

50.376
1966
14

N° d'ordre 58

50376
1966
14

THESE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIÈME CYCLE
en chimie organique physique

par

Bernard CROENNE

Licencié ès-Sciences



Activité Catalytique

d'Oxydes de Zinc purs et dopés

soutenue le 22 Octobre 1966
devant la Commission d'examen

MM. J.E. GERMAIN

Président

J.P. BEAUFILS

M. LUCQUIN

} Examineurs

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU,
CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY,
GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT,
PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG,
ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKI,
KAMPE DE FERIET, ROUELLE.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSESSEURS :

MM. DURCHON Professeur de Zoologie
HEUBEL Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS Astronomie, Calcul numérique
BECART Physique
BERKER Mécanique des fluides
BLOCH Psychophysiologie
BONNEMAN-BEMIA Chimie et Physico-Chimie Indus
BONTE Géologie Appliquée trielles
BOUGHON Mathématiques
BOUISSET Physiologie animale
BOURIQUET Botanique
CELET Géologie
CORSIN Paléobotanique

MM.	DECUYPER	Mathématiques
	DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques
	DEFRETIN	Biologie marine
	DEHORS	Physique industrielle
	DELA T TRE	Géologie
	DELEAU	Géologie
	DELA YE	Chimie minérale
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radio-électricité et et électronique
	GLACET	Chimie
	GONTIER	Mécanique des fluides
	HEIM de BALZAC	Zoologie
	HOCQUETTE	Botanique générale des fluides
	LEBEGUE	Botanique (Amiens)
Mme	LEBEGUE	Physique (Amiens)
	LEBRUN	Radio-électricité et Electronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	Radio-électricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie minérale
	MARION	Chimie (Amiens)
	MARQUET	Mathématiques
	MARTINOT-LA GARDE	Mécanique des fluides
	MENESSIER	Géologie (Amiens)
	MONTARIOL	Chimie minérale appliquée
	MONTREUIL	Chimie biologie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POUZET	Calcul numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM.	TRIDOT	Chimie minérale appliquée
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. BEAUFILS	Chimie Appliquée
BLANCHARD	Chimie Organique
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CHASTRETTE	Chimie générale (Amiens)
CHERRUAULT	Mathématiques
COMBET	Mathématiques
CONSTANT	Physique
DERCOURT	Géologie et Minéralogie
DEVRAINNE	Chimie minérale
Mme DIXMIER	Mathématiques (Amiens)
Mme DRAN	Chimie Appliquée
MM. FOATA	Mathématiques
GAVORET	Physique
GUILLAUME	Botanique
HENRY	Physique (Amiens)
HERZ	Calcul numérique
HUARD DE LA MARRE	Calcul numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie (Amiens)
MOUVIER	Chimie (Saint-Quentin)
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie biologique
TUDO	Chimie minérale appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique industrielle.

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION : Messieurs COLLIGNON

FACON

JANS

LEROY

A mon Maître

Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN.

A mes parents,
témoignage de gratitude.

A ma Femme,
toute mon affection.

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Chimie Générale 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 adressons nos remerciements à Monsieur J.P. BEAUFILS qui, durant la réalisation de ce travail, n'a cessé de nous conseiller et d'être particulièrement dévoué à nos efforts.

Nous remercions Monsieur M. LUCQUIN qui a bien voulu examiner ce travail.

Nous remercions également tous nos camarades de Laboratoire pour l'amitié qu'ils nous ont témoignée.

TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION GENERALE.

CHAPITRE I : DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE L'APPAREILLAGE.

- I - Description.
- II - Fonctionnement.

CHAPITRE II : PRINCIPE CINETIQUE DU MICRO-REACTEUR DIFFERENTIEL.

- I - Introduction.
- II - Vérification expérimentale des effets de transfert de matière.
- III - Conclusion.

CHAPITRE III : CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DES CATALYSEURS.

- I - Détermination des caractéristiques expérimentales des prises d'essai.
- II - Préparation des catalyseurs.
- III - Traitement réducteur.
- IV - Sélectivité.
- V - Effets inhibiteurs.

CHAPITRE IV - INFLUENCE DE L'EAU.

- I - Introduction.
- II - Procédé expérimental.
- III - Influence de l'eau sur les oxydes de zinc purs.
- IV - Influence de l'eau sur les oxydes de zinc dopés au Ga.
- V - Influence de l'eau sur les oxydes de zinc dopés au Li.
- VI - Conclusion.

CHAPITRE V : EFFET PROMOTEUR.

- I - Introduction.
- II - Oxydes de zinc de référence.
- III - Oxydes de zinc dopés.
- IV - Conclusion.

CONCLUSION GENERALE.

- INTRODUCTION -

Etant donné l'importance prise à notre époque de la catalyse hétérogène, de nombreuses recherches ont été entreprises dans le but d'élucider les mécanismes des réactions catalytiques. La théorie électronique de la catalyse qui prévoit un transfert d'électrons entre le solide et les phases adsorbées au cours des processus catalytiques s'applique particulièrement bien aux oxydes semi-conducteurs. Il est alors intéressant d'étudier les corrélations entre l'activité catalytique et les propriétés électroniques de ces catalyseurs.

Cependant, les mesures d'activité catalytique imposent la réalisation de conditions expérimentales rigoureuses.

Ce travail a pour but l'étude de l'activité d'oxydes de zinc purs et dopés dans la réaction test classique de déshydrogénation de l'isopropanol. GRAS (1) a montré que l'emploi d'un microréacteur différentiel, en éliminant les effets de transfert de matière et de chaleur, permet d'atteindre l'activité vraie du catalyseur.

Après avoir défini les caractéristiques chimiques des catalyseurs (préparation, traitement, etc...) dont l'influence est grande, nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude de l'effet inhibiteur de l'eau contenue dans l'isopropanol, dont peu d'auteurs, dans leurs mesures d'activité, semblent s'être souciés.

C H A P I T R E I

-:-

DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE L'APPAREILLAGE

-:-:-:-:-

I - DESCRIPTION.

Le montage utilisé est celui qu'a réalisé GRAS (1) pour l'étude de la décomposition de l'isopropanol Fig. 1.

On peut y distinguer trois parties essentielles :

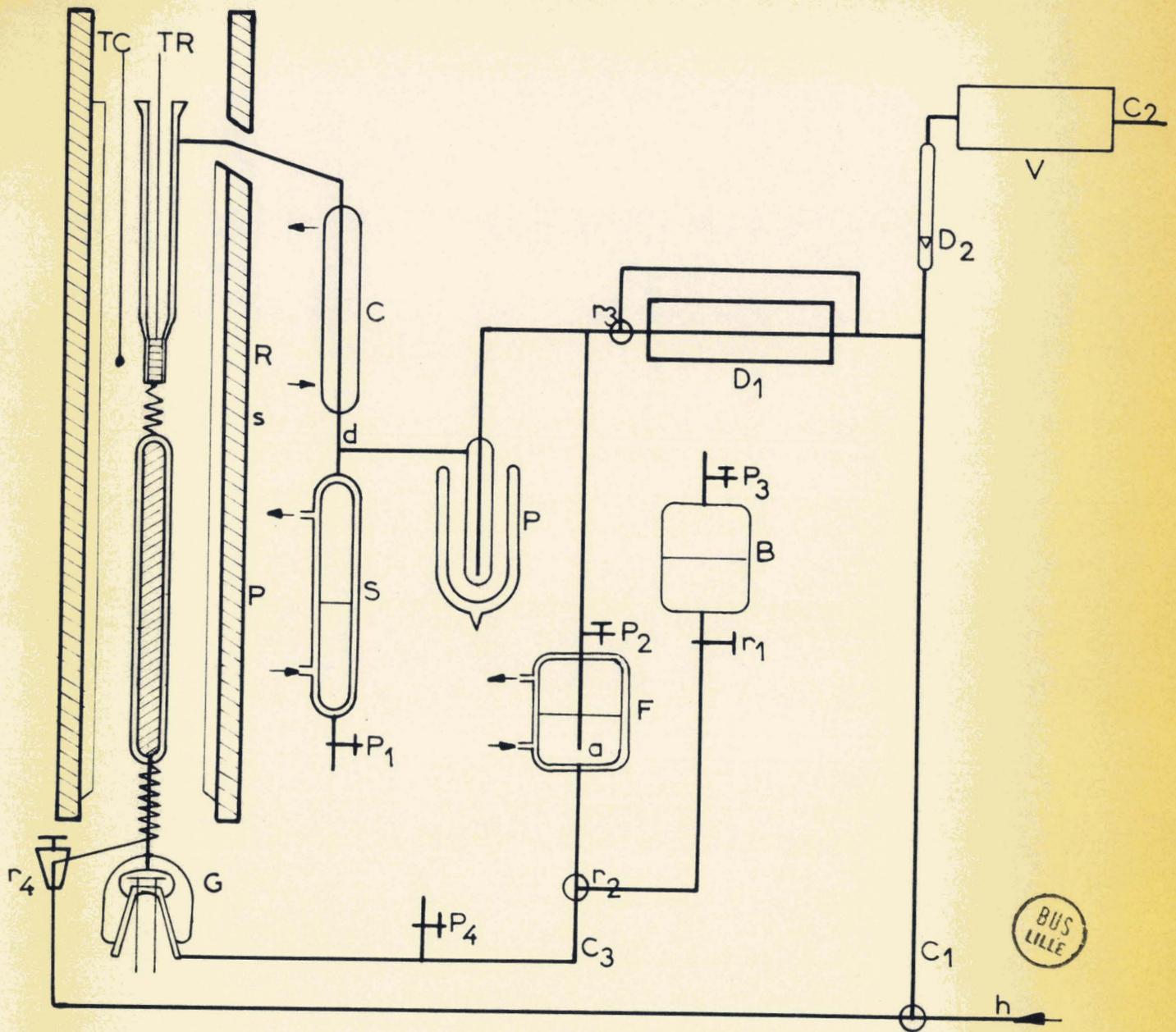
- 1/ Le système d'introduction et de vaporisation de l'isopropanol.
- 2/ Le réacteur et le four à catalyse.
- 3/ Le circuit de condensation des vapeurs et de mesure du débit d'hydrogène.

lère Partie :

L'isopropanol provenant d'un réservoir à charge constante F, affleure à une grille en fils de tungstène G, chauffée par effet Joule. Ceci permet une vaporisation sans ébullition de l'alcool. On obtient le débit de vapeur désiré en réglant la différence de niveau entre F et G et la puissance dissipée dans la grille.

fig 1

SCHEMA DU MICRO-REACTEUR



B : réserve isopropanol
 C : condenseur
 D1 : débitmètre uquine
 D2 : rotamètre
 F : réservoir a charge constante
 G : générateur de vapeur
 P : préchauffeur
 R : réacteur
 S : récepteur du condensateur
 TC : sortie thermocouple de régulation
 TR : sortie thermo résistance

V : volume tampon
 a : entrée des gaz dans F
 C1, C2, C3 : capillaires régulation de débit
 d : compteur de gouttes
 h : entrée de l'hydrogène
 P : piège à carbo glace
 P1, P2, P3 : robinets de purge
 r1, r2, r3, r4 : robinets de commutation
 s : spirale

Afin d'éviter la dissolution des graisses dans l'alcool, il a été employé des robinets et des joints de rodage en téflon.

2ème Partie :

Les vapeurs d'alcool arrivent dans le préchauffeur P puis dans le réacteur R. Dans l'axe du réacteur se trouve une sonde en verre pyrex terminée par une partie cylindrique à parois minces (0,2 mm d'épaisseur) sur laquelle est déposé le catalyseur.

A l'intérieur de cette sonde et le plus près possible de la paroi se trouve un fil de platine (0,06 mm de diamètre) enroulé sur un support en mica, dont la résistance est comparée dans un pont de Wheastone alternatif, à des résistances de précision. Avec un étalonnage préalable ceci permet la mesure de la température du catalyseur à 0,5° près.

Le montage et le démontage de la sonde sont rendus plus faciles par l'emploi d'un four ouvrant. Ce four est alimenté en courant alternatif. Une partie est chauffée de façon permanente, l'autre de façon discontinue par l'intermédiaire d'un régulateur électronique de température (Modèle "Sensilab" Brion-Leroux.)

3ème Partie :

A la sortie du réacteur un réfrigérant à eau froide C condense les vapeurs. Un compteur de gouttes en (d) par cellule photoélectrique permet de connaître le débit du vaporiseur. Le condensat est recueilli dans un récepteur S thermostaté à 20°C. Enfin un piège à carbone glace complète l'arrêt des vapeurs.

La mesure du débit d'hydrogène produit par la réaction s'effectue au moyen d'un débitmètre enregistreur D_1 . (Type Ugine U-55).

Un rotamètre D_2 permet la mesure du débit d'hydrogène servant à la réduction préalable du catalyseur.

Les gaz sont finalement évacués dans l'atmosphère par l'intermédiaire d'un volume tampon V.

II - FONCTIONNEMENT.

Une manipulation sur cet appareil nécessite deux opérations distinctes :

- Le dépôt de catalyseur et le traitement réducteur.
- Les mesures de vitesse de réaction.

La technique du dépôt est la suivante :

La sonde est animée d'un mouvement de rotation autour de son axe et son extrémité chauffée par Infra-Rouge. On y projette par pulvérisation une suspension du catalyseur finement broyé dans l'isopropanol. On obtient ainsi un dépôt uniforme et bien adhérent de catalyseur.

On replace la sonde dans le réacteur et on chasse l'air par un courant d'hydrogène qu'on introduit par h , r_4 et p_4 pour le bas de la grille.

Après la purge on règle le débit d'hydrogène et la température du four pour le traitement réducteur. Un interrupteur horaire permet la mise en chauffe du four à une heure prédéterminée. L'hydrogène utilisé est purifié par diffusion à travers un tube de palladium. (Appareil type H.P.D. 50. Engelhard).

Après la réduction on amène le four à la température de l'essai. On introduit l'isopropanol dans la grille G par r_2 . Le courant d'hydrogène ayant servi à la réduction est alors arrêté et on met la grille sous tension. L'hydrogène produit par la réaction est envoyé dans le débitmètre enregistreur.

Lorsqu'un palier est obtenu, on court-circuite le débitmètre, on arrête l'isopropanol, on coupe le chauffage de la grille et on chasse les dernières vapeurs d'alcool en introduisant de l'hydrogène par r_4 . (Ceci pour éviter un encrassement du catalyseur).

Pendant la mesure de la vitesse on entretient un balayage d'hydrogène à la sortie du débitmètre pour éviter la rétrodiffusion de l'oxygène atmosphérique.

Des essais à blanc, c'est-à-dire sans catalyseur donnent des débits de gaz négligeables devant les valeurs obtenues avec les catalyseurs. Les mesures dans ce cas sont assez imprécises : d'une part on atteint la limite de sensibilité de l'appareil ($5 \text{ cm}^3/\text{h.}$), d'autre part on observe en général un pic dû à une activation initiale et temporaire du verre pyrex dont est fait le réacteur. (2 ou 3 minutes). Ensuite il y a stabilisation vers de faibles valeurs : 5 à $8 \text{ cm}^3/\text{h.}$ à 333°C.

C H A P I T R E II

-:-

PRINCIPE CINETIQUE DU MICRO REACTEUR DIFFERENTIEL.

-:-:-:-:-

I - INTRODUCTION.

La mesure d'une vitesse de réaction en catalyse hétérogène nécessite un contact aussi efficace que possible entre le catalyseur et la phase fluide. En effet, la réaction implique le transport vers la surface active des molécules de réactants et l'élimination des produits de la surface active vers la phase fluide
J.E. GERMAIN (2).

En raison du transfert de matière, il existe des gradients de concentration au niveau du catalyseur où l'accumulation des produits diminue l'accessibilité des réactants. Seules les lois de la diffusion limitent ces écarts de concentration.

On distingue la diffusion externe entre la surface apparente de la masse catalytique et la phase gazeuse et la diffusion interne à l'intérieur de la masse, entre les grains d'une part et dans les pores des grains d'autre part.

On décompose souvent une réaction catalytique en une succession de cinq étapes :

- 1/ Le transport des réactants de la phase gazeuse au catalyseur.
- 2/ L'adsorption des réactants à la surface du catalyseur.
- 3/ La réaction à la surface du catalyseur.
- 4/ La désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5/ Le transport des produits du catalyseur vers la phase gazeuse.

La vitesse de la réaction sera régie par la vitesse de ces cinq étapes.

SCHWAB (3) a montré qu'on pouvait atteindre la vitesse de réaction réelle à condition d'opérer de façon dynamique et à grande vitesse spatiale.

L'effet cinétique des étapes (1) et (5) est ainsi fortement réduit.

La réaction test choisie ici est la déshydrogénation de l'isopropanol :



Soit A (liquide) → B (liquide) + C (gaz)

On envoie un courant de A vaporisé à une vitesse telle que B et C sont immédiatement entraînés hors du réacteur, leurs pressions partielles étant ainsi négligeables.

On conçoit que cette élimination des produits sera d'autant plus aisée que ceux-ci sont faiblement adsorbés sur le catalyseur. Mais les travaux de BALANDIN (4) AGRONOMOV (5) et KACZMAREK (6) ont montré que l'iso-

propanol, l'acétone et l'hydrogène ont des coefficients d'adsorption voisins sur l'oxyde de zinc.

II - VERIFICATION EXPERIMENTALE DES EFFETS DU TRANSFERT DE MATIERE.

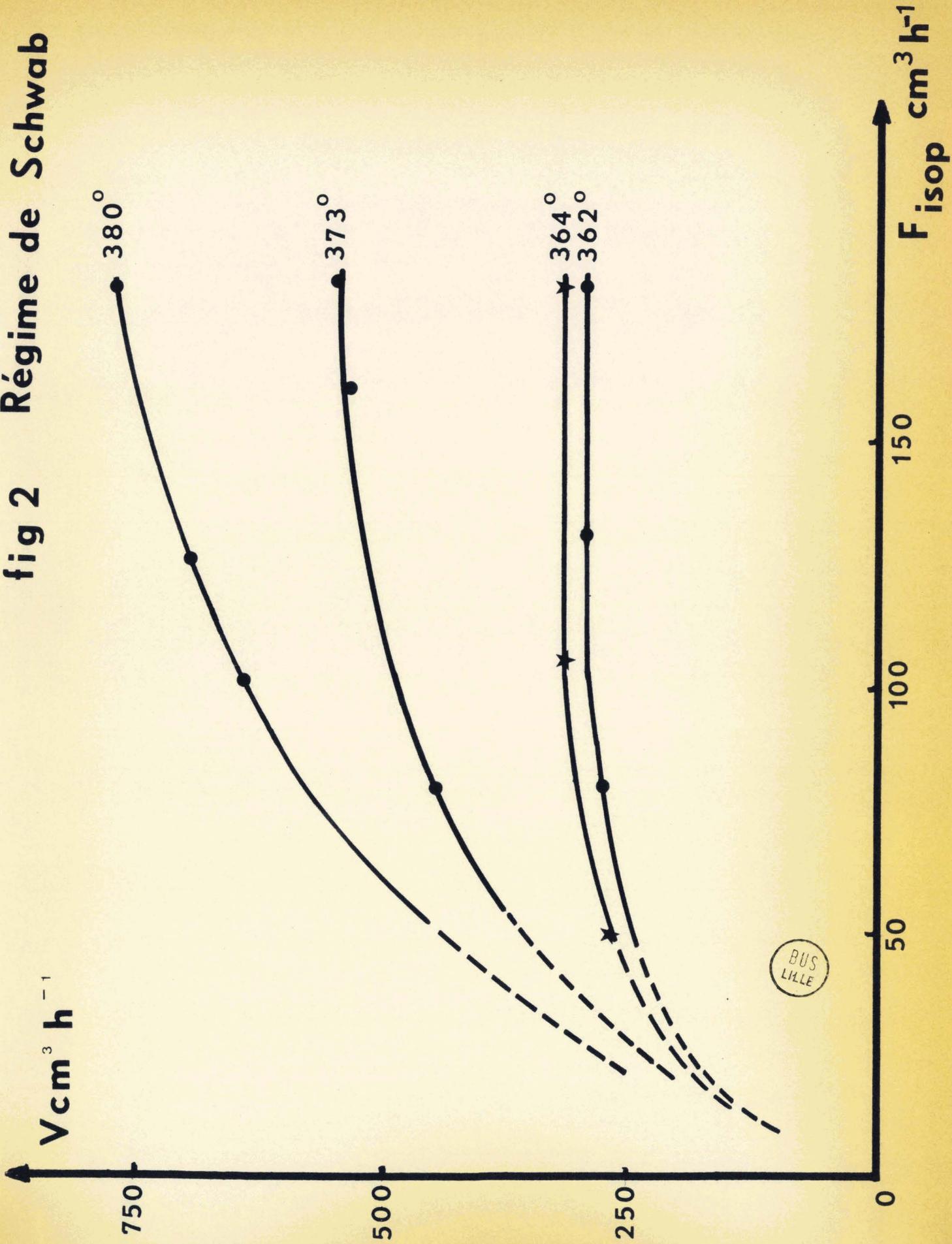
L'expérience nous montre que :

- Si la réaction est assez lente (température basse) la vitesse de réaction croît avec le débit de vapeur d'alcool puis atteint une valeur limite indépendante du débit. On est dans le domaine du régime de SCHWAB. (Fig. 2. - Essais sur 2,0 mg de ZnO à 362° et 364°C). Le taux de décomposition de l'alcool est alors respectivement pour ces deux essais de 0,57 et 0,65 %.
- Si la réaction est plus rapide (température plus élevée) la vitesse limite est plus difficile à atteindre. Essai à 373°C. Le taux est de 1,0 %.
- Si la réaction est trop rapide, essai à 380°C, il devient impossible d'atteindre la vitesse limite, le débit maximum du vaporisateur ($180 \text{ cm}^3/\text{h}$. d'isopropanol liquide) étant insuffisant. Le taux est de 1,5 %.

Ceci concorde avec les conclusions de GRAS (1) et BIGOURD (7). Le régime de SCHWAB est atteint si le taux de transformation est inférieur ou égal à 1 %.

Nous avons construit par la suite un vaporisateur plus 'puissant' vaporisant $230 \text{ cm}^3/\text{h}$. d'isopropanol liquide et permettant ainsi de travailler à température un peu plus élevée.

fig 2 Régime de Schwab



Il est donc conseillé de commencer les essais en partant des basses températures où l'on est certain d'obtenir la vitesse limite. On observe d'ailleurs aux températures élevées une courbure du graphique d'Arrhénius qui s'explique par l'apparition du régime diffusionnel. (Cela ne doit pas être confondu avec un vieillissement du catalyseur que l'on vérifie par un essai final à plus basse température).

L'obtention plus ou moins facile de la vitesse limite est fonction de la diffusion externe. Lorsqu'elle est atteinte on peut considérer que la phase fluide en mouvement a la même composition que celle en contact avec la surface apparente du catalyseur. Mais ceci n'est pas forcément réalisé dans la masse catalytique. La diffusion interne entre les grains et dans les pores des grains est lente et à peu près indépendante du débit de réactant.

En effet, GRAS (1) a montré que pour des dépôts d'épaisseur croissante, l'activité spécifique (vitesse de la réaction ramenée à l'unité de masse de catalyseur) diminue avec la masse. Ce n'est que des dépôts très minces et inférieurs à 3 mg environ que la diffusion interne n'intervient plus.

On conçoit qu'à plus forte raison des mesures effectuées sur un catalyseur sous forme de pastille seront erronées. En outre, dans ce cas, les énergies d'activation calculées sont très inférieures à celles correspondant au processus de surface.

ALSOP et DOWDEN (8) lors de l'étude de la décomposition de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc signalent que leurs graphiques d'Arrhénius présentent des courbes

incurvées vers l'axe des abcisses (régime diffusionnel) et ne peuvent situer l'énergie d'activation de la réaction qu'entre 14 et 35 Kcal/mole.

La diffusion interne n'intervient pratiquement pas dans notre cas puisque l'oxyde de zinc présente des macropores et que la couche de catalyseur est toujours très mince.

III - CONCLUSION.

Dans la suite de ce travail on opérera avec le plus grand débit possible d'isopropanol et sur des masses de catalyseur inférieures à 3 mg.

C H A P I T R E I I I

-:-

C A R A C T E R I S T I Q U E S C H I M I Q U E S D E S C A T A L Y S E U R S

-:-:-:-:-:-:-

La détermination des activités spécifiques (vitesses ramenées à l'unité de masse de catalyseur) et intrinsèques (vitesses ramenées à l'unité de surface de catalyseur) implique la mesure de la masse et de l'aire spécifique de la prise d'essai.

La comparaison des activités de divers échantillons nécessite la définition de facteurs essentiels tels que la préparation, le traitement, la sélectivité. Les mesures, en outre, doivent être indépendantes du vieillissement et des effets inhibiteurs possibles.

I - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES DES PRISES D'ESSAI.

1°) Masse de l'échantillon.

La pesée étant trop imprécise pour les faibles masses utilisées, nous dosons l'oxyde de zinc par polarographie (Appareil DU BELLAY. AOIP). Après les essais, le dépôt sur la sonde est dissous dans l'acide chlorhydrique

dilué, la solution obtenue est évaporée à sec par chauffage Infra-Rouge.

On reprend par une solution de chlorure de potassium N/10 contenant 5 cm³/l. d'une solution alcoolique à 1°/100 de rouge de méthyle et 0,5°/100 de vert de bromocrésol et ajustée au pH 3,8. On complète à 25 cm³ dans une fiole jaugée. La mesure est effectuée sur une prise d'essai de 10 cm³, après élimination de l'oxygène dissous par barbotage d'azote. Par comparaison avec des solutions étalons contrôlées à chaque série de dosage on obtient la masse de catalyseur utilisée. La précision est de 4 %.

2°) Aire spécifique.

Les aires spécifiques de nos échantillons sont mesurées par la méthode B.E.T. gravimétrique par adsorption d'argon à -193°C. La précision est de 3 à 8 % suivant leurs valeurs.

II - PREPARATION DES CATALYSEURS.

Les travaux de AGRONOMOV (5), BIGOURD (7), KACZMAREK (6), PONSOLLE (9) et GRAS (1) ont montré que les oxydes de zinc obtenus par décomposition thermique du carbonate basique de zinc présentent des aires spécifiques supérieures aux oxydes provenant de l'hydroxyde, de l'oxalate ou du nitrate. C'est cette préparation qui a été retenue. Nos échantillons ont été préparés par BONNELLE (10) selon le procédé suivant :
On part du nitrate de zinc $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Prolabo) et du carbonate d'ammonium (R.P. Prolabo) que l'on fait réagir à froid après dissolution dans le minimum d'eau

bi-distillée. Le précipité est lavé, séché à l'étuve, chauffé à 270°C sous courant d'oxygène (élimination des ions NH_4^+) et relavé à l'extracteur (élimination de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Enfin un dernier traitement sous oxygène à 430°C donne au catalyseur sa forme définitive.

Les promoteurs structuraux (dopes) sont introduits par la méthode d'imprégnation. On opère avec une grande quantité de solution de nitrate de Lithium ou de Gallium qui mouille tout le solide à imprégner. Un traitement thermique (430°C à 800°C) permet la décomposition du corps adsorbé et l'introduction des ions Li^+ et Ga^{+++} dans le réseau de l'oxyde. La quantité d'ions introduits est toujours très faible (inférieure à 20 atomes de zinc).

III - TRAITEMENT REDUCTEUR.

1°) Nécessité du traitement réducteur.

Tous les catalyseurs avant les essais subissent dans le réacteur une réduction par l'hydrogène purifié à 432°C pendant 7 h. avec un débit de gaz de 0,8 l./h. Ceci est apparu nécessaire car le catalyseur avant la réaction est sous forme oxydée, or, la décomposition de l'isopropanol va créer un milieu réducteur susceptible de réduire l'oxyde de zinc. Cette réduction mal définie et sujette à trop de paramètres (température de l'essai, composition de la phase gazeuse, degré de réduction initial de l'oxyde) ne peut amener qu'une variable supplémentaire gênante pour la reproductibilité des mesures.

On sait que l'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type N, la conductivité étant due à un excès de zinc métallique occupant les positions dites intersti-

cielles du réseau. Un traitement réducteur va provoquer l'augmentation de la teneur en zinc interstitiel suivant la réaction :



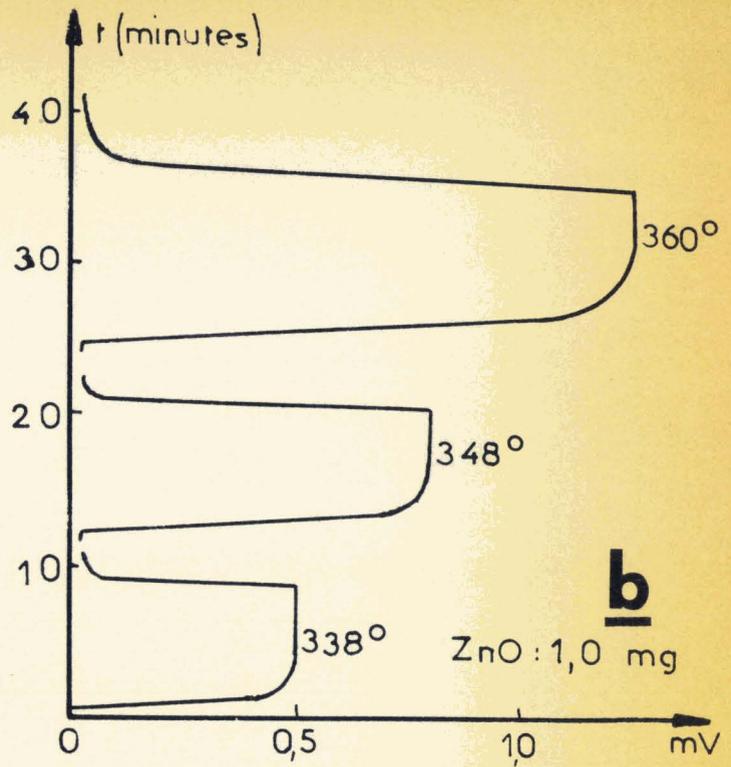
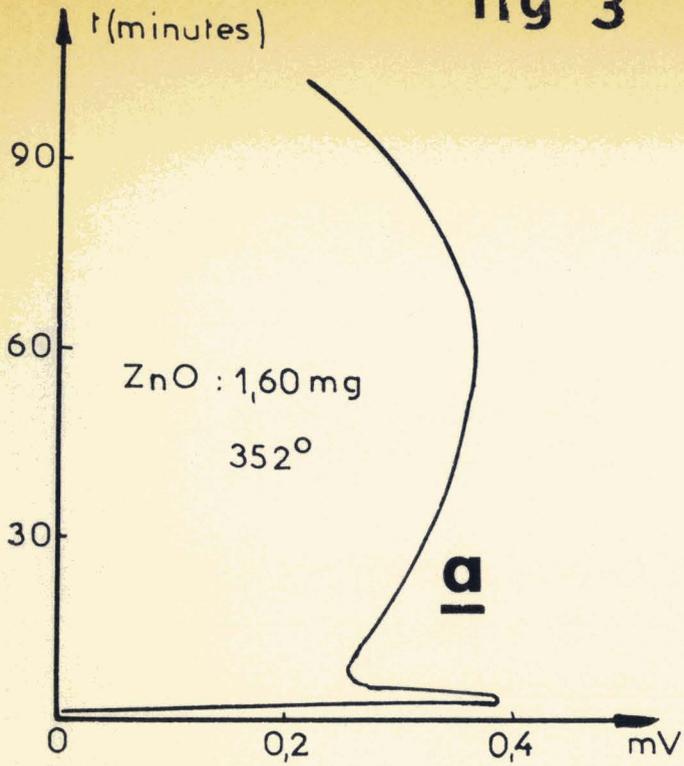
De nombreux auteurs ont étudié la variation de la conductivité de l'oxyde de zinc lors de la décomposition des alcools.

MATAVEEV et BORESKOV (11) lors de la décomposition du méthanol trouvent une augmentation de la conductivité de l'oxyde de zinc quand on passe de l'air au milieu réactionnel.

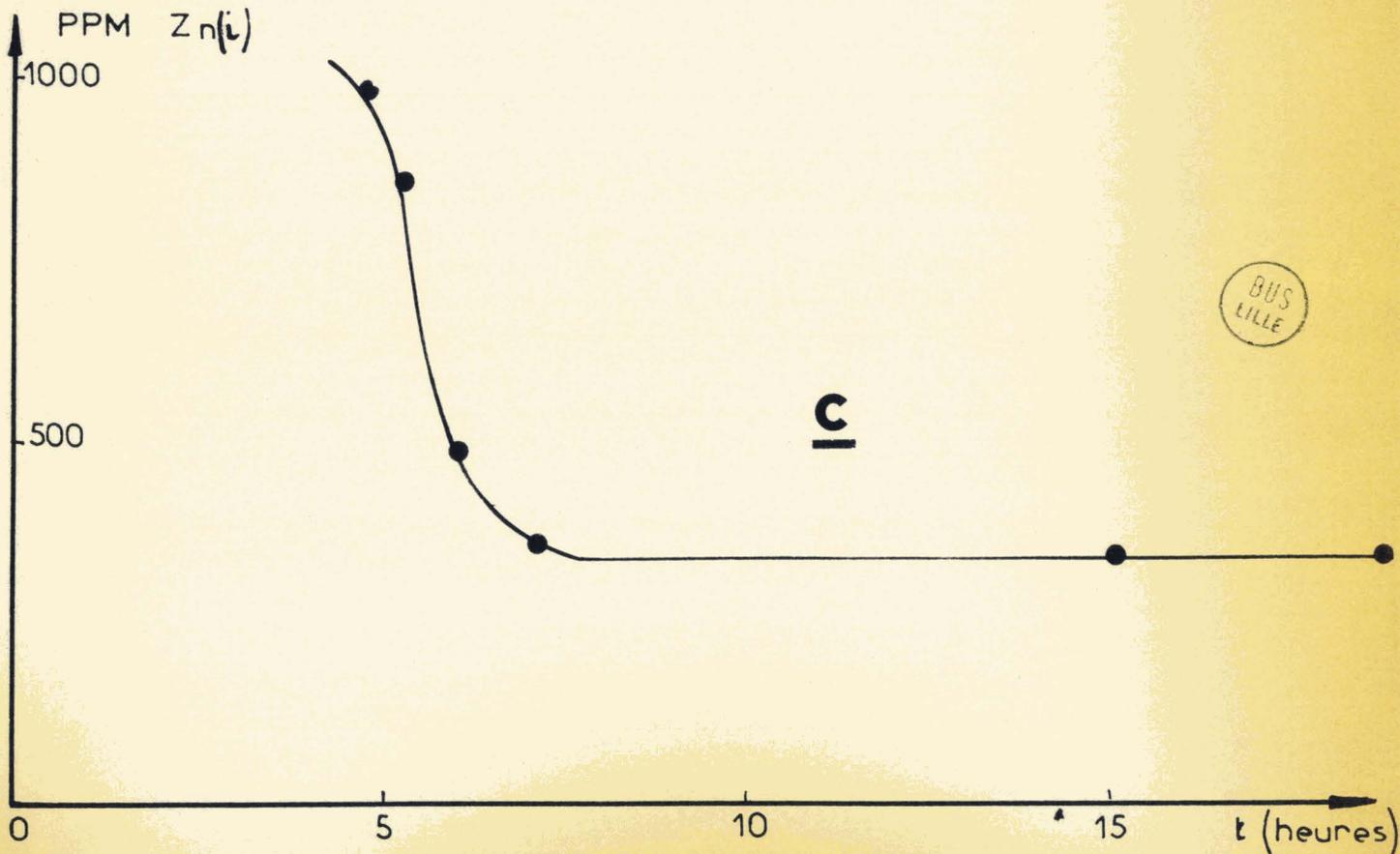
De même MYASNIKOV (12), BIELANSKI (13) et ALSOP (8) lors de la décomposition de l'éthanol et de l'isopropanol. La conductivité devient quasi métallique.

Nous avons pu constater cette modification de l'oxyde de zinc avec l'atmosphère réactionnelle. Un catalyseur non réduit par l'hydrogène voit son activité augmenter lentement au cours de la réaction pendant une heure environ par suite de l'accroissement de son degré de réduction. Ensuite la vitesse chute, le catalyseur vieillit. (Fig. 3a). Le pic observé est certainement dû à une activité initiale et temporaire du verre pyrex dont est fait le réacteur (Chap. I). Notons cependant que même avec un catalyseur réduit il peut se produire au cours de la première mise en activité une période transitoire (10 à 20 minutes) au cours de laquelle le catalyseur se met en équilibre. Si on n'attend pas suffisamment longtemps, l'activité initiale peut être trop faible dans le cas d'une réduction insuffisante (GAY-BELLILE (14) 0,81 à 365°C) ou trop forte dans le cas d'une réduction trop importante (GRAS (1) 2,5 à 430°C).

fig 3



$$1 \text{ mV} = 75 \text{ cm}^3/\text{h d}'\text{H}_2$$



BUS
LILLE

2°) Effets du traitement réducteur.

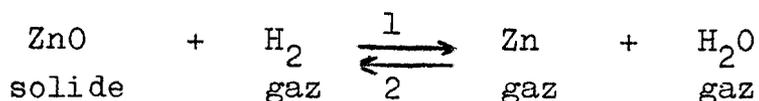
L'effet du traitement réducteur dépend des trois paramètres suivants : la température, le débit d'hydrogène et la durée de la réduction.

a) Influence de la température, du débit et de la durée.

KOMAROV (15) trouve que l'oxyde de zinc commence à être réduit vers 302°-310°C mais signale que la température de début de réduction dépend du mode de préparation de l'oxyde.

St JOHN trouve 310°C tandis que EISCHENS (17) constate la formation de 0,03 cm³ d'eau par gramme de catalyseur dès 300°C après 4 h. sous hydrogène. Une réduction à 365°C ne fournit par un catalyseur stable (14). BIGOURD (7) et GRAS (1) ont trouvé que l'activité est reproductible et stable en réduisant à 430°C. Nous avons opté pour cette température.

Il y a réduction suivant l'équilibre :



A 430°C on constate qu'une très légère fraction du dépôt migre vers la sortie du réacteur. On peut supposer que le zinc et l'eau, transportés par le courant d'hydrogène vers une zone plus froide, se recombinent par déplacement de l'équilibre dans le sens 2. Des constatations identiques sont faites par différents auteurs (1), (14), (21).

Le calcul des constantes d'équilibre par TAYLOR (18), SCHACHERL (19) et KITCHENER (20) donne une pression partielle de zinc voisine de $2,5 \cdot 10^{-5}$ atm. à 419°C (température de fusion du zinc).

Afin d'éviter le départ d'une trop grande partie du dépôt et donc l'encrassement du réacteur, le débit d'hydrogène choisi est de 0,8 l. Dans ces conditions la masse transportée est toujours faible (quelquefois nulle), elle n'est pas dosée. L'oxyde transporté est fortement cristallisé donc peu actif. En outre, la température dans la zone de recombinaison de l'oxyde est inférieure de 20° à celle de la zone de réaction. Ceci permet de négliger l'influence de ce ZnO transporté sur l'activité de la prise d'essai.

CLEMENT (21) a étudié l'influence de la durée de la réduction par dosage du zinc interstitiel.

Sur 1 g. de catalyseur ZnO préparé à partir du carbonate, réduit à 430°C sous 2 l./h. d'hydrogène, il trouve que :

- 1) La production d'eau atteint très vite un maximum après 15 minutes puis diminue ensuite progressivement.
- 2) La teneur en zinc interstitiel passe par un maximum très prononcé et se stabilise ensuite après 7 heures environ (Fig. 3c).

Nous avons choisi de réduire nos catalyseurs pendant 7 heures, bien que l'équilibre de réduction doit être atteint beaucoup plus rapidement dans notre cas, la masse de catalyseur utilisée étant 500 à 1000 fois inférieure à celle de CLEMENT.

Nous avons, en outre, vérifié que des temps de réduction de 3 à 10 heures ne modifient pas l'activité.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes fixés les conditions de réduction citées plus haut : 0,8 l./h. d'hydrogène pendant 7 heures à 430°C. Elles permettent une activité stable et bien définie pendant une série d'essais. Cependant il est préférable de faire travailler

le catalyseur le moins longtemps possible pendant un essai. Dès qu'un palier est obtenu on coupe l'isopropanol, on laisse le catalyseur sous courant d'hydrogène et on passe ensuite à une température de mesure plus élevée (Fig. 3b). Il est possible en général de retrouver l'activité initiale après 6 ou 7 essais (1 h. à 1 h. 30 de fonctionnement). Notons toutefois qu'il peut arriver que le catalyseur vieillisse, il a alors un aspect légèrement grisâtre différent de son aspect initial.

b) Effet du traitement réducteur sur la conductivité et l'activité.

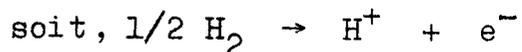
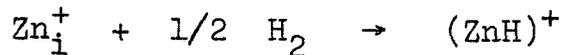
La chimisorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc augmente la conductivité : (22), (17), (23), (8).

Les sites d'adsorption proposés varient suivant la température et les auteurs. Retenons cependant les deux mécanismes suivants entre 80° et 200°C :

- Adsorption sur les ions O^{--}



- Adsorption sur les atomes de zinc interstitiels plus ou moins ionisés :



Selon ARGHIROPOULOS (22) le deuxième mécanisme est prédominant, le premier n'apparaissant faiblement qu'à partir de 150°C.

Pour EISCHENS (17) ces deux mécanismes seraient des intermédiaires dans la réduction. Les ions adsorbés se désorbent sous forme d'eau dès 300°C.

Quoiqu'il en soit l'augmentation du nombre d'élections libres dans les deux cas rend compte de l'augmentation de la conductivité.

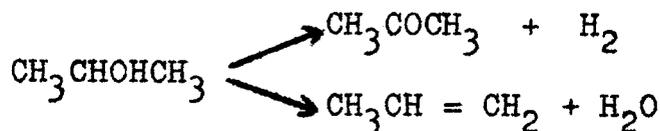
Lors du traitement réducteur la surface enferme des centres donneurs représentés par l'excès de zinc : CIMINO (23) a observé que l'adsorption des vapeurs de zinc sur ZnO produit le même effet sur la conductivité que l'adsorption d'hydrogène.

CLEMENT a calculé qu'un traitement réducteur multiplie environ par 10 la teneur en zinc interstitiel. Corrélativement nous observons le même facteur sur l'activité.

	ZnO non réduit	ZnO réduit
Teneur en Zn_i (P. P. M)	30 - 50	330
Activité millimole $h^{-1}.g^{-1}$	0,31	3,0

IV - SELECTIVITE.

La réaction de déshydrogénation de l'isopropanol sur ZnO est accompagnée d'une réaction secondaire de déshydratation avec formation de propène.



Dans tous les cas (catalyseurs purs et dopés, teneurs en eau différentes de l'isopropanol) la déshydratation est inférieure à 2 %. (1), (6), (7), (24).

V - EFFETS INHIBITEURS.

Il y a lieu dans les mesures d'activité catalytique d'éviter, ou tout au moins de contrôler, les divers effets inhibiteurs possibles. Dans notre cas trois effets sont à considérer :

- Effet inhibiteur d'un produit de la réaction : l'acétone.
- Effet inhibiteur dû au caractère semi-conducteur du catalyseur : l'oxygène.
- Effet inhibiteur d'une impureté du réactant : l'eau.

1°) Effet inhibiteur de l'acétone.

L'effet inhibiteur de l'acétone dans la déshydrogénation de l'isopropanol a été étudié par KACZMAREK (6). Il a utilisé un micro-réacteur différentiel à gaz porteur qui permet l'étude cinétique des produits de la réaction. Il trouve que l'acétone est fortement adsorbée sur le catalyseur. Son coefficient d'adsorption est voisin de celui de l'isopropanol.

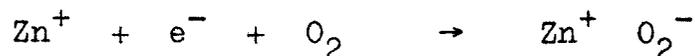
La même constatation a été faite par BALANDIN (4) et AGRONOMOV (5).

Cet effet inhibiteur n'intervient pratiquement pas dans notre cas puisque le principe même du micro-réacteur différentiel est d'éliminer l'effet cinétique des produits (Chap. II) et que l'isopropanol, soigneusement distillé, ne contient pas d'acétone.

2°) Effet inhibiteur de l'oxygène.

MYASNIKOV (12) a constaté une baisse d'activité et de conductivité si on introduit une faible pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère du réactant. BIGOURD (7) fait la même observation.

Ceci s'explique par une capture d'électrons suivant le mécanisme :



Toute trace d'oxygène est évitée dans notre appareillage par une purge préalable du réacteur et un courant d'hydrogène à la sortie du débimètre (Chap. I).

3°) Effet inhibiteur de l'eau.

L'eau présente à l'état de traces dans l'isopropanol (0,1 % en poids) inhibe la réaction. La majeure partie de notre travail a été d'étudier son effet sur l'activité des catalyseurs purs et dopés. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

C H A P I T R E I V

-:-

INFLUENCE DE L'EAU

-:-:-:-:-

I - INTRODUCTION.

Dès 1932 TAYLOR (25) s'aperçut que l'eau inhibait fortement la réaction de déshydrogénation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc. Il signale que la présence de 1 % d'eau dans l'alcool diminue la vitesse de moitié par rapport à l'alcool anhydre. En outre, ayant 10 % de déshydratation, l'eau de cette réaction secondaire retarde plus la réaction que l'eau ajoutée. Ceci l'a conduit à étudier l'adsorption de la vapeur d'eau sur l'oxyde de zinc. Nous reviendrons sur ses conclusions plus loin.

GRAS lors de ses travaux fit la même constatation et maintint la teneur en eau entre 0,05 et 0,08 %. Il semble que peu d'auteurs se soient préoccupés de cet effet dans leurs mesures d'activité catalytique. ALSOP (8) utilise de l'alcool déshydraté sur sulfate de sodium anhydre. BIELANSKI (13) ajoute de l'eau (1 %) pour éviter la "pyrolyse" de l'alcool observée par MIYATA (26) qui ne se produit pas en présence d'une teneur élevée en eau.

Nous avons étudié cet effet de l'eau en mesurant l'activité de quelques catalyseurs purs et dopés pour différentes concentrations d'eau dans l'isopropanol.

En réalité l'eau apparait par trois processus différents au cours d'une manipulation. A celle présente dans l'alcool il faut ajouter l'eau provenant de la réduction préalable du catalyseur, et l'eau de la réaction secondaire de déshydratation. A 430°C lorsque l'équilibre de réduction est atteint, il est assez probable que la majeure partie de l'eau formée soit désorbée du catalyseur et entraînée hors du réacteur par le courant d'hydrogène. Quant à l'eau de la réaction secondaire, le calcul de sa pression partielle montre qu'elle est négligeable devant la pression partielle de l'eau du mélange réactionnel. Elle est de $0,2 \cdot 10^{-3}$ atm. pour un taux de 1 % et 2 % de déshydratation, contre $1 \cdot 10^{-3}$ atm. pour les plus faibles teneurs utilisées. En outre, on sait que les conditions de fonctionnement du micro-réacteur (Chap. II) contribuent à éliminer l'influence des produits. Il est donc permis de prendre comme variable la teneur en eau de l'isopropanol.

II - PROCEDE EXPERIMENTAL.

1°) Mesure des teneurs en eau.

L'eau dans l'alcool est dosée par la méthode KARL FISHER. La précision est de 2 à 5 % suivant les teneurs.

L'isopropanol est soigneusement distillé : l'azéotrope isopropanol-eau étant positif, on pourrait obtenir l'alcool anhydre en partant de faibles teneurs, mais les manipulations imposées soumettent l'isopropanol à l'humidité atmosphérique et il y a lieu de contrôler

la teneur en eau lorsqu'elle est très faible. (Elle peut doubler en trois jours). Les teneurs variables d'eau sont obtenues par l'addition d'eau distillée en quantité connue à l'alcool.

Nous avons vérifié que le vaporiseur du montage catalytique ne rectifiait pas l'isopropanol de départ. La teneur en eau est la même dans la grille G avant et après le fonctionnement.

2°) Mesure des vitesses.

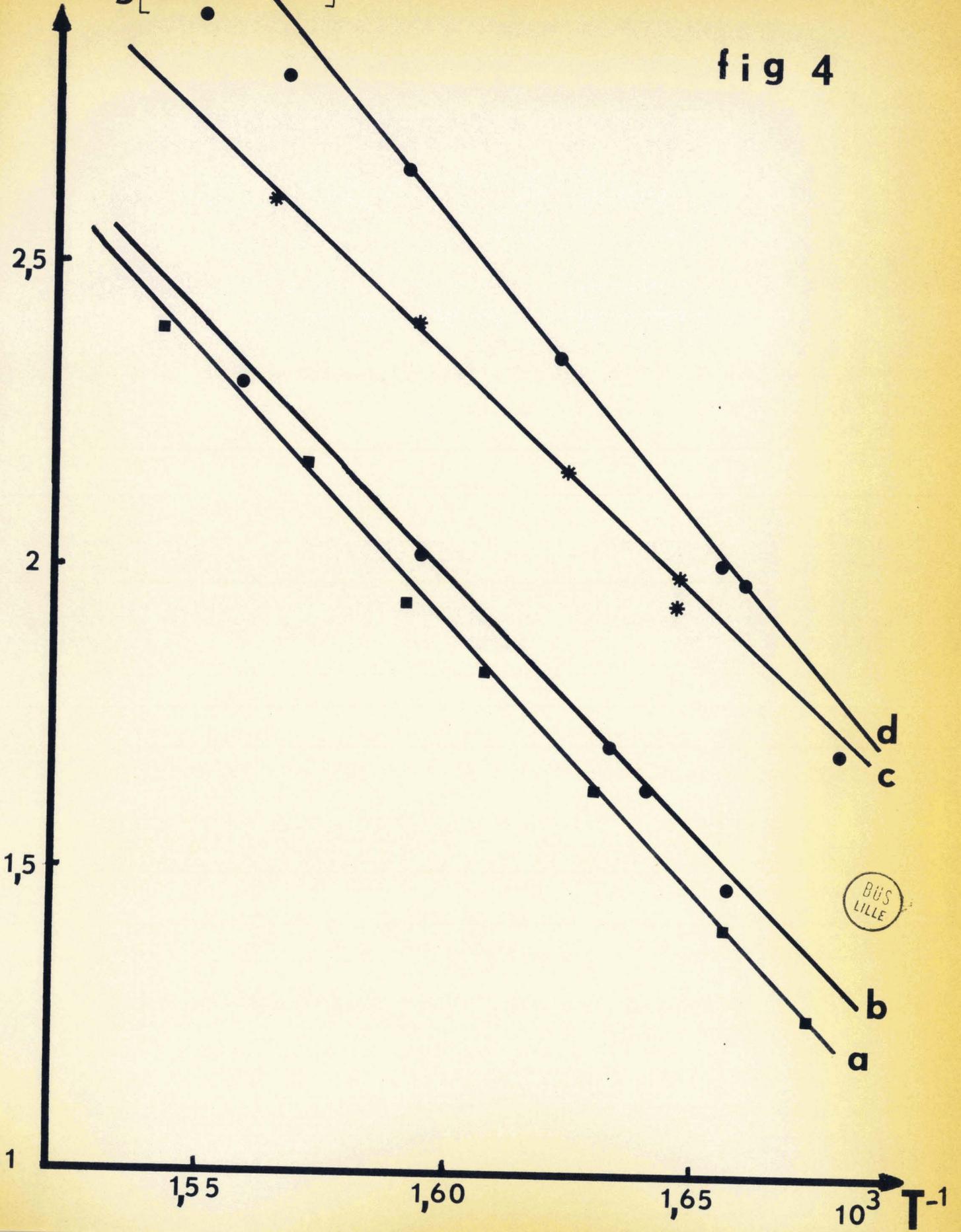
On se fixe une teneur en eau et on réalise pour chaque catalyseur une série d'essais à température croissante sur plusieurs échantillons. On obtient ainsi des droites d'Arrhénius (Fig. 4) dont les points expérimentaux s'alignent correctement. On peut remarquer sur la droite d l'apparition du régime diffusionnel aux températures élevées, et sur la droite c le vieillissement du catalyseur.

A partir de ces courbes on calcule les activités spécifiques pour des températures choisies arbitrairement. Les valeurs données dans les différents tableaux résultent de la moyenne effectuée à partir des différents essais pour chaque catalyseur.

Le domaine de température exploré est limité inférieurement par la précision de la mesure et supérieurement par la diffusion. Il est d'environ 280°-350°C pour les catalyseurs très actifs, et 320°-390°C pour les moins actifs.

$\log[V \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}]$

fig 4



III - INFLUENCE DE L'EAU SUR LES OXYDES DE ZINC PURS.

Deux oxydes de zinc ont été étudiés. Le premier a une aire spécifique de $14,75 \text{ m}^2/\text{g}$. après le traitement sous hydrogène (préparation B.7), le second a une aire de $18,2 \text{ m}^2/\text{g}$. (préparation C.2). Tous deux sont obtenus par décomposition du carbonate.

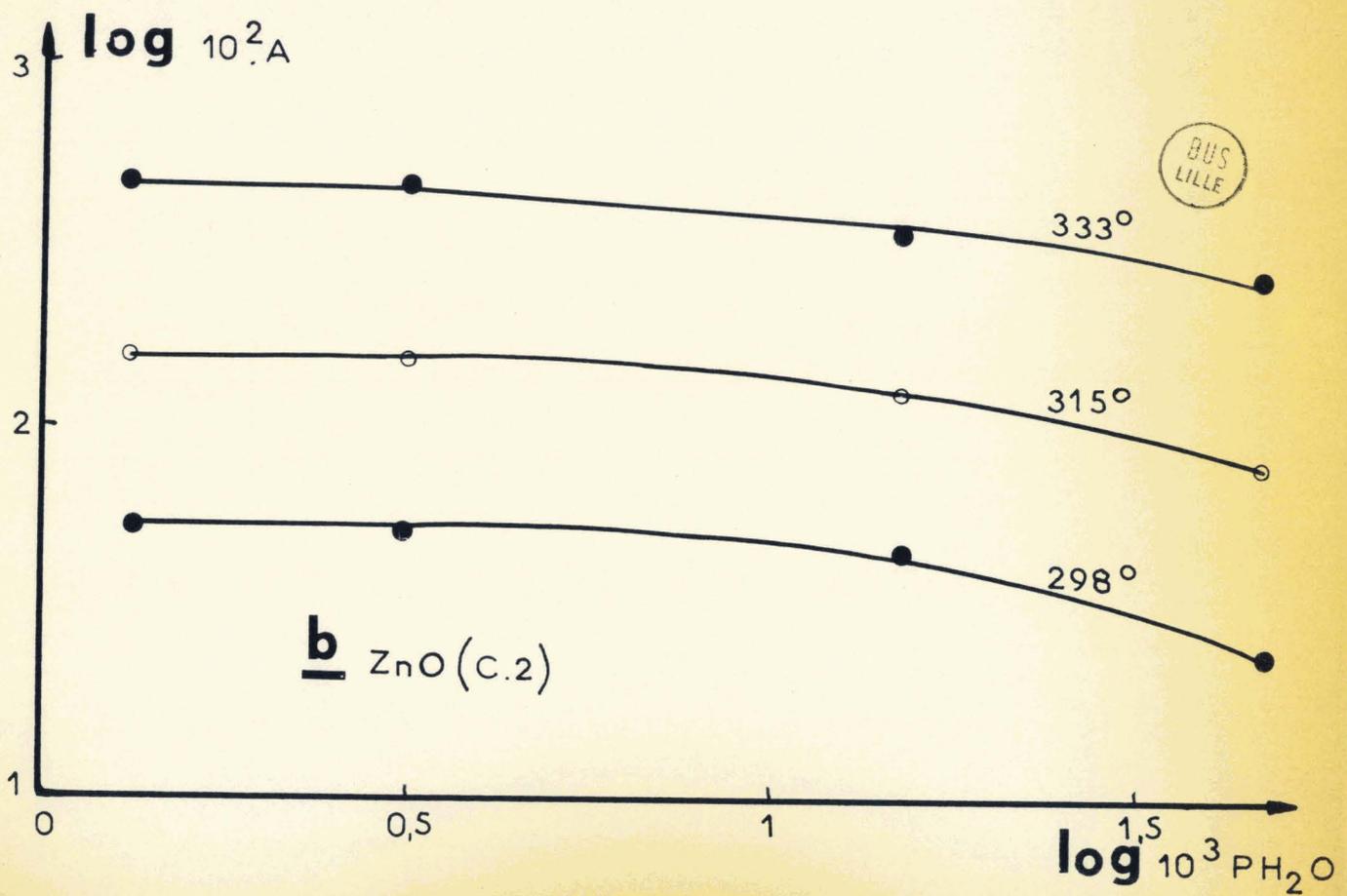
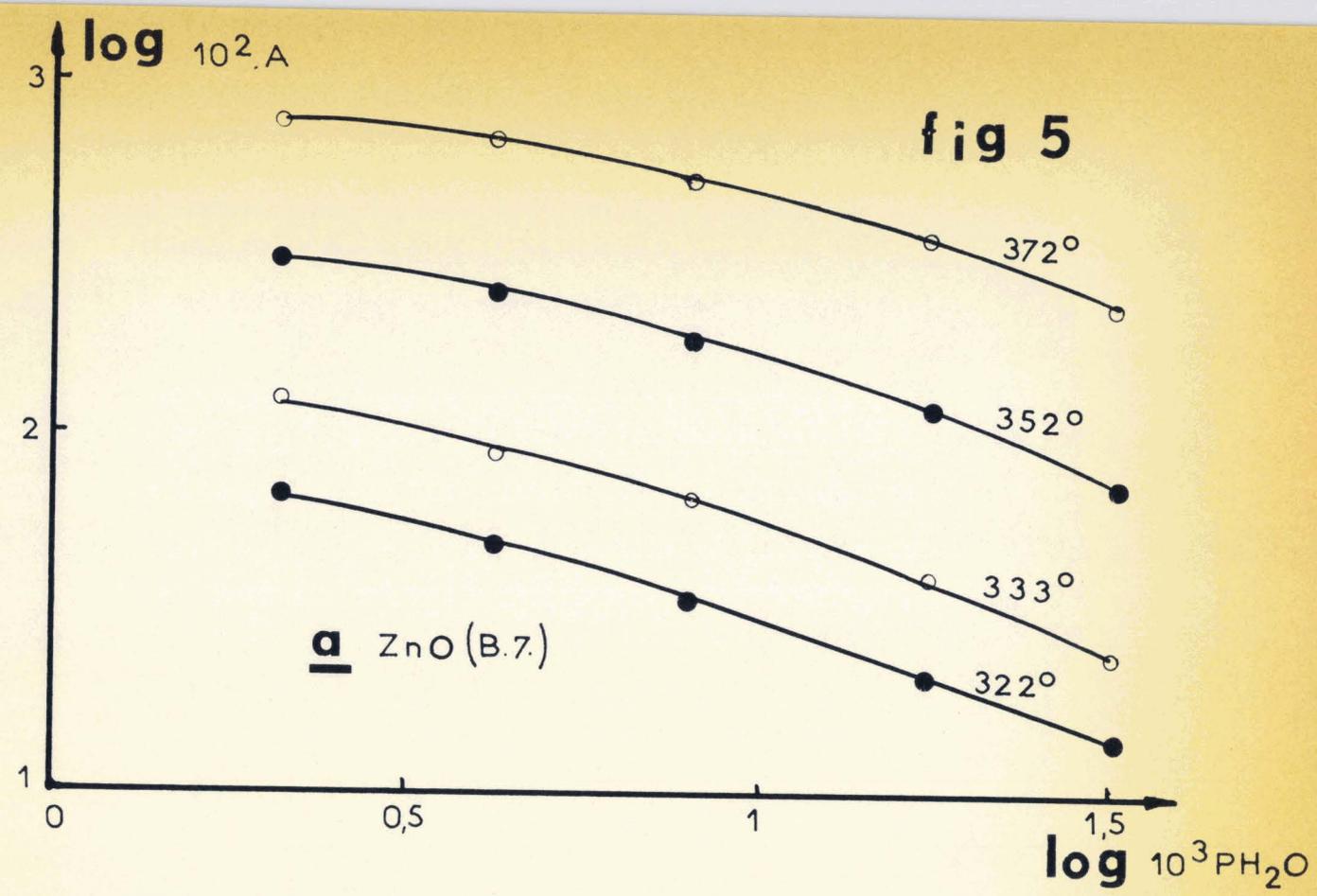
1°) Influence de l'eau sur le ZnO (B.7).

On constate expérimentalement que l'activité du catalyseur diminue assez fortement quand la teneur en eau augmente. Nous avons porté sur un graphique le log de l'activité exprimée en millimoles $\text{s}^{-1}.\text{g}^{-1}$ en fonction du log de la pression partielle d'eau exprimée en atmosphère. L'ordre est d'environ $-0,6$ à 333°C (Fig. 5a). En réalité nous n'obtenons pas des droites mais des courbes peu accentuées qui traduisent le fait que la vitesse doit tendre vers une valeur limite et non vers l'infini quand la teneur en eau tend vers 0.

Approximativement on peut estimer que la vitesse diminue de moitié quand on multiplie la teneur en eau par 4. Le tableau I reproduit les variations de l'activité spécifique du catalyseur en fonction de la température et de la teneur en eau, x , exprimée en pourcentage en poids dans l'isopropanol. Les valeurs de la colonne $x = 0$ sont obtenues par extrapolation (voir plus loin).

BALANDIN (4) trouve pour la cinétique de déshydrogénation de l'isopropanol une loi de la forme :

$$v = k \frac{\lambda_i P_i}{1 + \sum \lambda_n P_n} \quad (1)$$



k : Constante.

λ : Coefficient d'adsorption des gaz.

P : Pressions partielles des gaz.

Dans la somme $\sum \lambda_n P_n$ figurent les termes $\lambda_i \cdot P_i$, $\lambda_a \cdot P_a$, $\lambda_H \cdot P_H$ relatifs à l'isopropanol, l'acétone et l'hydrogène.

Cette formule dérivant de la loi de LANGMUIR a été vérifiée par de nombreux auteurs : (5), (6), (7).

Nous avons pensé l'appliquer à l'adsorption du mélange isopropanol-eau en faisant figurer au dénominateur le terme $\lambda_e \cdot P_e$.

En négligeant 1, $\lambda_a \cdot P_a$, $\lambda_H \cdot P_H$ faibles devant $\lambda_i \cdot P_i$ il vient:

$$v = k \frac{\lambda_i \cdot P_i}{\lambda_i \cdot P_i + \lambda_e \cdot P_e} \quad (2)$$

D'où en prenant les inverses :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k} \left(1 + \frac{\lambda_e}{\lambda_i} \frac{P_e}{P_i} \right) \quad (3)$$

Calcul des pressions partielles :

$$P_e + P_i = 1 \text{ (en atmosphère)} \quad (4)$$

avec $P_e \ll P_i$

$$\frac{P_e}{P_i} = \frac{n_e}{n_i} \quad (5) \quad n : \text{nombre de moles dans la phase gazeuse.}$$

Si x est le pourcentage d'eau en poids dans l'isopropanol on aura pour 100 g. de réactant :

$$n_i = \frac{100}{60} \quad n_e = \frac{x}{18}$$

$$\text{D'où} \quad \frac{P_e}{P_e + P_i} = \frac{n_e}{n_e + n_i}$$

$$P_e = \frac{x/18}{x/18 + 100/60} = \frac{x}{30 + x} \quad (6)$$

La formule devient, sachant que $P_i \neq 1$ et que $\frac{I}{V} = \frac{I}{V_0}$ pour $P_e = 0$.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_0} \left(1 + \frac{\lambda_e}{\lambda_i} P_e \right) \quad (7)$$

Nous avons vérifié cette loi en traçant l'inverse de l'activité spécifique A (en millimole. $s^{-1}.g^{-1}$) en fonction de la pression partielle d'eau (en atmosphère) (Fig. 6).

Les droites obtenues, de pente $\frac{1}{A} \frac{\lambda_e}{\lambda_i}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{A}$ permettent la détermination de l'activité pour une teneur nulle en eau, A_0 , et le rapport $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$, caractéristique de l'adsorption de l'eau, pour différentes températures. La loi d'Arrhénius appliquée aux valeurs de A_0 nous fournit l'énergie d'activation de la réaction en l'absence d'eau (Fig. 7b) $E_0 = 36$ kcal/mole.

On constate que l'énergie d'activation augmente avec la teneur en eau (L'augmentation de température favorise la désorption de l'eau).

Le rapport $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$ à 333°C est de 137. Ceci montre que l'eau est très fortement adsorbée sur le catalyseur et diminue ainsi l'aire accessible à l'isopropanol.

On sait que les gaz occupent une fraction de surface proportionnelle à leurs coefficients d'adsorption et à leurs pressions partielles $\frac{\theta}{\lambda \cdot P} = \text{cte.}$

Appliquée au mélange eau-isopropanol cette formule donne :

$$\frac{\theta_e}{\theta_i} = \frac{\lambda_e}{\lambda_i} P_e$$

fig 6

ZnO (B.7)

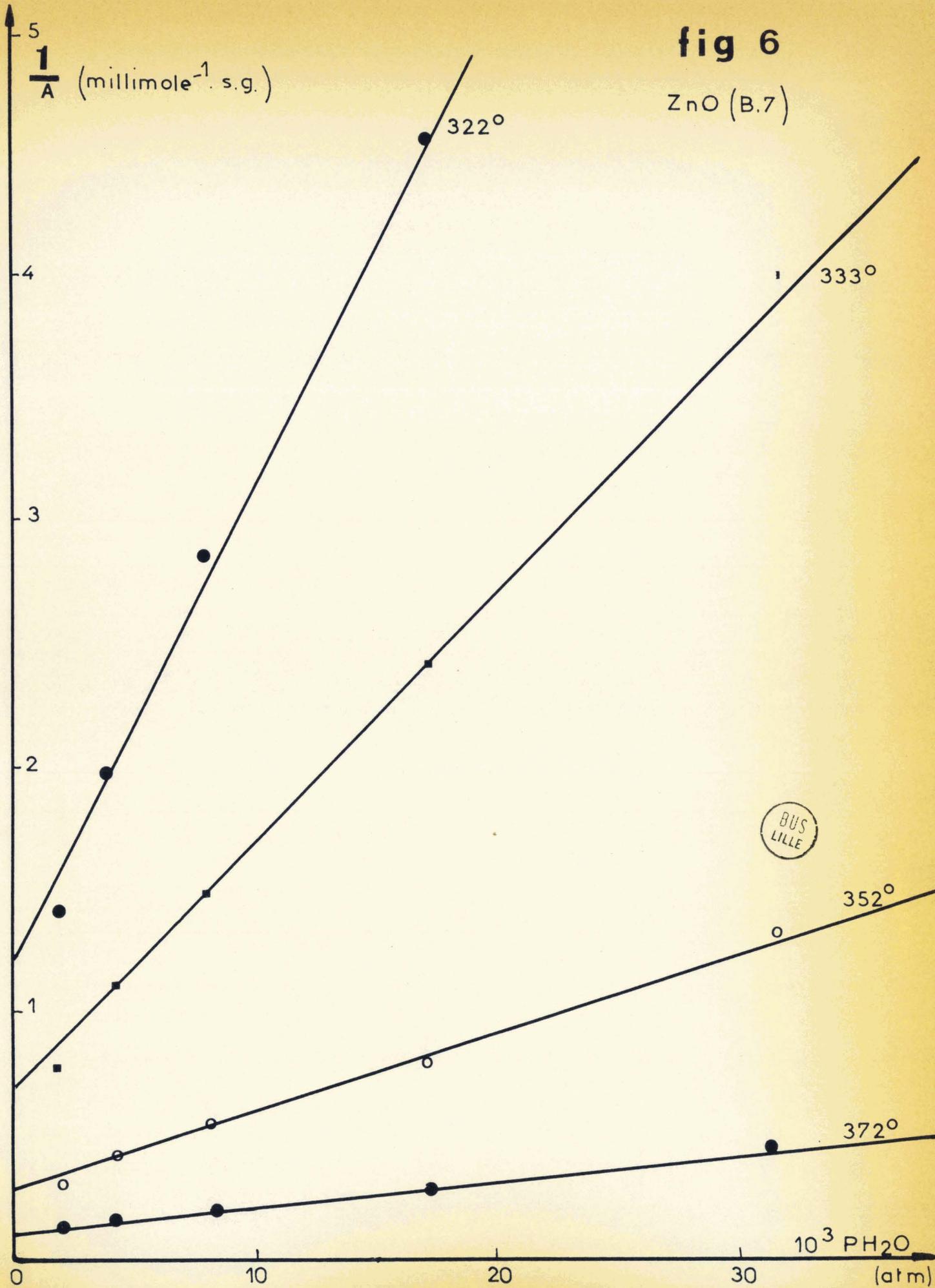


TABLEAU I - ZnO (B.7)

T°C	$\frac{10^3}{T^{\circ K}}$	ACTIVITES SPECIFIQUES (millimole s ⁻¹ .g ⁻¹)							$\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$
		x %	0	0,064	0,125	0,24	0,525	0,97	
		$10^3 P_e$ (atm) ^e	0	2,10	4,15	8,0	17,2	31,4	
322	1,68		0,83	0,72	0,50	0,35	0,22	0,12	162
333	1,65		1,4	1,3	0,89	0,67	0,41	0,25	137
352	1,60		3,6	3,2	2,5	1,85	1,25	0,75	115
372	1,55		9,5	8,0	6,7	5,2	3,7	2,35	97
E Kcal/mole			36	37	40,5	41	43,5	45	

A 333°C $\frac{\lambda_e}{\lambda_i} = 137$. Pour $P_e = 8.10^{-3}$ atm. (0,24 % d'eau) on trouve : $\frac{\lambda_e}{\lambda_i} = 1,1$. Un peu plus de la moitié de la surface catalytique est recouverte d'eau, la vitesse diminue de moitié : 1,4 contre 0,67.

Le rapport $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$ diminue quand la température augmente.

On peut écrire

$$\lambda_e = k_e e^{\frac{E_e}{RT}}$$

$$\lambda_i = k_i e^{\frac{E_i}{RT}}$$

k_e et k_i sont des constantes.

E_e et E_i les chaleurs d'adsorption de l'eau et de l'isopropanol.

D'où

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_i} = \frac{k_e}{k_i} e^{\frac{E_e - E_i}{RT}}$$

La pente de la droite $\log \frac{\lambda_e}{\lambda_i} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ nous donne :

$$E_e - E_i = 8 \text{ Kcal/mole } \pm 1 \text{ (Fig. 7a).}$$

On connaît E_i pour un catalyseur de préparation identique. BIGOURD (7) et GAY-BELLILE (14) trouvent $E_i = 20 \text{ Kcal } \pm 2$. On en déduit que l'adsorption de l'eau est un processus activé, la chaleur d'adsorption étant $28 \text{ Kcal/mole } \pm 3$.

2°) Influence de l'eau sur le ZnO (C.2)

Ce catalyseur semble moins sensible à l'eau que le précédent. L'effet inhibiteur n'apparaît que pour des teneurs en eau, supérieures à 0,1 % (TABLEAU II - Fig. 5b).

TABLEAU II - ZnO (C.2.)

T°C	$\frac{10^3}{T^{\circ K}}$	ACTIVITES SPECIFIQUES (millimole s ⁻¹ .g ⁻¹)					$\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$	
		x %	0	0,040	0,096	0,46		1,5
		10 ³ .P _e (atm)	0	1,3	3,2	15,1	47,5	
298	1,75		0,59	0,56	0,55	0,47	0,25	28,5
315	1,70		1,7	1,6	1,6	1,25	0,83	23,2
333	1,65		5,0	4,7	5,0	3,5	2,85	20
352	1,60		15,5	13,7	15,5	9,55	10	16,5
E Kcal/mole			42	42,5	45	40,5	49,5	

Néanmoins la formule (7) se vérifie encore. Les rapports $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$, plus faibles que pour le catalyseur précédent, diminuent quand la température augmente et on trouve $E_e - E_i = 7,5 \text{ Kcal/mole}$ (Fig. 7a). La chaleur d'adsorption

fig 7

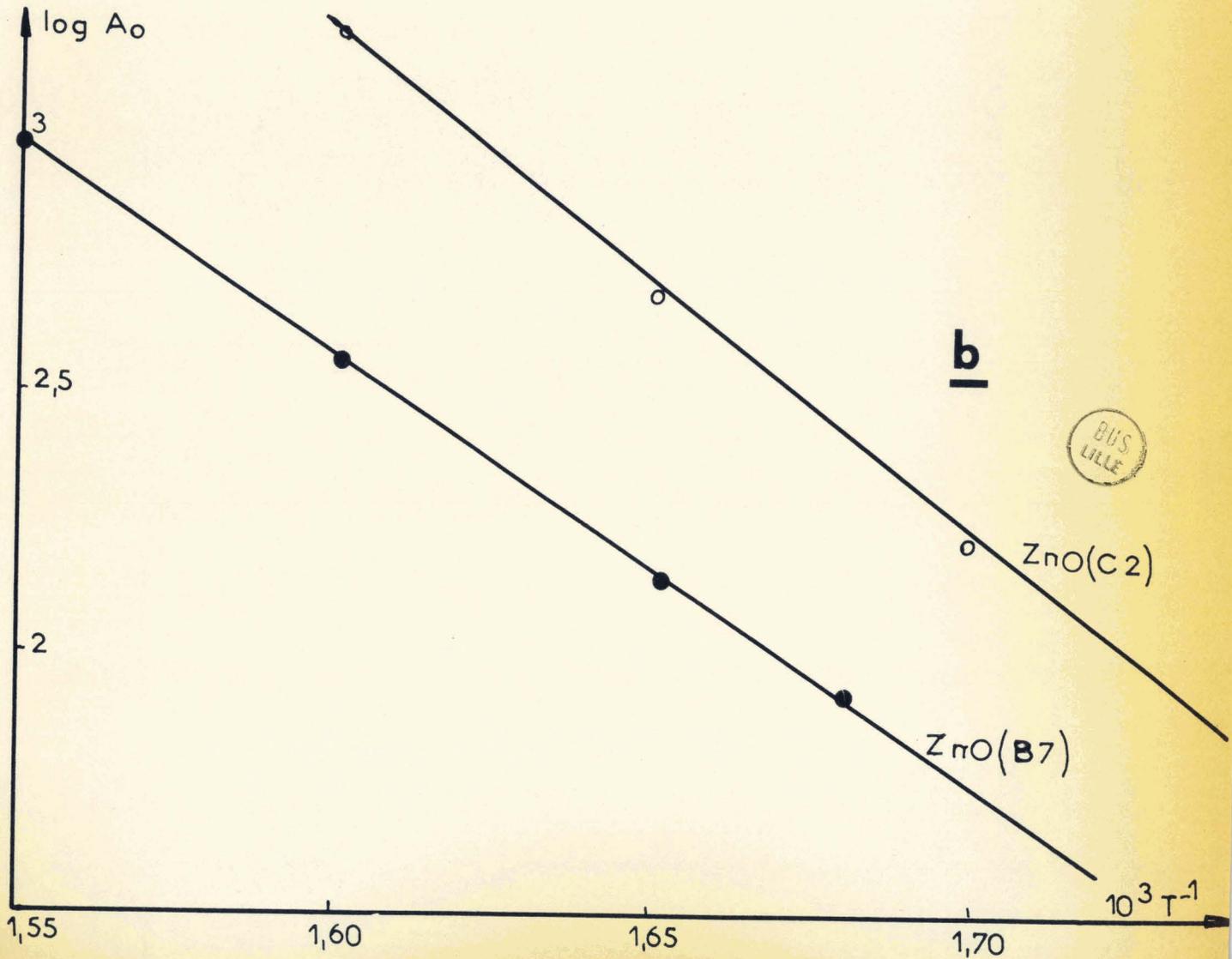
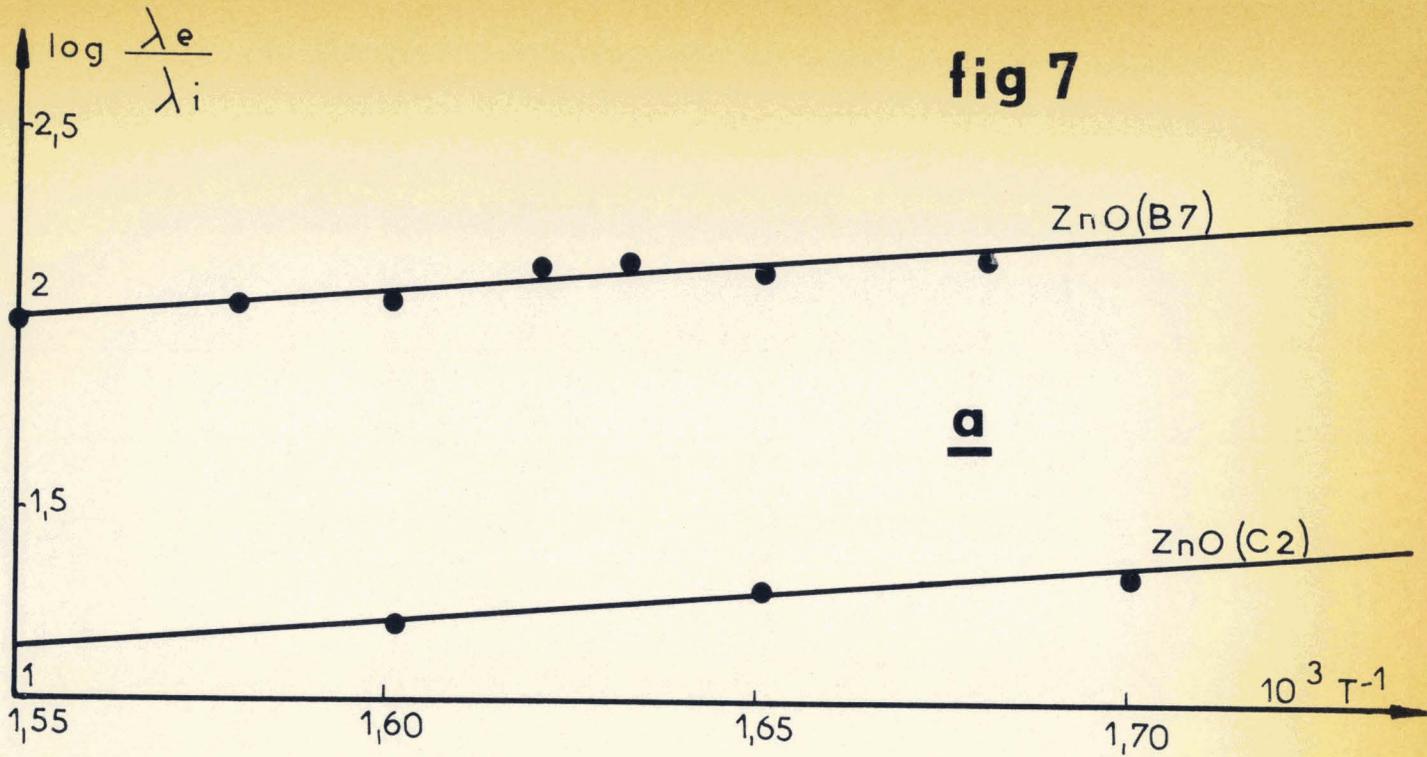
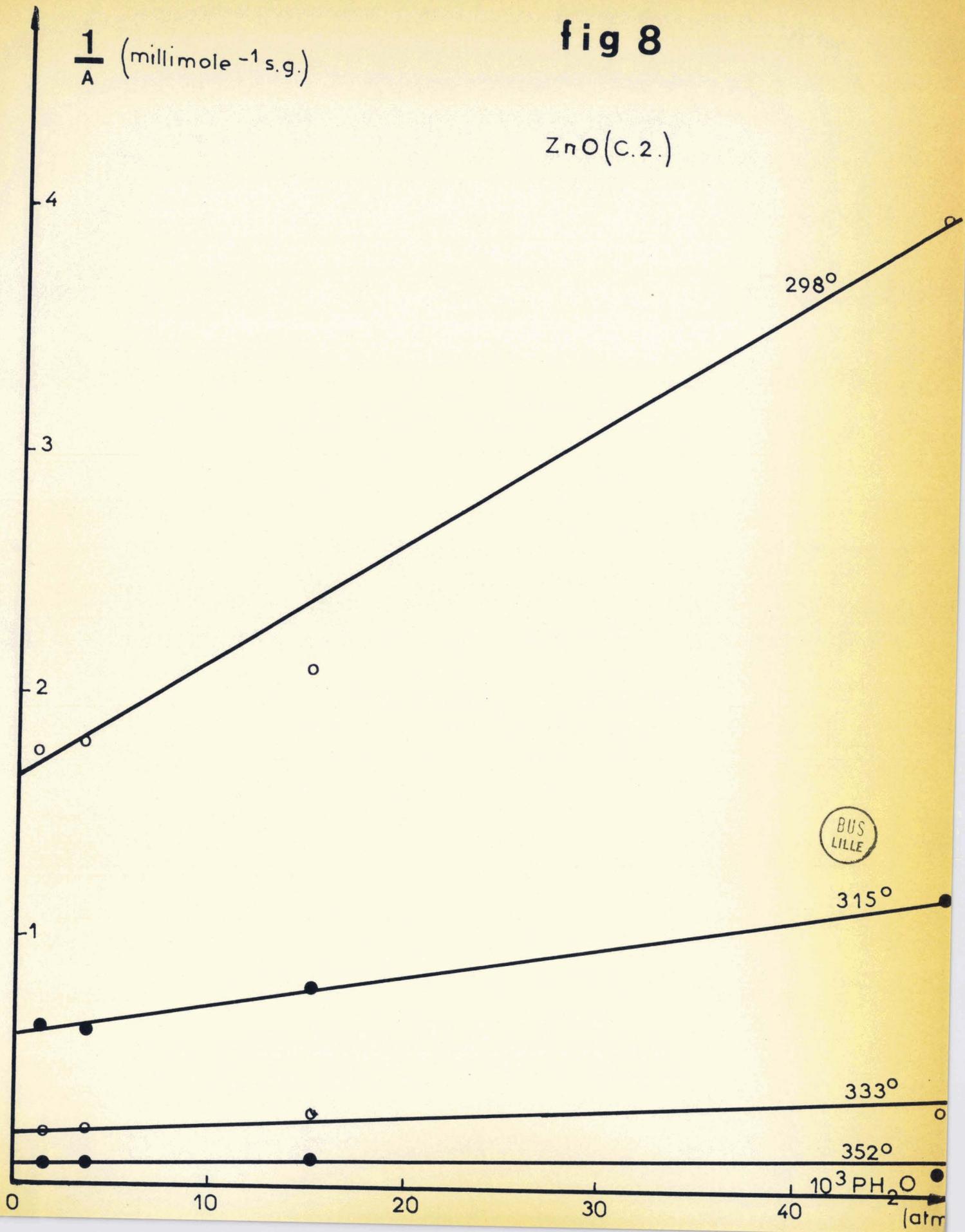


fig 8

ZnO(C.2.)



de l'eau est donc pratiquement identique à celle trouvée pour le premier catalyseur. L'énergie d'activation de la réaction augmente avec la teneur en eau. En l'absence d'eau elle est de 42 Kcal/mole. (Fig. 7b). Notons qu'elle diffère de celle du catalyseur précédent ($E_0 = 36$ Kcal/mole).

IV - INFLUENCE DE L'EAU SUR LES OXYDES DE ZINC DOPES AU GALLIUM.

Le procédé expérimental reste le même mais il faut préciser que la reproductibilité des activités spécifiques est quelquefois mauvaise pour ces catalyseurs. Si les résultats restent exploitables pour le ZnO à 15 %₀ atomes de Ga recuit à 430°C:ZnO (Ga 15), ils ne le sont plus pour le même catalyseur recuit à 800°C:ZnO (Ga 15,5) en raison de la dispersion des valeurs Fig.(9b). Ce catalyseur s'est d'ailleurs révélé fortement hétérogène au microscope électronique.

L'effet inhibiteur de l'eau sur le ZnO (Ga 15) est ici encore très net. (TABLEAU III, Fig. 9a). Approximativement l'ordre est de -0,6 à 333°C.

La loi $\frac{I}{A} = \frac{1}{A_0} \left(1 + \frac{\lambda_e}{\lambda_i} P_e\right)$ s'applique aussi et donne des rapports $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$ plus grands que pour l'oxyde de zinc pur. (Fig. 10a). L'eau est encore plus fortement adsorbée.

La droite $\log \frac{\lambda_e}{\lambda_i} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne
 $E_e - E_i = 14,5$ Kcal/mole.

Ne connaissant pas la chaleur d'adsorption de l'isopropanol sur cet oxyde de zinc dopé nous ne pouvons déterminer E_e .

L'énergie d'activation pour une teneur nulle en eau est de 34 Kcal/mole.

TABLEAU III - ZnO (Ga 15)

		ACTIVITES SPECIFIQUES (millimole s ⁻¹ .g ⁻¹)						
T°C	$\frac{10^3}{T^{\circ}K}$	x %	0	0,035	0,048	0,11	0,29	$\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$
		$10^3 P_{e_0}$ (atm) ^{0,8}	0	1,17	1,6	3,66	9,6	
298	1,75		2,8	0,90	1,60	0,60	0,56	420
315	1,70		6,7	2,85	4,6	2,2	1,75	295
333	1,65		15,4	9,7	12,4	7,7	5,3	220
344	1,62		25	19,5	22	16,8	10	150
E Kcal/mole			34	48	40	50,5	45	

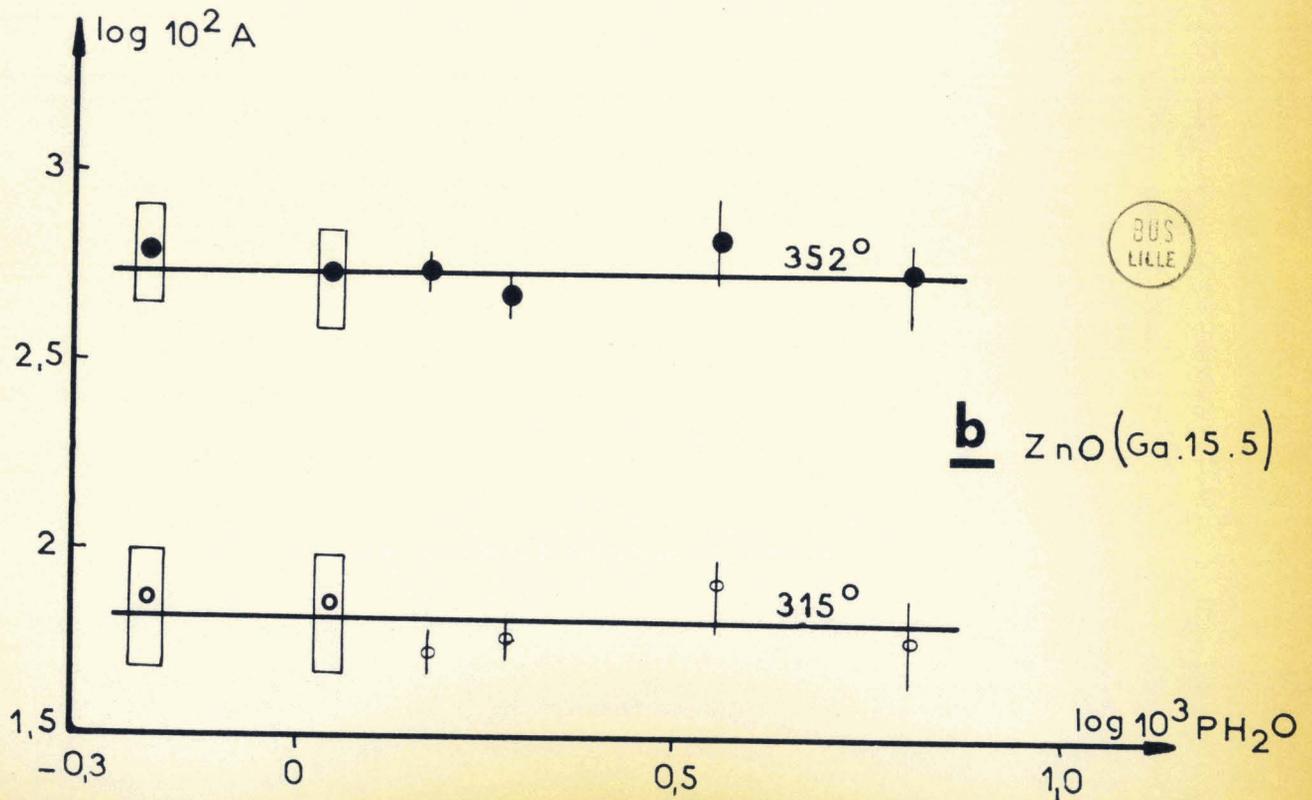
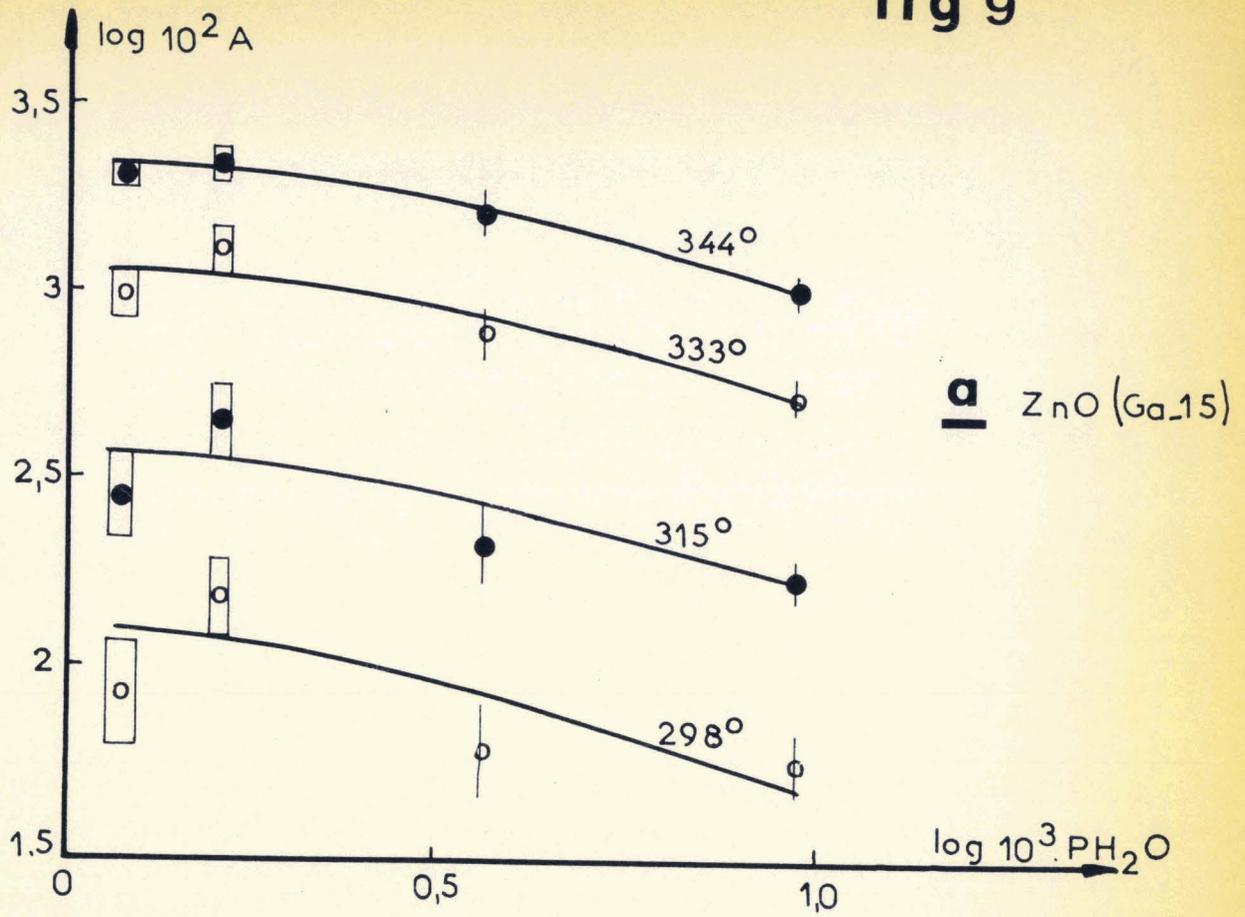
V - INFLUENCE DE L'EAU SUR LES OXYDES DE ZINC DOPES AU LITHIUM.

Deux catalyseurs dopés au Lithium ont été étudiés. L'un contenant 1,63 ‰ atome de Li recuit à 430°C, ZnO (Li - 1), l'autre 6,3 ‰ atomes de Li recuit à 700°C, ZnO (Li - 6).

On constate ici encore l'effet inhibiteur de l'eau sur l'activité des catalyseurs. (Fig. 11). TABLEAUX IV et V.

Les ordres sont voisins de -0,3 pour les 2 catalyseurs à 333°C. La loi définie précédemment est aussi vérifiée. (Fig. 12).

fig 9



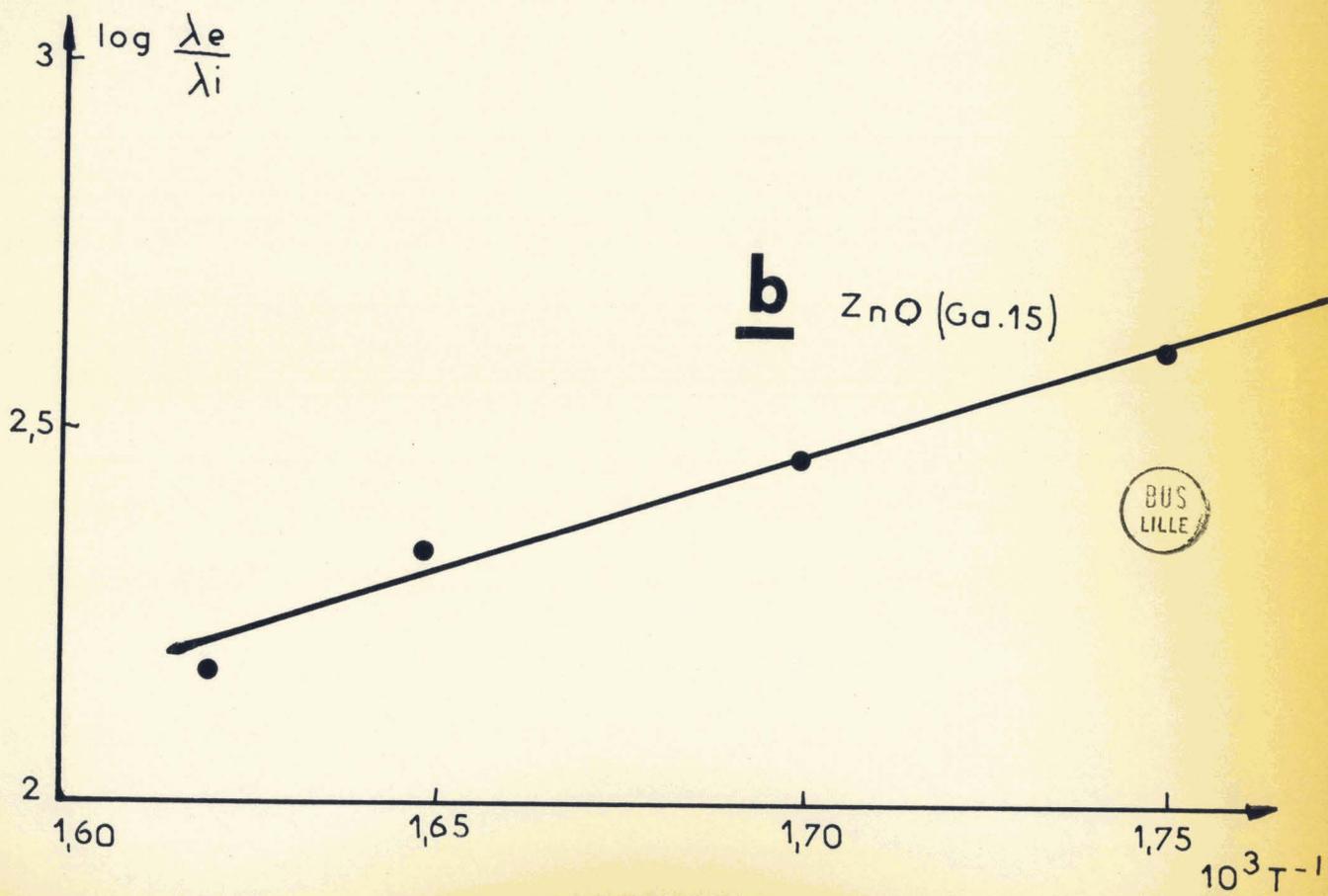
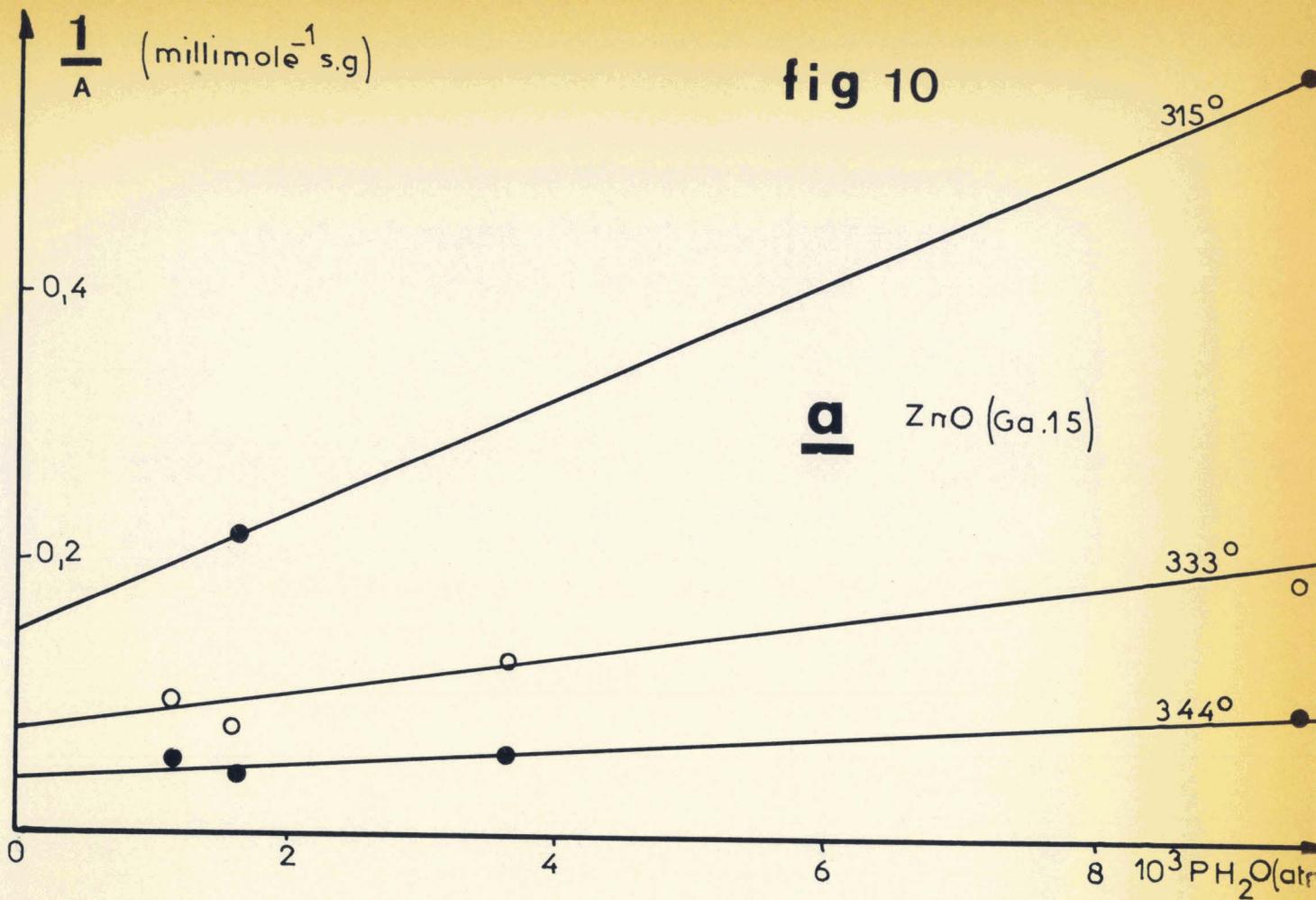


TABLEAU IV - ZnO (Li - 1)

T°C	$\frac{10^3}{T^{\circ K}}$	ACTIVITES SPECIFIQUES (millimole s ⁻¹ g ⁻¹)					$\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$	
		x %	0	0,048	0,22	0,53		0,96
		$10^3 P_e$ (atm) ^e	0	1,6	7,3	17,4	31	
315	1,70		1,0	0,80	0,50	0,47	0,25	87
333	1,65		2,8	2,50	1,50	1,30	0,80	78,5
352	1,60		8,70	7,70	4,80	3,65	2,20	94
372	1,55		25	25	14,90	9,90	8,0	75
E Kcal/mole			43	46	47	41	46	

TABLEAU V - ZnO (Li - 6)

T°C	$\frac{10^3}{T^{\circ K}}$	ACTIVITES SPECIFIQUES (millimole s ⁻¹ g ⁻¹)					$\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$	
		x %	0	0,048	0,22	0,53		0,96
		$10^3 P_e$ (atm) ^e	0	1,6	7,3	17,4	31	
333	1,65		0,58	0,58	0,37	0,25	0,26	47
352	1,60		1,50	1,43	1,15	0,77	0,74	46,5
360	1,58		2,50	2,1	1,86	1,24	1,15	50
372	1,55		4,55	3,50	3,50	2,40	2,15	48
E Kcal/mole			43	36,5	45	44	42,5	

Les rapports $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$ sont plus faibles que pour les oxydes de zinc dopés au Ga. En outre, la pente des droites $\log \frac{\lambda_e}{\lambda_i} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour ces deux échantillons est nulle (Fig. 13 b) : $E_e - E_i \neq 0$.

L'énergie d'activation varie peu avec la teneur en eau.

Enfin, on trouve 43 Kcal/mole pour une teneur nulle en eau pour chaque catalyseur (Fig. 13 a).

VI - CONCLUSION.

L'eau est très fortement adsorbée sur l'oxyde de zinc dans la décomposition de l'isopropanol. Il sera préférable lors des mesures d'activité catalytique d'utiliser une faible teneur en eau dans l'alcool et de la contrôler fréquemment. La comparaison des activités de divers catalyseurs ne sera valable au point de vue théorique qu'à cette condition.

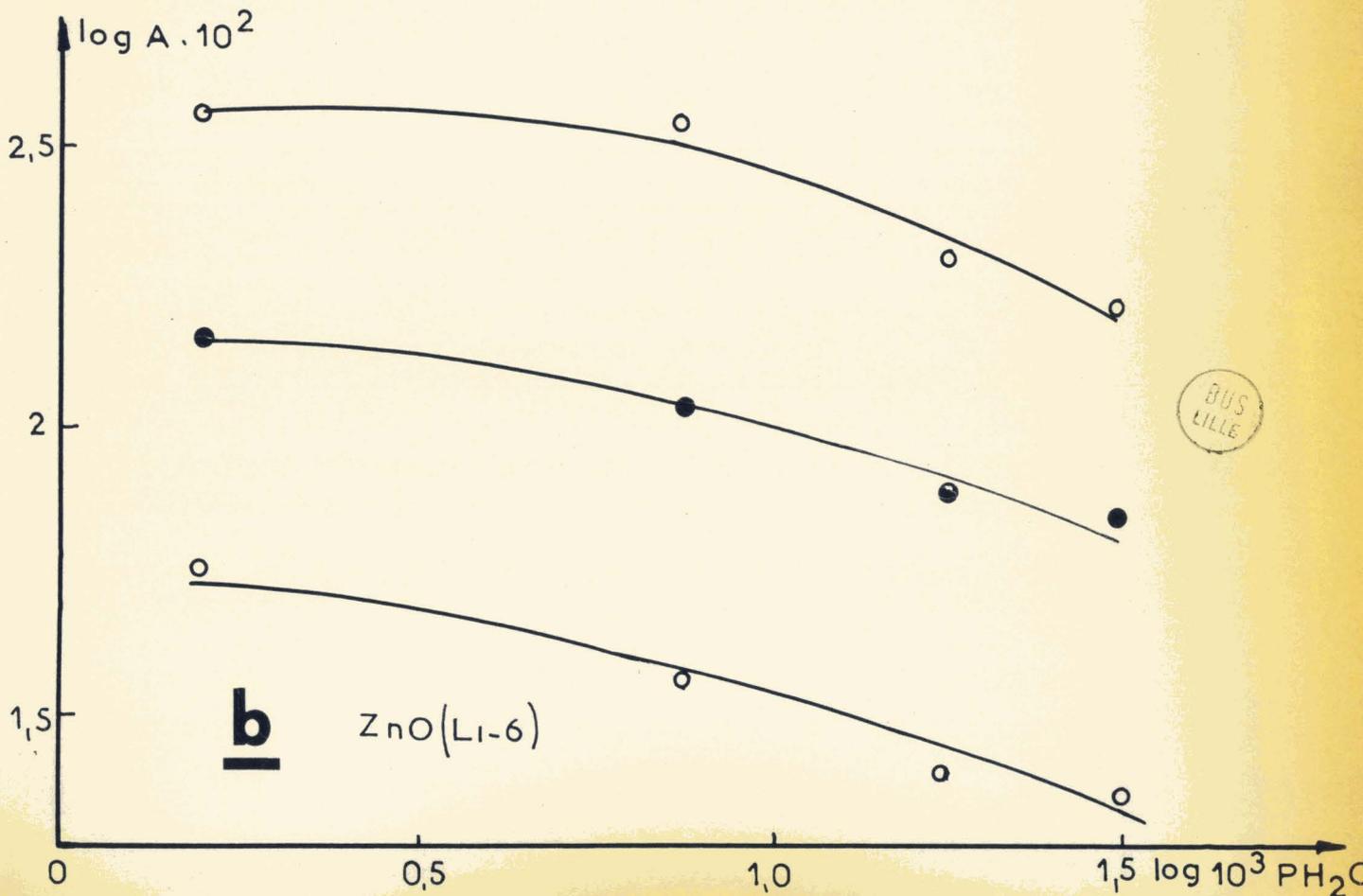
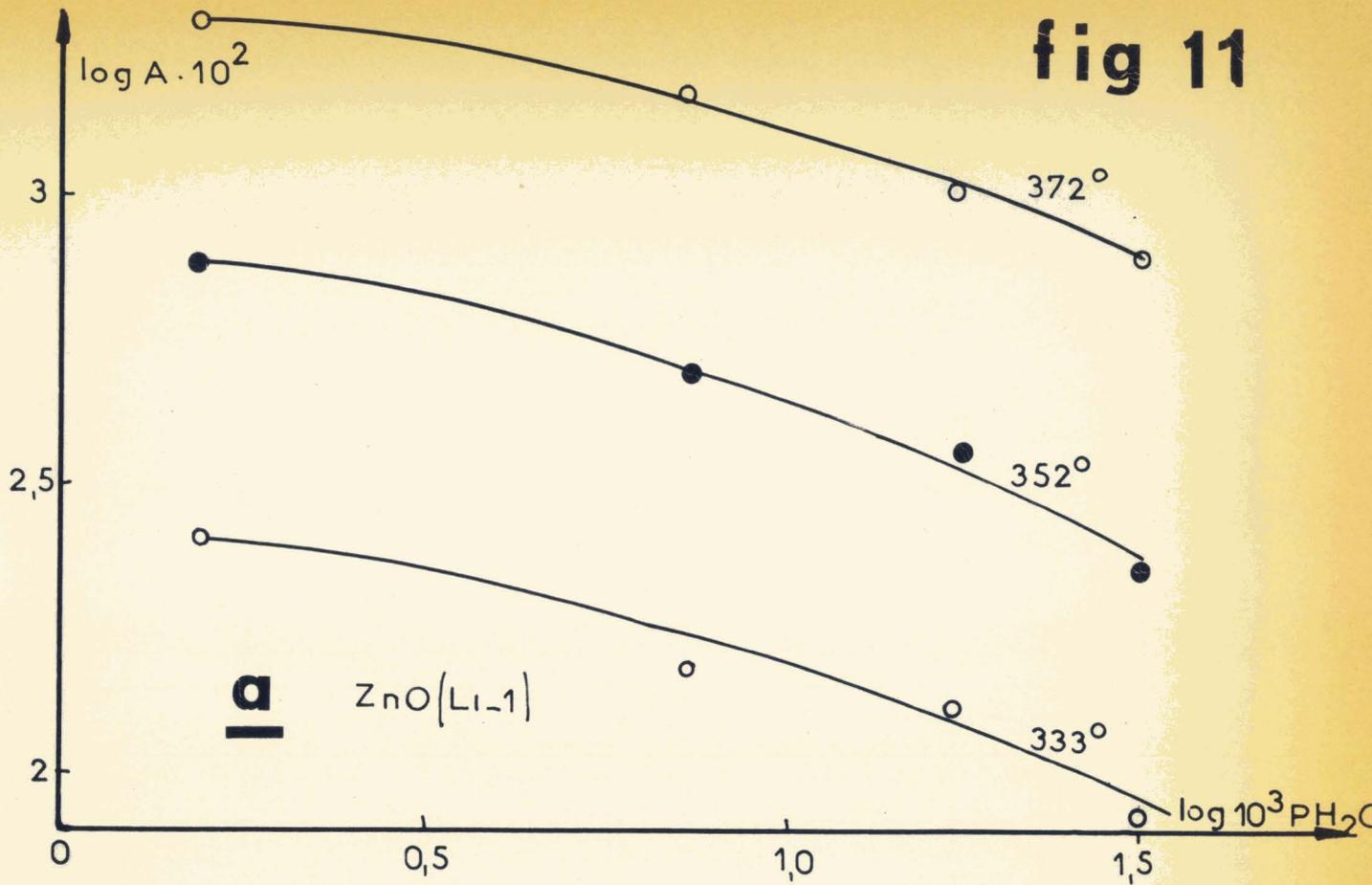
L'idéal serait évidemment de se servir de la loi d'extrapolation déterminée plus haut mais on conçoit que cette méthode présente l'inconvénient d'être longue.

TAYLOR (25) a étudié l'adsorption de la vapeur d'eau sur un oxyde de zinc préparé à partir de l'oxalate. Les expériences sont faites avec des pressions partielles de vapeur d'eau identiques aux nôtres ($2,5$ à $30 \cdot 10^{-3}$ atm.) mais en système statique.

Il trouve que l'eau est très fortement adsorbée au contact du catalyseur. Ses données numériques nous ont permis de vérifier que l'adsorption suivait la loi de langmuir :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} \left(1 + \frac{1}{\lambda_e P_e} \right)$$

fig 11



BUS
LILLE

fig 12

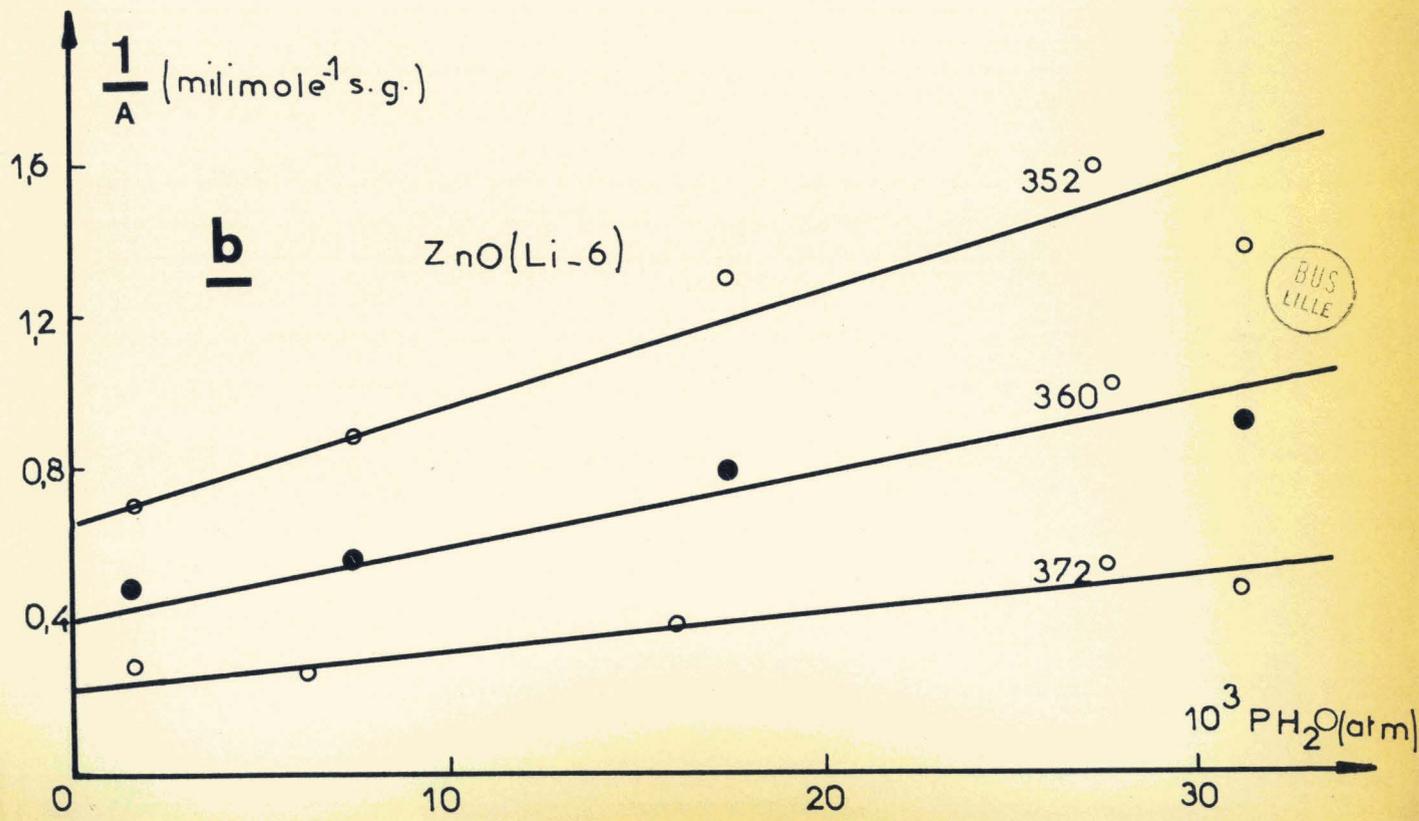
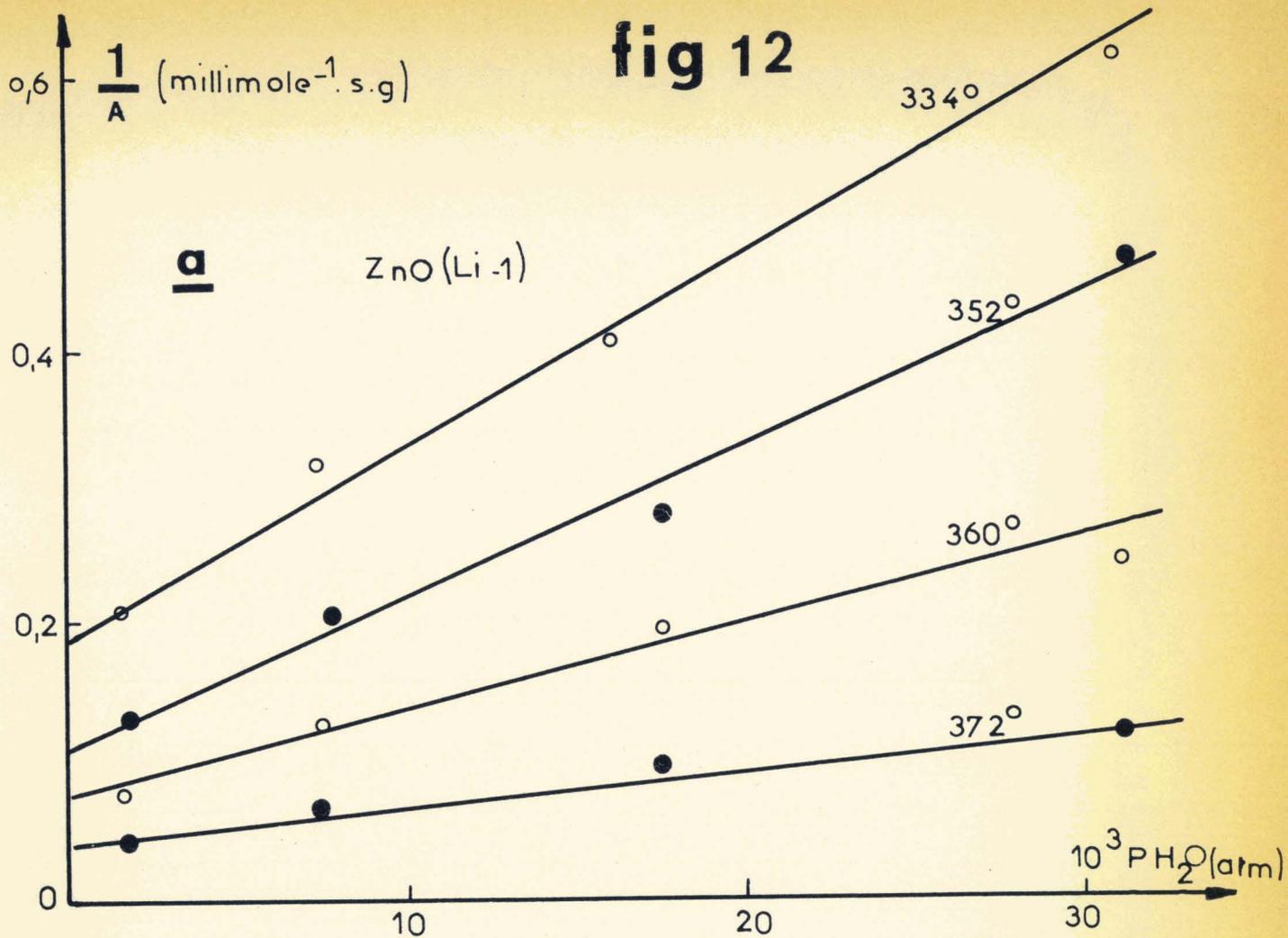
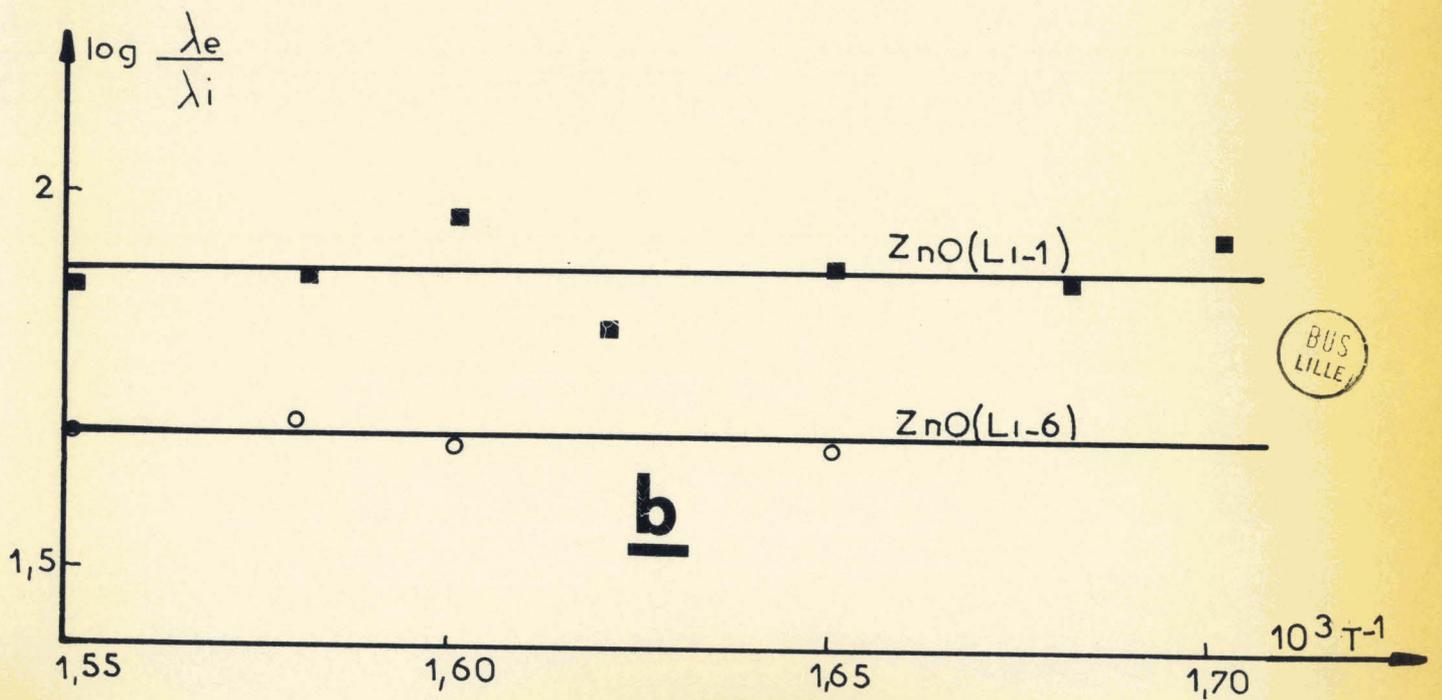
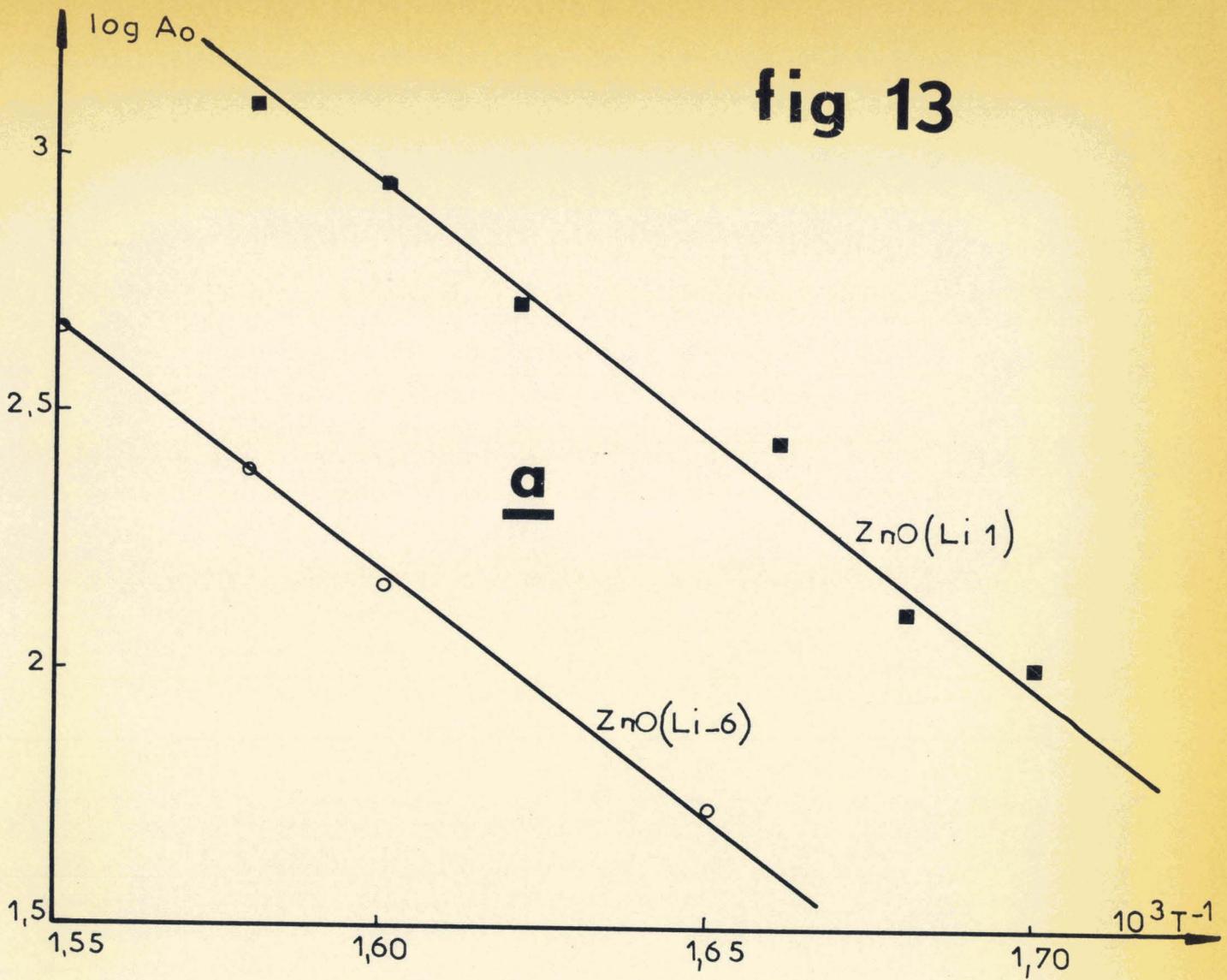


fig 13



BUS
LILLE

V : Volume adsorbé.

V_m : Volume adsorbé à saturation.

P_e : Pression de la vapeur d'eau.

On en déduit le coefficient λ_e pour différentes températures :

A 352°C on trouve $\lambda_e = 365 \text{ atm}^{-1}$ et 650 atm^{-1} à 333°C.

Nous pouvons dans notre cas déterminer indirectement le coefficient d'adsorption de l'eau d'après les valeurs de λ_i données par BIGOURD (7).

$$\text{à } 352^\circ\text{C} \quad \lambda_i = 50 \text{ atm}^{-1} \text{ et } \frac{\lambda_e}{\lambda_i} = 120.$$

D'où $\lambda_e = 6000 \text{ atm}^{-1}$.

Les deux valeurs trouvées 365 contre 6000 atm^{-1} sont totalement différentes. Ceci peut s'expliquer d'une part par l'emploi de méthodes opposées : dans le premier cas, eau seule en système statique, dans le deuxième cas, mélange isopropanol-eau en système dynamique, et d'autre part par l'utilisation de deux catalyseurs différents. Il est fort probable que l'oxyde de zinc de TAYLOR, préparé à partir de l'oxalate présente une aire spécifique (notion inconnue à l'époque) très inférieure à la notre (Chap. III), donc une moins grande proportion de sites d'adsorption.

Il faut aussi citer l'expérience d'adsorption synergique du mélange H_2 , O_2 sur l'oxyde de zinc (27). Il a été montré que l'hydrogène et l'oxygène purs s'adsorbent peu séparément alors qu'un mélange de ces deux gaz s'adsorbe fortement et dans des proportions correspondant à la formule de l'eau.

En comparant les rapports $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$ à 333°C pour les catalyseurs purs et dopés on trouve que l'adsorption de l'eau augmente dans le sens :

ZnO (Li), ZnO Pur, ZnO (Ga)

ainsi que la différence des chaleurs d'adsorption de l'eau et de l'isopropanol : $E_e - E_i$.

	ZnO (Li)	ZnO Pur	ZnO (Ga)
$\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$	75 et 47	137	220
$E_e - E_i$ Kcal/mole	≠ 0	8	14,5

C H A P I T R E V

--:--

EFFET PROMOTEUR.

--:--:--:--

I - INTRODUCTION.

On a vu que l'oxyde de zinc était un semi-conducteur de type N, la conductivité étant due au zinc interstitiel capable de s'ioniser, si la température est suffisante, avec perte d'un ou deux électrons.

Cette conductivité peut-être modifiée par l'introduction d'impuretés en solution solide dans le réseau. Les ions introduits peuvent être trivalents tels que Ga^{3+} ou monovalents tels que Li^+ . La substitution d'un Zn^{++} par un Ga^{3+} fait apparaître une charge positive supplémentaire qui doit être compensée par un électron pour garder la neutralité du cristal. Ceci revient à créer un niveau donneur localisé. Il y a augmentation de la conductivité.

Inversement la substitution d'un Zn^{++} par un Li^+ fait disparaître une charge positive qui est compensée par la disparition d'un électron. La conductivité diminue. L'effet des depes sur la conductivité de l'oxyde de zinc a été observé par de nombreux auteurs (22), (28), (29).

Ayant défini les conditions cinétiques et chimiques des mesures d'activité dans la réaction test de déshydrogénation de l'isopropanol on peut étudier maintenant les corrélations entre les variations de l'activité du catalyseur et la nature des dopes.

II - OXYDES DE ZINC DE REFERENCE.

Les oxydes de zinc dopés proviennent tous d'oxydes de zinc purs préparés à partir du carbonate et servant de référence. L'activité intrinsèque est la grandeur caractéristique d'un oxyde non dopé. Elle est en effet sensiblement constante pour les catalyseurs étudiés, sauf pour la préparation C.2 -TABLEAU VI.

TABLEAU VI
ACTIVITES DES ZnO PURS.

Prép. No	AIRE SPECIFIQUE (m ² /g.)	10 ³ T ⁻¹ 1,70		1,65		1,60		E Kcal/mole
		A _s	A _i	A _s	A _i	A _s	A _i	
B.6	13,8	0,33	0,024	1,24	0,09	4,5	0,33	52
B.7	14,75	0,50	0,034	1,30	0,088	3,2	0,21	37
B.8	15,1	0,50	0,033	1,3	0,086	3,2	0,21	37
C.2	18,2	1,6	0,09	4,7	0,26	13,7	0,75	42

AIRES SPECIFIQUES : valeurs après le traitement sous hydrogène.

A_s : activité spécifique : millimole s⁻¹.g⁻¹.

A_i : activité intrinsèque : millimole s⁻¹.m⁻².

III - OXYDES DE ZINC DOPES.

Pour les catalyseurs dopés, GRAS (1) a constaté que l'activité intrinsèque dépend de deux paramètres expérimentaux : la concentration globale en dopes (exprimée en atomes de Ga ou Li pour 1000 atomes de Zn) et la température de recuit sous oxygène de l'échantillon.

La catalyse étant un phénomène de surface, le paramètre déterminant semble être la concentration superficielle de dopes et non plus leur concentration dans la masse. La concentration superficielle C_s est définie comme étant le nombre d'atomes étrangers par m^2 de surface de catalyseur. (10^{-6} at.g.m⁻²).

On constate alors que l'addition des premières doses de Gallium augmente l'activité intrinsèque tandis que celles de Lithium la diminue (Fig. 14) à 333°C.

Les maxima obtenus pour des doses plus élevées peuvent s'expliquer par la formation de nouvelles phases du genre spinelle ($Ga_2 O_4 Zn$ et $Li_2 O_2 Zn$).

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux de GRAS (1). Nous avons tracé en pointillé sur le même graphique (Fig. 14) la courbe Activité intrinsèque en fonction de la concentration superficielle qu'il avait obtenue. L'allure générale en est la même.

L'activité intrinsèque de ses oxydes de zinc purs est de 0,1 millimole s⁻¹.m⁻². Nous trouvons 0,09.

Le maxima obtenu avec les oxydes dopés au Gallium, 0,25 millimole $s^{-1}.m^{-2}$, est atteint pour une concentration superficielle de 6.10^{-6} at. m^{-2} . Nous trouvons respectivement 0,29 millimole pour $4,5.10^{-6}$ at. m^{-2} .

Enfin pour les catalyseurs dopés au Lithium le minimum est de 0,045 millimole $s^{-1}.m^{-2}$ pour $2,5.10^{-6}$ at. m^{-2} dans le cas de GRAS alors qu'il est de 0,065 millimole pour 3.10^{-6} at. m^{-2} dans le notre.

Compte tenu des erreurs expérimentales la concordance est satisfaisante, d'autant que l'influence de l'eau n'avait pas été corrigée dans les mesures de GRAS.

IV - CONCLUSION.

Les parties de la courbe près de l'origine sont en accord avec l'hypothèse de VOLKENSTEIN (30) : la déshydrogénation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc serait du type accepteur, l'étape déterminante étant l'adsorption de l'isopropanol avec capture d'électrons et non la désorption de l'acétone (HAUFFE (31)) qui est du type donneur.

T A B L E A U VII

ACTIVITES DES ZnO DOPES AU GALLIUM

Atome Ga Atome Zn ‰	AIRE SPECIFIQUE (sous H ₂) m ² /g.	T° de recuit (sous O ₂)	C _s 10 ⁻⁶ Ga m ⁻²	10 ³ T ⁻¹		1,75		1,70		1,65		E Kcal/ mole
				à A _s	à A _i	à A _s	à A _i	à A _s	à A _i			
0			0					0,033		0,09		
2,7	15,25	700°C	2,2	0,205	0,013	0,67	0,045	2,26	0,15	48		
5,8	18,0	430°C	4,0	0,47	0,026	1,57	0,087	5,2	0,29	47		
5,8	15,6	615°C	4,6	0,41	0,026	1,3	0,083	3,05	0,23	46		
11	19,2	430°C	7,1	0,33	0,017	1,3	0,067	3,35	0,175	46		
15	14,8	700°C	12,5	0,15	0,010	0,44	0,030	1,24	0,085	41		

T A B L E A U VII

ACTIVITES DES ZnO DOPES AU GALLIUM

Atome Ga Atome Zn °/°°	AIRE SPECIFIQUE (sous H ₂) m ² /g.	T° de recuit (sous O ₂)	C _s 10 ⁻⁶ Ga m ⁻²	10 ³ T ⁻¹		1,75		1,70		1,65		E Kcal/ mole
				à A _s	à A _i	à A _s	à A _i	à A _s	à A _i			
0			0					0,033		0,09		
2,7	15,25	700°C	2,2	0,205	0,013	0,67	0,045	2,26	0,15	48		
5,8	18,0	430°C	4,0	0,47	0,026	1,57	0,087	5,2	0,29	47		
5,8	15,6	615°C	4,6	0,41	0,026	1,3	0,083	3,05	0,23	46		
11	19,2	430°C	7,1	0,33	0,017	1,3	0,067	3,35	0,175	46		
15	14,8	700°C	12,5	0,15	0,010	0,44	0,030	1,24	0,085	41		

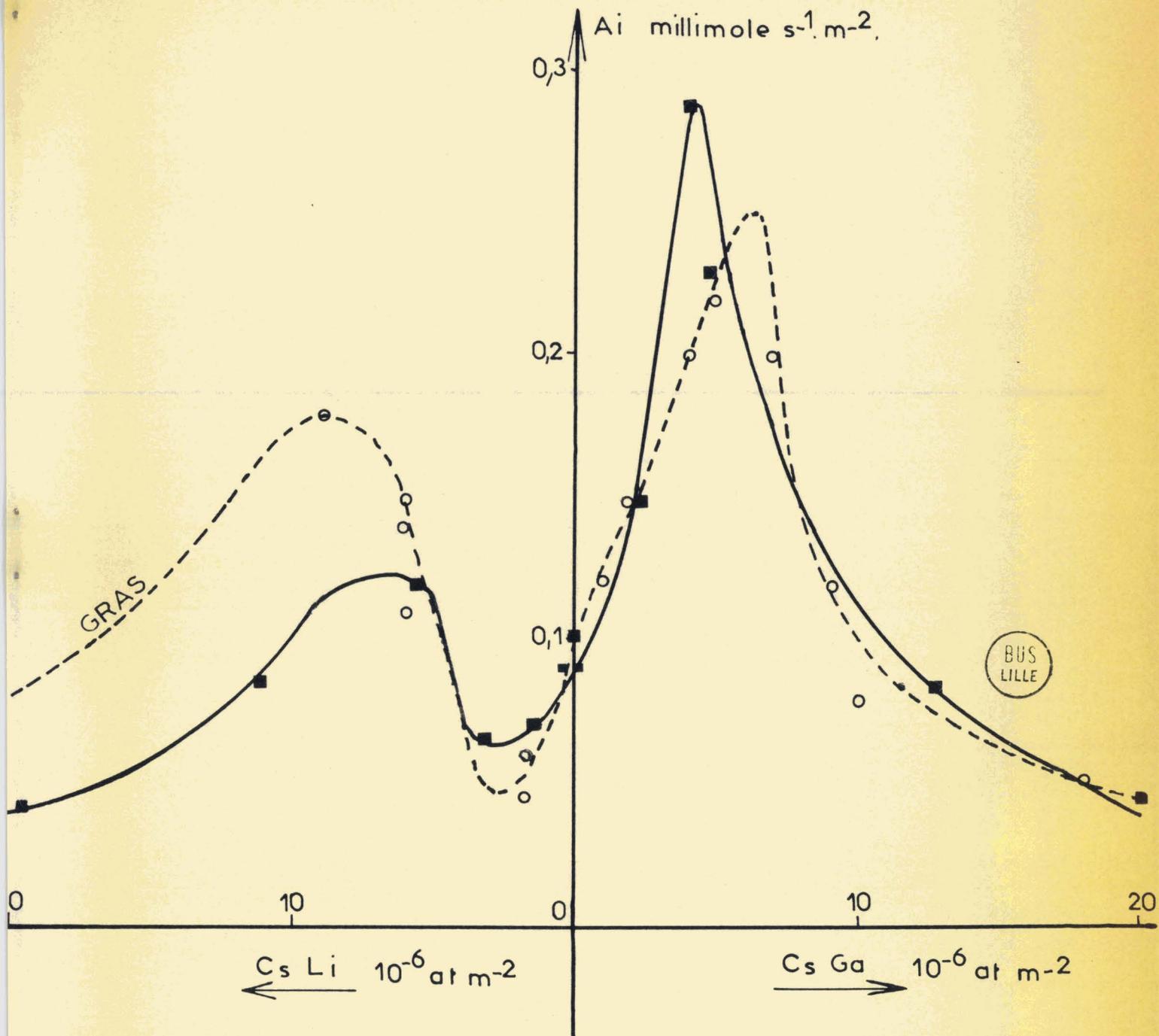
1
40
1

T A B L E A U VIII

ACTIVITES DES ZnO DOPES AU LITHIUM.

Atome Li Atome Zn °/°°	AIRE SPECIFIQUE (sous H ₂) m ² /g.	T° de recuit (sous O ₂) m	C _s 10 ⁻⁶ Li	10 ³ T ⁻¹		A _s		A _i		E Kcal/ mole
				à 315°C	à 333°C	à 352°C	à 352°C			
0			0	0,033	0,090	0,33				
0,36	13,75	600°C	0,32	0,43	0,031	1,24	0,090	3,50	0,26	42
1,77	13,7	430°C	1,60	0,25	0,018	0,96	0,070	3,60	0,26	52
1,63	6,0	600°C	3,36	0,16	0,027	0,40	0,066	0,94	0,16	37
6,3	13,45	430°C	5,77	0,63	0,047	1,60	0,12	3,85	0,29	35
6,3	9,9	600°C	7,85	0,26	0,027	0,66	0,067	1,60	0,16	35,5
6,3	6,9	700°C	11,25	0,24	0,034	0,58	0,085	1,43	0,21	36,5
6,3	3,96	800°C	19,65			0,17	0,042	0,46	0,12	39

fig 14



- C O N C L U S I O N -

Nous avons montré dans ce travail que l'eau avait, dans la déshydrogénation de l'isopropanol, un effet inhibiteur nullement négligeable. La cinétique de l'adsorption de l'eau sur l'oxyde de zinc suit une loi dérivée de la loi de Langmuir. Les rapports $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$, mis en évidence semblent être caractéristiques de 'l'adsorption compétitive' du mélange isopropanol-eau sur ce catalyseur.

L'effet promoteur des dopes, le comportement du catalyseur avec l'atmosphère réactionnelle, l'effet inhibiteur de l'oxygène et de l'eau confirment l'hypothèse de VOLKENSTEIN, la déshydrogénation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc est du type accepteur.

- C O N C L U S I O N -

Nous avons montré dans ce travail que l'eau avait, dans la déshydrogénation de l'isopropanol, un effet inhibiteur nullement négligeable. La cinétique de l'adsorption de l'eau sur l'oxyde de zinc suit une loi dérivée de la loi de Langmuir. Les rapports $\frac{\lambda_e}{\lambda_i}$, mis en évidence semblent être caractéristiques de l'adsorption compétitive' du mélange isopropanol-eau sur ce catalyseur.

L'effet promoteur des dopes, le comportement du catalyseur avec l'atmosphère réactionnelle, l'effet inhibiteur de l'oxygène et de l'eau confirment l'hypothèse de VOLKENSTEIN, la déshydrogénation de l'isopropanol sur l'oxyde de zinc est du type accepteur.

19. J. SCHACHERL Gaz. Chem. Ital. 1932 . 62 . 839
20. J.A. KITCHENER & S. IGNATOWICK Trans. For. Soc. 1951
47 . 1278
21. CLEMENT D.E.A. Lille 1966
22. B.N. ARGHIROPOULOS Thèse n° 136 . Lyon . 1962
23. A. CIMINO, E. MOLINARI, F. CRAMAROSSA, G. GHERSINI
J. of catalysis 1962 , 1 . 275
24. G.M. JABROVA J. Chim. Phys. 1954
25. H.S. TAYLOR & D.V. SICKMAN J.A.C.S. 1932 . 54 . 602
26. O. MIYATA Report n° BIOS . Jap. P.R. 922
27. J.P. BEAUFILS & J.P. BONNELLE C.R. Acad. Sc. Paris.
1965. 261. 4389
28. H. OTWINOWSKA, E. TRESZANOWIK & CIBOROWSKI Congrès
international de catalyse. Paris. 1960 n° 85
29. H. SANCHEZ Communication privée
30. T. VOLKENSTEIN Problemy Kinetika i Katalysa URSS 1955. 8 .
201
31. K. HAUFFE Angew. Chem. 1955 . 67 . 189



TITRE DE LA THESE DE 3ème CYCLE

ACTIVITE CATALYTIQUE D'OXYDES DE ZINC PURS ET DOPES.

Vu et approuvé,

Lille, le 4 Octobre 1966.

Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille.

Pour le Doyen empêché

L'Assesseur,

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer,

Lille le 7 Octobre 1966.

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE