique, en les ramenant à l'activité initiale du catalyseur (temps = zéro , $P_{CO_2} = 0$)

3°) Résultats obtenus $P_{O_2} = 0,10 \text{ atm}$ $P_{Au} = 0,017 \text{ atm}$

-Prise d'essai n° 26 (masse 2,9 mg) $0,10 \leq P_{CO_2} \leq 0,50 \text{ atm}$

Essai 235 (p. 137 - cahier n° 2)

Température de l'essai 417° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{CO_2}$ (cf. figure 13 courbe A). On obtient une parallèle à l'axe des abscisses.

Essai 236 (P. 145)

Température de l'essai 470° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{CO_2}$ (cf. figure 13 courbe B). On obtient une parallèle à l'axe des abscisses.

Prise d'essai n° 27 (masse 2,1 mg) $0,05 \leq P_{CO_2} \leq 0,3$ atm

Essai 238 (p. 149)

Température de l'essai 364° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{CO_2}$ (cf. figure 13 courbe C). On obtient une parallèle à l'axe des abscisses.

Essai 239 (p. 155)

Température de l'essai 405° C

On porte $\log_{10} V$ en fonction de $\log_{10} P_{CO_2}$ (cf. figure 13 courbe D). On obtient une parallèle à l'axe des abscisses.

3°) Conclusion

A toute température, on obtient un ordre de réaction nul par rapport au gaz carbonique.

V ENERGIE D'ACTIVATION DE LA REACTION

Une étude cinétique complète doit conduire à la détermination de l'énergie d'activation. Des mesures d'activité effectuées à différentes températures, depuis 350 à 450° C, ont permis de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du méthane sur catalyseur oxyde salin de Cobalt. On porte à cet effet sur le graphique d'Arrhénius le logarithme de la vitesse limite en fonction de l'inverse de la température absolue pour une prise d'essai de catalyseur de masse connue.

ORDRE DE REACTION / CO₂

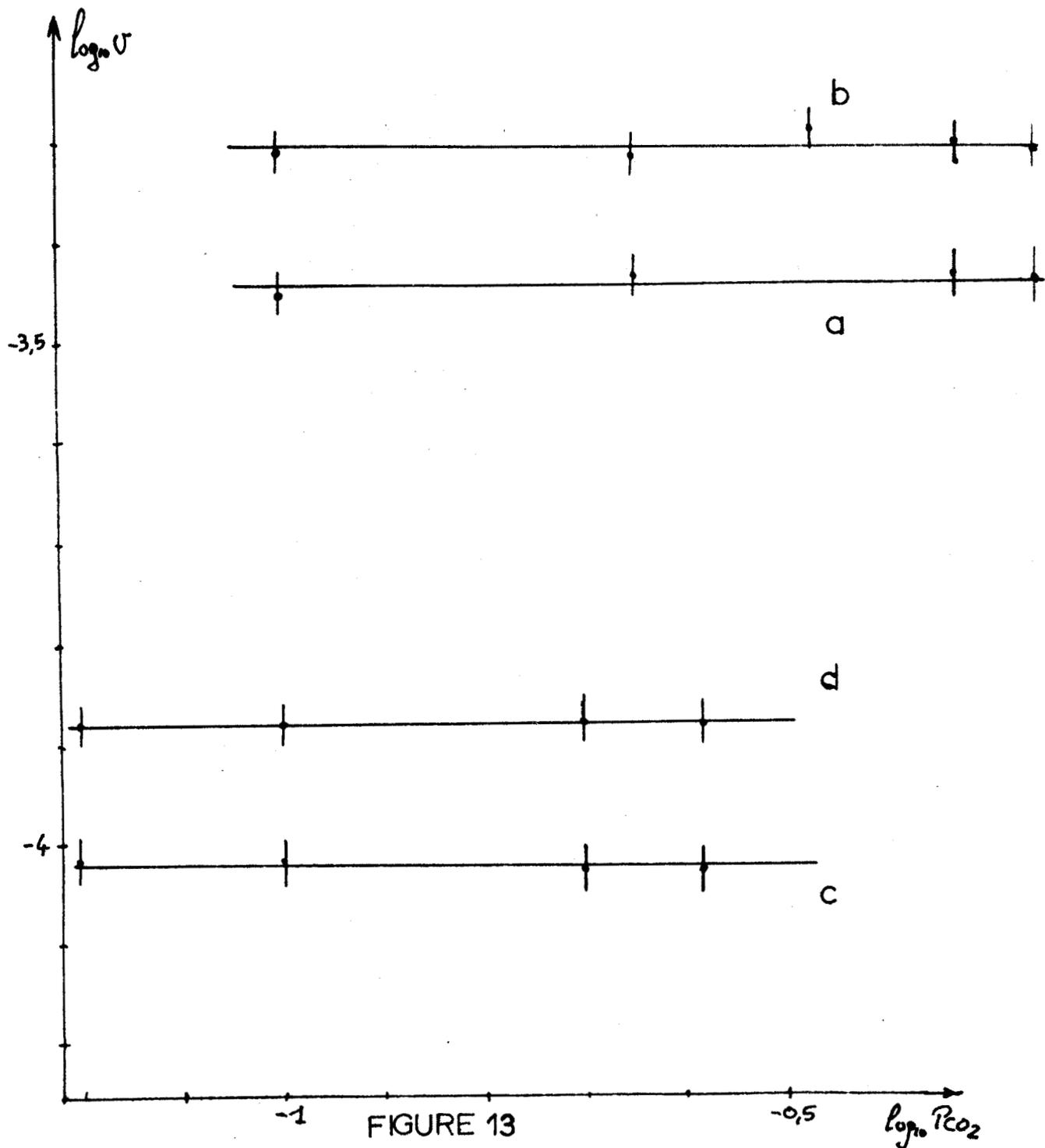


FIGURE 13

L'intervalle de températures dans lequel nous travaillons est limité inférieurement par la sensibilité de l'analyseur infra-rouge ou de l'humidimètre selon que l'on dose le gaz carbonique ou l'eau, supérieurement par le débit total du mélange gazeux qui n'est plus assez élevé pour obtenir un taux de conversion suffisamment faible (domaine diffusionnel).

1°) Résultats obtenus en dosant le gaz carbonique produit par la réaction avec l'analyseur infra-rouge

Pour $P_{\text{CH}_4} = 0,04 \text{ atm}$ et $P_{\text{O}_2} = 0,19 \text{ atm}$, nous avons effectué des mesures d'activité à six prises d'essai de masse différente. On porte chaque fois $\log_{10} V$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour déterminer l'énergie d'activation E (se reporter à la figure 14 et à la figure 15).

N° prise d'essai	Masse mg	N° essai	Energie d'activation Kcal/mole
1	1,5	163	17,4 (fig. 14 courbe A)
2	2,5	169	17,5 (fig. 14 courbe B)
3	3,1	176	18,1 (fig. 14 courbe C)
4	3,2	183	15,6 (fig. 15 courbe D)
5	4,0	190	18,1 (fig. 15 courbe E)
6	4,9	197	17,9 (fig. 15 courbe F)

2°) Résultats obtenus en dosant l'eau de réaction avec l'humidimètre

$$P_{\text{CH}_4} = 0,035 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{O}_2} = 0,19 \text{ atm.}$$

ENERGIE D'ACTIVATION

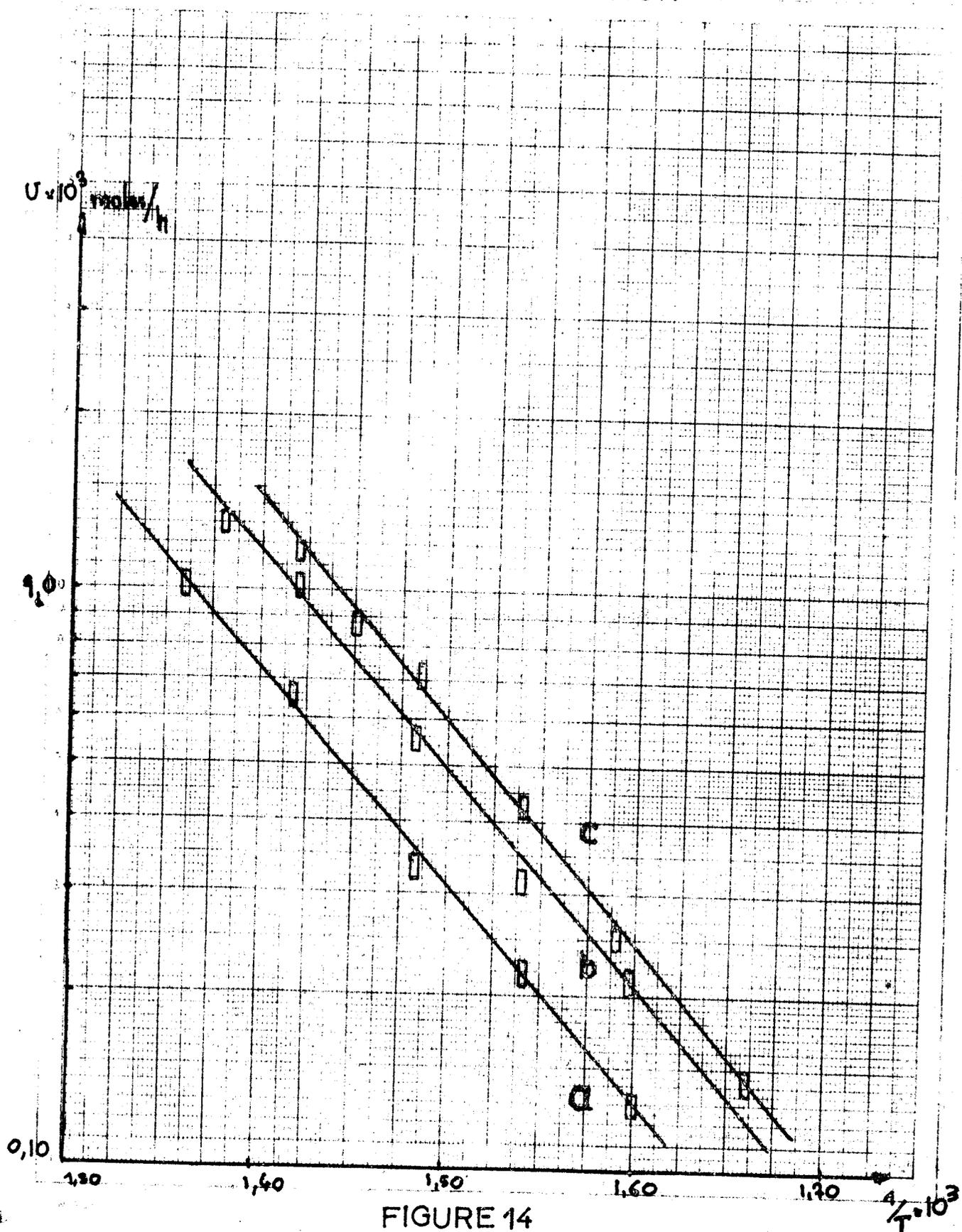


FIGURE 14

ENERGIE D'ACTIVATION

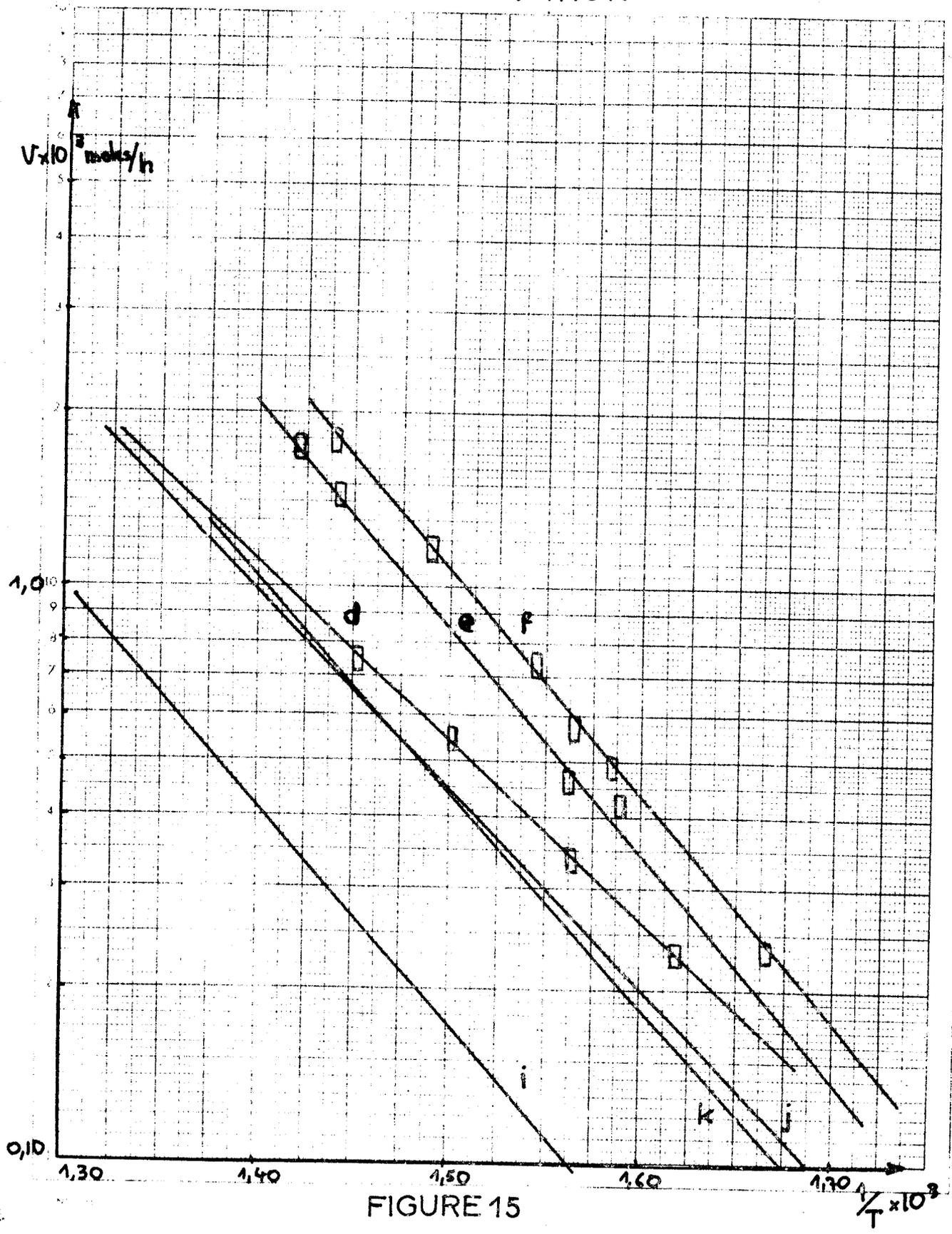


FIGURE 15

N° prise d'essai	Masse mg	N° essai	Energie d'activation Kcal/mole
25	1,2	234	17,5 (fig. 15 courbe I)
28	3,1	240	16 (fig. 15 courbe J)
29	3,0	245	17 (fig. 15 courbe K)

(Nous n'avons pas placé les points expérimentaux sur les courbes I, J, K pour éviter une surcharge de la figure 15)

3°) Conclusion

De cette étude, nous pouvons déduire une valeur de l'énergie d'activation de $18 \pm 0,5$ Kcal/mole.

Nous remarquons sur les figures 14 et 15 la bonne reproductibilité des mesures, obtenant des droites sensiblement parallèles, si l'on tient compte que pour les prises d'essai n° 4 et n° 28, on a enregistré une désactivation anormalement élevée qui explique les plus faibles valeurs trouvées pour l'énergie d'activation.

Notons également le peu d'influence des phénomènes de transfert de matière sur nos mesures d'activité. La reproductibilité que nous obtenons sur les mesures d'énergie d'activation pour des prises d'essai de masse différente semble indiquer que la diffusion interne ne joue pas. Il semble également établi que dans notre cas nous obtenons facilement la vitesse de réaction limite (nous n'avons pas en effet une rupture de pente pour les températures élevées), ce qui implique une faible importance de la diffusion externe. Nous avons déjà pu faire ces remarques à propos de la reproductibilité des activités spécifiques.

R. B. Anderson (7) donnait 16,5 Kcal/mole comme valeur de l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation du méthane sur l'oxyde salin de Cobalt, valeur qui est en assez bon accord avec celle que nous avons déterminée.

QUATRIEME PARTIE

RESUME - CONCLUSION

L'emploi d'un microréacteur différentiel, en travaillant sur des prises d'essai de catalyseur de faible masse, pour l'étude de l'oxydation catalytique du méthane sur oxyde de Cobalt, nous a permis de résoudre les difficultés que l'on rencontre pour les mesures d'activité catalytique : à savoir des phénomènes de transfert de chaleur qui, pour une réaction fortement exothermique comme la notre, peuvent rendre difficile, voire impossible, un repérage de la température réelle du catalyseur ; les phénomènes de transfert de matière d'autre part, qui font dépendre la vitesse de réaction de facteurs physiques autres que les pressions partielles des réactants et des produits de réaction que nous pouvons fixer.

Mais une autre difficulté pouvait surgir du fait de la désactivation plus rapide du catalyseur employé dans ces conditions, et il devenait indispensable d'effectuer rapidement toutes les mesures nécessaires pour l'étude cinétique entreprise. Notre dispositif expérimental a reposé à cet effet sur l'emploi de rotamètres permettant la réalisation instantanée des

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

- (1) POPOVSKII V.V., BORESKOV G.K., C.A. 1961. 55. 11040.
- (2) GIORDANO N., CAVATERRA E., ZEMA D., C.A. 1963.58. 7411.
- (3) DIXON I.K, Catalysis 1960 Vol.7, 305.
- (4) DZISYAK A.P., BORESKOV G.K., KASATKINA L.A., C.A. 1962. 57. 11905.
- (5) BORESKOV G.K., DZISYAK A.P., KASATKINA L.A., C.A. 1963. 59. 5820.
- (6) CANNON W.A., WELLING C.E., I & E C. 1962. Vol. 1 (3). 152.
- (7) ANDERSON R.R., STEIN K.C., FEENAN J.J., HOFER L.J.E.,
I & E C . 1961 vol 53 : 809
- (8) PASCAL P., Chimie minérale Vol. 17, p.289.
- (9) WAGNER C., KOCH E., Z. Phys. Chem., 1936.32B. 439.
- (10) SUCHET J.P., Chimie Physique des semiconducteurs .1962. 122
- (11) GERMAIN J.E., GRAS B., BEAUFILS J.P., PONSOLLE L., Bull. Soc.
Chim. 1961 .1171 .
- (12) GUERIN H., Traité de manipulation des gaz . p.180.