

THESE

Presentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

Alain D'HUYSSER

Licencié en Sciences



**Etude cinétique de l'oxydation catalytique
du méthane dans un réacteur à recyclage**

soutenu le 18. Decembre 1968, devant la Commission d'examen

MM. M. LUCQUIN, Président

J.P. BEAUFILS,
Examineurs

M. DEVRAINNE,

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

--oo O oo--

DOYENS HONORAIRES

MM. PRUVOST
LEFEBVRE
PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT	FLEURY	PARISELLE
BEGHIN	GERMAIN	PASCAL
BROCHARD	KAMPE DE FERIET	PAUTHENIER
CAU	KOUGANOFF	ROIG
CHAPPELON	LAMOTTE	ROSEAU
CAUDRON	LELONG	ROUBINE
CORDONNIER	Mme LELONG	ROUELLE
DEHEUVELS	MAZET	WIEMAN
DEHORNE	MICHEL	ZAMANSKI
DOLLE	NORMANT	

PROFESSEURS

BACHUS	Mathématique appliquée
BEAUFILS	Chimie
BECART	Physique
BLOCH	Biologie et physiologie animales
BONNEMAN	Chimie
BONTE	Sciences de la terre
BOUGHON	Mathématiques pures
BOUISSET	Biologie et physiologie

BOURIQUET	Biologie Végétale
CELET	Sciences de la terre
CONSTANT	Electronique, Electrotechnique
CORSIN	Sciences de la terre
DECUYPER	Mathématiques pures
DEDECKER	Mathématiques pures
DEFRETIN	Biologie et Physiologie Animales
DEHORS	Electronique, Electrotechnique
DELATTRE	Sciences de la terre
DELEAU	Sciences de la terre
DELHAYE	Chimie
DERCOURT	Sciences de la terre
DESCOMBES	Mathématiques pures
DURCHON	Biologie et Physiologie Animales
FOURET	Physique
GABILLARD	Electronique, Electrotechnique
GLACET	Chimie
GONTIER	Mathématiques Appliquées
HEIM DE BALSAC	Biologie et Physiologie Animales
HEUBEL	Chimie
HOCQUETTE	Biologie Végétale
LEBEGUE	Botanique
Mme LEBEGUE	Physique
LEBRUN	Electronique, Electrotechnique
Mlle LENOBLE	Physique
LIEBAERT	Electronique, Electrotechnique
LINDER	Biologie Végétale
LUCQUIN	Chimie
MARION	Chimie AMIENS
MARTINOT-LAGARDE	Mathématiques Appliquées
Mlle MARQUET	Mathématiques pures
MENNESSIER	Géologie
MONTARIOL	Chimie
MONTREUIL	Chimie
MORIAMEZ	Physique

MOUVIER	Chimie
PARREAU	Mathématiques pures
PEREZ	Physique
POUZET	Mathématiques Appliquées
PROUVOST	Sciences de la terre
SAVART	Chimie
SCHILTZ	Physique
SCHALLER	Biologie et Physiologie Animales
Mme SCHWARTZ	Mathématiques pures
TILLIEU	Physique
TRIDOT	Chimie
VAILLANT	Mathématiques pures
VAZART	Botanique
VIVIER	Biologie et Physiologie Animales
WATERLOT	Sciences de la terre
WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BADIER	Physique
Mle BASTIANI	Mathématiques
BELLET	Physique
BENABOU	Mathématiques pures
BILLART	Physique
BOILLET	Physique
BUI TRONG LIEU	Mathématiques pures
CHERRAULT	Mathématiques pures
CHEVALIER	Mathématiques
DEVRAINNE	Chimie
Mme DIXMIER	Mathématiques
Mme DRAN	Chimie
DUQUESNOY	Chimie AMIENS
DOUCET	Chimie AMIENS
GOUDMAND	Chimie

GUIBAULT	Biologie et Physiologie Animales
GUILLAUME	Biologie Végétale
HANGAN	Mathématiques
HENRY	Physique
HERZ	Mathématiques Appliquées
HEYMAN	Physique
HUARD DE LA MARRE	Mathématiques Appliquées
JOLY	Biologie et Physiologie Animales
LABLACHE-COMBIER	Chimie
LACOSTE	Biologie Végétale
LAMBERT	Physique
LANDAIS	Chimie
LEHMANN	Mathématiques pures
Mme LEHMANN	Mathématiques pures
LOUCHEUX	Chimie
MAES	Physique
METTETAL	Zoologie
MONTEL	Physique
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques
PANET	Electronique, Electrotechnique
PARSY	Mathématiques pures
RACZY	Physique
ROBERT	Calcul Numérique
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VIDAL	Electronique, Electrotechnique
Mme ZINN-JUSTIN	Mathématiques pures

A mon Maître,

Monsieur Jean-Pierre BEAUFILS,
Professeur à la FACULTE des SCIENCES de LILLE

En témoignage de ma gratitude et de mon profond respect.

A mes Parents

En témoignage de mon affection.

A Jean-François BAILLY-LACRESSE.

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de
CHIMIE GENERALE de la FACULTE des SCIENCES de LILLE à ANNAPPES.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le
Professeur J. P. BEAUFILS pour nous avoir accueilli dans son labo-
ratoire et pour la bienveillante attention avec laquelle il a inspiré
et dirigé ce travail.

Monsieur le Professeur LUCQUIN nous a fait l'honneur de
juger ce mémoire et de présider notre Jury, nous lui présentons no-
tre respectueuse gratitude.

Nous remercions très vivement Monsieur DEVRAINNE pour l'in-
térêt qu'il a porté à notre travail.

Enfin nous n'oublions pas tout ce que nous devons à nos ca-
marades de laboratoire qui trouveront ici mention du plaisir que nous
avons eu de travailler avec eux. Nos remerciements s'adressent tout
particulièrement à Monsieur J. P. BAILLY-LACRESSE pour l'aide qu'il
nous a apportée et pour les conseils et les encouragements qu'il n'a
cessés de nous prodiguer. Je remercie encore le personnel technique
du laboratoire, Madame GUELTON qui a effectué les mesures d'adsorp-
tion B.E.T., Messieurs CLEMENT et MARCHAL, pour nous avoir apporté son
concours dans la réalisation de ce travail.

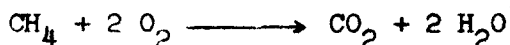
INTRODUCTION

--CO O CO--

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un semi-conducteur de structure spinelle et c'est un oxyde d'un élément de transition dont les cations ont une couche 3d incomplète. On sait que cette propriété électronique rend ce type d'oxydes particulièrement actifs dans un grand nombre de réactions d'oxydo-réductions (1-8) et que Co_3O_4 se classe comme un des meilleurs catalyseurs. Beaucoup d'auteurs ont étudié une même réaction sur une série de ces oxydes. Les problèmes à résoudre ne sont pas toujours simples et il est parfois difficile de tirer des conclusions sur des oxydes qui diffèrent entre eux par grand nombre de paramètres (structure - valence - semi-conductivité - dimension des ions), où dont l'étude n'est pas toujours effectuée dans les mêmes conditions expérimentales.

Le choix d'une transformation progressive appliquée à une même famille de catalyseurs, et des conditions expérimentales toujours identiques quel que soit le catalyseur étudié, nous ont semblé un point de départ intéressant pour essayer d'obtenir des données sur une relation structure-activité catalytique. En particulier, la substitution de cations de même valence que les cations de base d'un spinelle peut nous fournir des renseignements sur l'activité des différents sites de ce spinelle. Ceci a amené le laboratoire à étudier la famille des catalyseurs spinelles à base de cobalt $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{OCo}_2\text{O}_3$, avec x compris entre 0 et 1, sur une réaction modèle.

La réaction modèle est l'oxydation du méthane :



cette réaction a été choisie pour plusieurs raisons, d'une part les oxy-

des semi-conducteurs sont des catalyseurs d'oxydation bien connus, et d'autre part la réaction fait intervenir des molécules très simples et un petit nombre de produits de réaction faciles à analyser.

Notre travail fait suite aux thèses de P.SPENDER (9) (10) et J.F.BAILLY-LACRESSE (11). Il est essentiellement axé sur une étude cinétique complète de la réaction. Cette étude a été conduite à l'aide d'un nouvel appareillage expérimental, certains de nos résultats pouvaient être comparés aux mesures effectuées par J.F.BAILLY-LACRESSE et prouver le bon fonctionnement de notre nouveau dispositif expérimental.

--oo O oo--

CHAPITRE I

DEFINITIONS

LE MICROREACTEUR

--oo O oo--

I - RAPPELS SUR L'ACTIVITE CATALYTIQUE ET LE MICROREACTEUR DIFFERENTIEL :

1°) L'activité catalytique :

On définit quantitativement l'activité d'un catalyseur comme étant la vitesse d'une réaction au contact d'une masse connue de catalyseur, dans des conditions précises de température et de pression.

On l'exprime en moles par unité de temps et unité de masse de catalyseur et on la note a_s , c'est l'activité spécifique :

$$a_s = \frac{v}{m}$$

v : vitesse de réaction en moles/h.
 m : masse de catalyseur en grammes.

L'activité intrinsèque d'un catalyseur est la vitesse de réaction au contact d'une surface donnée de catalyseur, dans des conditions précises de température et de pression. On la note a_1 :

$$a_1 = \frac{a_s}{S} = \frac{v}{mS}$$

S : aire spécifique du catalyseur
en m^2/g .

On l'exprime en moles par unité de temps et de surface.

2°) Le microréacteur différentiel :

Dans toute mesure d'activité catalytique, il faut s'arranger pour que :

- Le catalyseur agisse de façon identique au début et à la fin du lit catalytique.

- Les phénomènes de diffusion, transfert de matière et transfert de chaleur, sources de gradients de concentration et de température soient négligeables.

Ces conditions sont sensiblement satisfaites en augmentant le débit de réactifs, en déposant le catalyseur en une couche aussi mince que possible et en opérant à grande vitesse spatiale près du lit de catalyseur.

Lorsque le débit de réactifs augmente, la vitesse de réaction croît pour atteindre une valeur limite indépendante du débit. L'écart de composition des gaz entre l'entrée et la sortie du réacteur devient très petit, on dit que la réaction fonctionne en régime différentiel, ou régime de Schwab (12). Dans la plupart des cas, les taux de réaction sont compris entre 0,5 et 2 %.

D'autre part, si nous diminuons la section du réacteur au niveau du lit de catalyse afin de pouvoir opérer à grande vitesse spatiale près de la surface catalytique, nous définissons un microréacteur différentiel.

En déposant le catalyseur en une couche aussi mince que possible on diminue les risques d'un phénomène de diffusion interne dans la masse de catalyseur. En travaillant à débit de réactifs élevé et à grande vitesse spatiale, on rend les phénomènes de diffusion externe négligeables. La vitesse de réaction mesurée, qui est la vitesse initiale de formation des produits de réaction à la pression et à la température de l'expérience caractérise alors parfaitement les processus catalytiques de surface. On voit donc qu'il sera toujours préférable de ramener nos mesures de vitesse à l'unité de surface activée, c'est-à-dire comparer entre elles les activités intrinsèques des catalyseurs.

Le microréacteur différentiel a été mis au point au laboratoire (13-14) et a déjà fait l'objet de nombreuses études (9-11-15-16-17-18). Dans l'étude d'une cinétique de réaction, il présente l'avantage d'éliminer l'effet cinétique instantané des produits de réaction en favorisant la rapidité des échanges de matière et de chaleur entre phase gazeuse et phase solide. Pratiquement cependant il présente deux inconvénients :

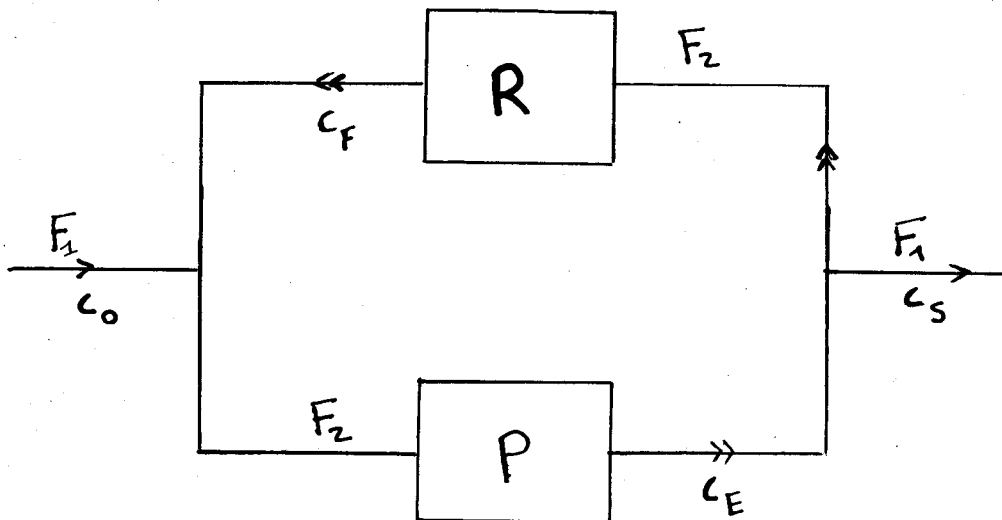
- Les taux de réaction mesurés étant extrêmement faibles, il faut utiliser des moyens de détection très sensibles.

Du point de vue industriel, la mesure de tels taux de réaction ne présente aucun intérêt.

C'est pour corriger ces deux importants défauts qu'un micro-réacteur à circulation a été réalisé au laboratoire.

III - PRINCIPE DU MICROREACTEUR A CIRCULATION :

Le principe est extrêmement simple puisqu'il est basé sur le recyclage des produits de réaction et des réactifs n'ayant pas réagi dans le circuit réactionnel. L'appareillage employé est schématiquement représenté sur la figure ci-dessous :



On pose : F_1 , débit d'injection et débit de sortie des gaz vers l'analyse.
 F_2 , débit de recyclage.

P : Pompe.

R : Réacteur.

C_0 : Concentration initiale des réactifs.

C_S : Concentration des réactifs à la sortie du circuit de recyclage.

C_E : Concentration des réactifs à l'entrée du réacteur.

C_F : Concentration des réactifs à la sortie du réacteur.

Le couplage pompe à recyclage-réacteur n'est pas nouveau. L'utilisation d'un tel système d'étude a été particulièrement recommandé par les auteurs Russes : TEMKIN (19-20) et BORESKOV (21). Néanmoins, son emploi reste assez peu répandu en raison des difficultés de fabrication d'une pompe à recyclage convenable.

L'intérêt essentiel de notre travail a été l'étude du couplage microréacteur différentiel-pompe à circulation. L'originalité de ce montage est de pouvoir conserver certains avantages du microréacteur différentiel seul (en particulier un débit élevé dans le réacteur), tout en augmentant les possibilités d'étude d'une réaction.

On voit en effet que le taux de conversion local τ_p mesuré en comparant la composition des gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur différentiel est faible :

$$\tau_p = \frac{C_E - C_F}{C_E}$$

(C_E composition à l'entrée, C_F à la sortie). Si v est la vitesse de réaction :

$$v = (C_E - C_F)F_2 \quad \text{donc :}$$

$$\tau_p = \frac{v}{F_2 C_E}$$

et on augmente F_2 pour avoir τ_p petit. D'autre part, ce montage ne nécessite pas la mesure de τ_p , les réactifs arrivent dans le circuit de recyclage avec la concentration C_0 et le débit F_1 et en sortant avec la concentration $C_S = C_E$ et le même débit F_1 . On a également :

$v = (C_o - C_s)F_1$. Si τ_g désigne le taux global mesuré en comparant la composition des gaz entre l'entrée et la sortie du circuit de recyclage

$$\tau_g = \frac{C_o - C_s}{C_o}, v = C_o \tau_g F_1 = C_s \tau_p F_2.$$

Il suffit de faire varier F_1 pour obtenir un taux global τ_g quelconque, que l'on mesure.

--oo 0 oo--

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

--oo O oo--

I - DESCRIPTION DU MONTAGE :

Le montage expérimental utilisé pour nos mesures peut se diviser en quatre parties principales (figure I).

1°) Les circuits de purification des gaz, oxygène et méthane. Ce sont également les circuits de mesure des différents débits.

2°) Le microréacteur différentiel.

3°) La pompe à recyclage.

4°) Le système d'analyse des gaz.

1ère Partie - Les circuits de purification et de mesure.

Ces circuits sont destinés à obtenir des gaz parfaitement purs et dépourvus de toute impureté. Il faut notamment débarrasser l'oxygène de gaz carbonique et d'eau, le méthane de gaz carbonique, d'hydrogène, d'oxygène et d'hydrocarbures supérieurs.

Nos trains de purification comportent :

Pour l'oxygène :

- 1 piège à potasse en plaques et 1 piège à ascarité qui retiennent le gaz carbonique.

- 1 piège à anhydride phosphorique et 1 piège à mélange glace carbonique-acétone, qui retiennent les traces d'eau.

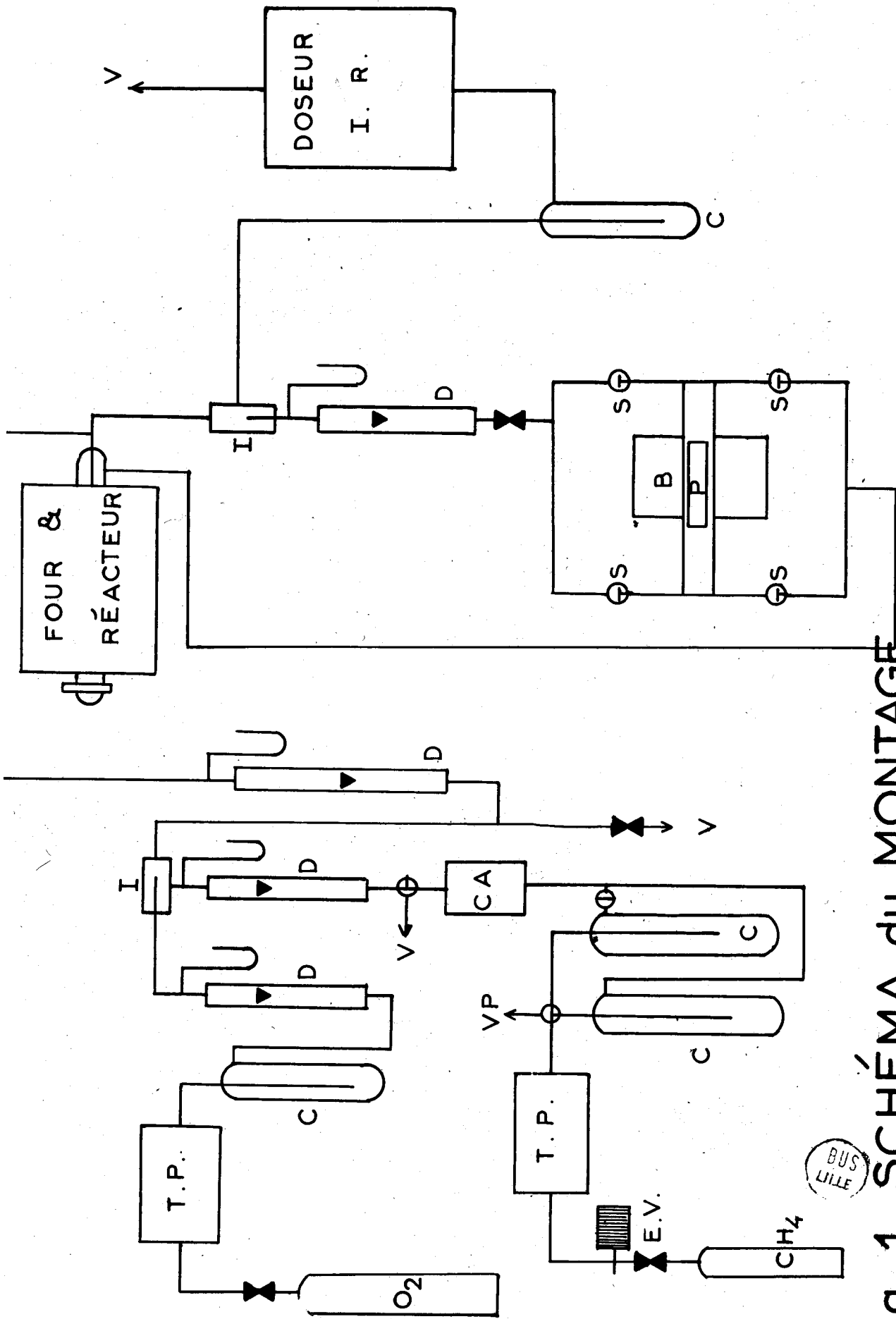


Fig. 1 SCHEMA du MONTAGE

- I.P. Train de purification
- C Piège carbo-glace
- CA Piège charbon actif
- D Débitmètre
- I Injecteur
- V Vers volume rampon
- VP Pompe à vide
- B Bobine
- P Piston
- S Soupapes

BUS
LILLE

Pour le méthane :

- 1 piège à potasse en plaques et 1 piège à ascarite qui retiennent le gaz carbonique.

- 1 purificateur à catalyse "Deoxo" à base de mousse de palladium, qui élimine l'hydrogène et l'oxygène en provoquant la combustion basse température de ces deux gaz.

- 1 piège à mélange glace carbonique-acétone qui élimine l'eau résultant de cette combustion.

- 1 piège à charbon actif refroidi à la température de la glace carbonique et qui retient les traces d'hydrocarbures éthyléniques et des homologues supérieurs du méthane (éthane en particulier). Ce piège est régulièrement régénéré sous vide à 350°C.

Les gaz utilisés proviennent de la Société l'Air liquide, le méthane est de qualité N 30 (99,9 % pureté), l'oxygène de qualité N 45 (99,995% pureté). Leur admission dans les différents circuits s'effectuent par l'intermédiaire de manomètres à double détente. Le réglage de vannes à pointeau disposées sur chaque circuit permet de réaliser des mélanges oxygène-méthane de composition bien définie. Le débit total avant l'entrée dans le réacteur à recyclage peut être modifié par une fuite réglable. Enfin, la mesure des débits gazeux se fait à l'aide de rotamètres de laboratoire (rotamètres RLK, YARD et BRUN) associés à des manomètres à mercure. Des tables permettent l'étalonnage d'un rotamètre pour un gaz donné (ou un mélange de gaz) dans des conditions précises de température et de pression. La précision sur les mesures des débits est de 2 %.

2ème Partie - Le microréacteur différentiel (figure II).

Le microréacteur différentiel utilisé est du type replié ; les gaz entrent et sortent d'un même côté du réacteur. Cette forme permet le préchauffage des gaz entrant par les gaz sortant. Le microréacteur compor-

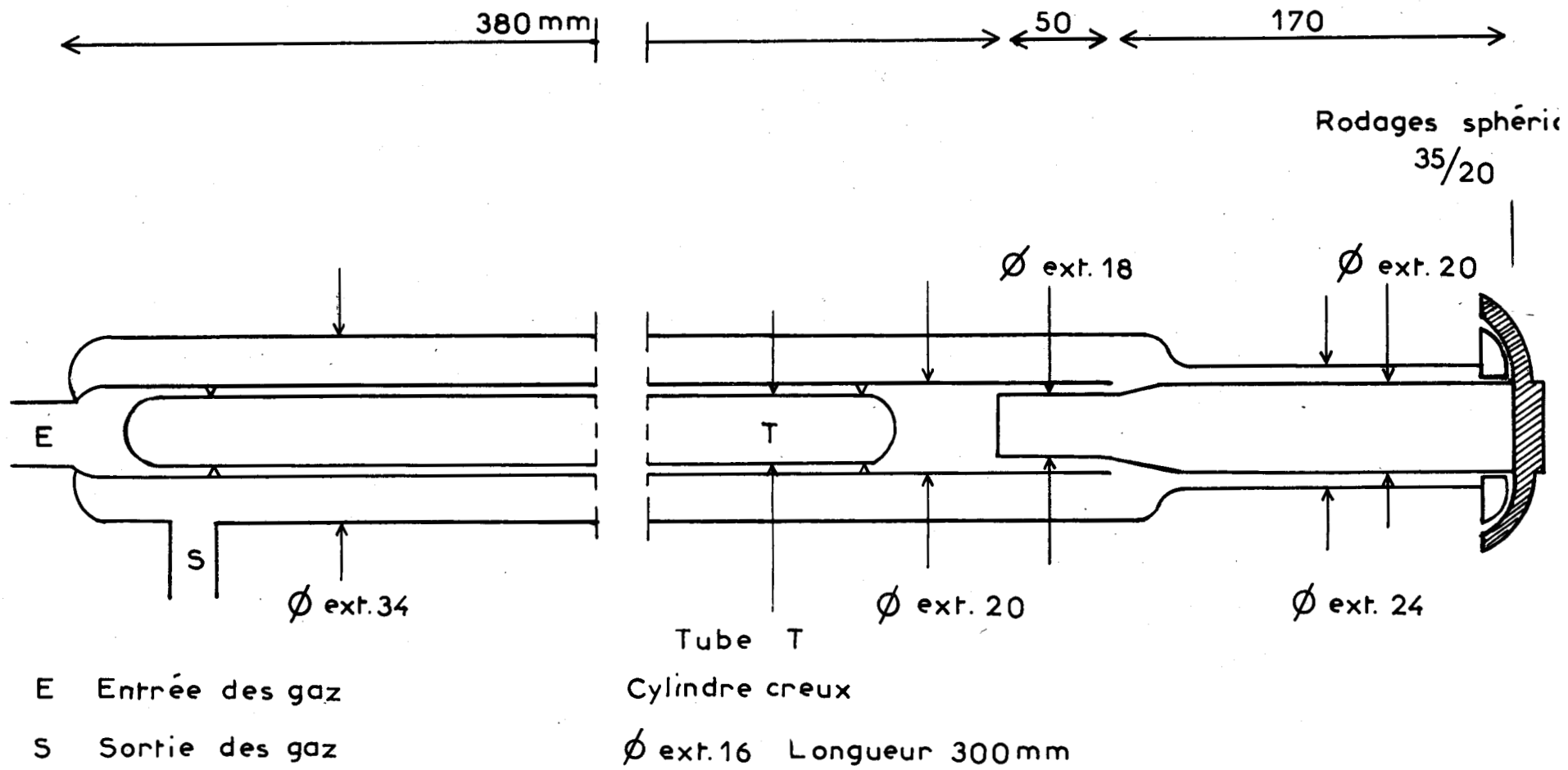


Fig. 2 RÉACTEUR & SONDE



te deux parties :

- Le réacteur proprement dit.
- La sonde, centrée dans l'axe du réacteur.

Le catalyseur est déposé à l'extrémité de la sonde. A l'intérieur de celle-ci se trouve un thermo-couple Chromel-Alumel qui mesure la température du lit catalytique. Une feuille d'or est appliquée contre la paroi de verre de très faible épaisseur, cette feuille enroulée à hauteur du dépôt et sur la même longueur assure une bonne conduction de la chaleur vers la prise de température.

Le tube T est un tube cylindrique creux fermé à ses deux extrémités dont on justifiera la présence plus loin.

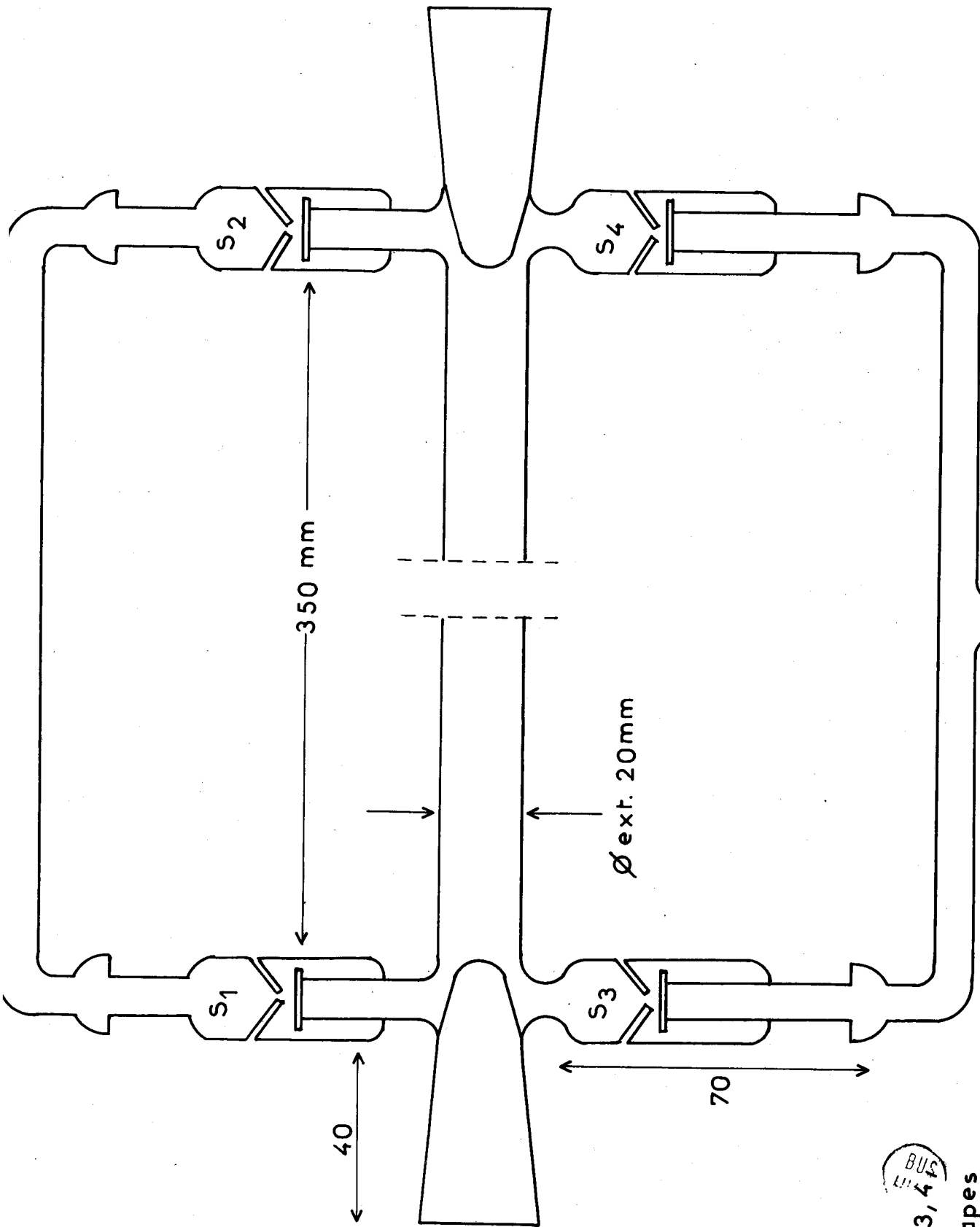
Le réacteur est placé dans un four ouvrant, à trois colliers chauffants alimentés en courant alternatif 220 V. La puissance maximum disponible est de 600 watts. Les deux éléments externes sont continuellement branchés sur le secteur. Le troisième collier est placé à hauteur du lit du catalyseur, il est alimenté par un régulateur électronique de température "Tout" ou "Rien" qui donne une température régulée à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Une fois le réacteur mis en place à l'intérieur du four, il est très facile de retirer la sonde pour effectuer un dépôt de catalyseur grâce à son centrage très précis dans l'axe du réacteur par un rodage sphérique 35/20 et un étranglement de canalisation.

3ème Partie - La pompe à recyclage.

La pompe à recyclage a été mise au point par J.F.BAILLY-LACRESSE.

Les problèmes de fabrication essentiels étaient de construire une pompe à débit élevé et dont les différentes pièces soient surtout chimiquement neutres. Le système retenu a été une pompe alternative à piston à double effet. La circulation des gaz est assurée par la course d'un piston le long d'un tube, le déplacement du piston est d'origine magnétique. L'admission des gaz dans la pompe et leur refoulement vers le



S1, 2, 3, 4
 Soupapes
 BUC

Fig. 3 SCHEMA DE LA POMPE

réacteur s'effectuent par un jeu de quatre soupapes.

La pompe est représentée sur la figure III. A l'exception du piston P, elle est uniquement fabriquée en verre Pyrex. Elle est constituée d'un tube principal de longueur 330 mm, de diamètre extérieur \varnothing ext. 20 mm, de diamètre intérieur \varnothing int. 16mm, ce tube est fermé à ses extrémités par deux rodages coniques 24-29. Quatre soupapes $S_1 S_2 S_3 S_4$ ont été soudées près des rodages. La partie mobile de chaque soupape est constituée par une petite plaque de verre de surface 1 cm^2 environ et de 1 mm d'épaisseur. Le circuit d'admission des gaz est donc la paire de soupapes $S_3 S_4$ et celui de refoulement les soupapes $S_1 S_2$. Le piston P de forme cylindrique est constitué par un alliage choisi pour ses bonnes propriétés magnétiques (Barreau d'anhyser D S - Acieries d'Imphy). Ce barreau a été enfermé dans une gaine de téflon qui l'isole de l'influence des produits chimiques (22). Il a une longueur de 80 mm, deux embouts de téflon le prolongent de part et d'autre de sorte que le piston complet mesure 150mm.

4ème Partie : Le système d'analyse des gaz.

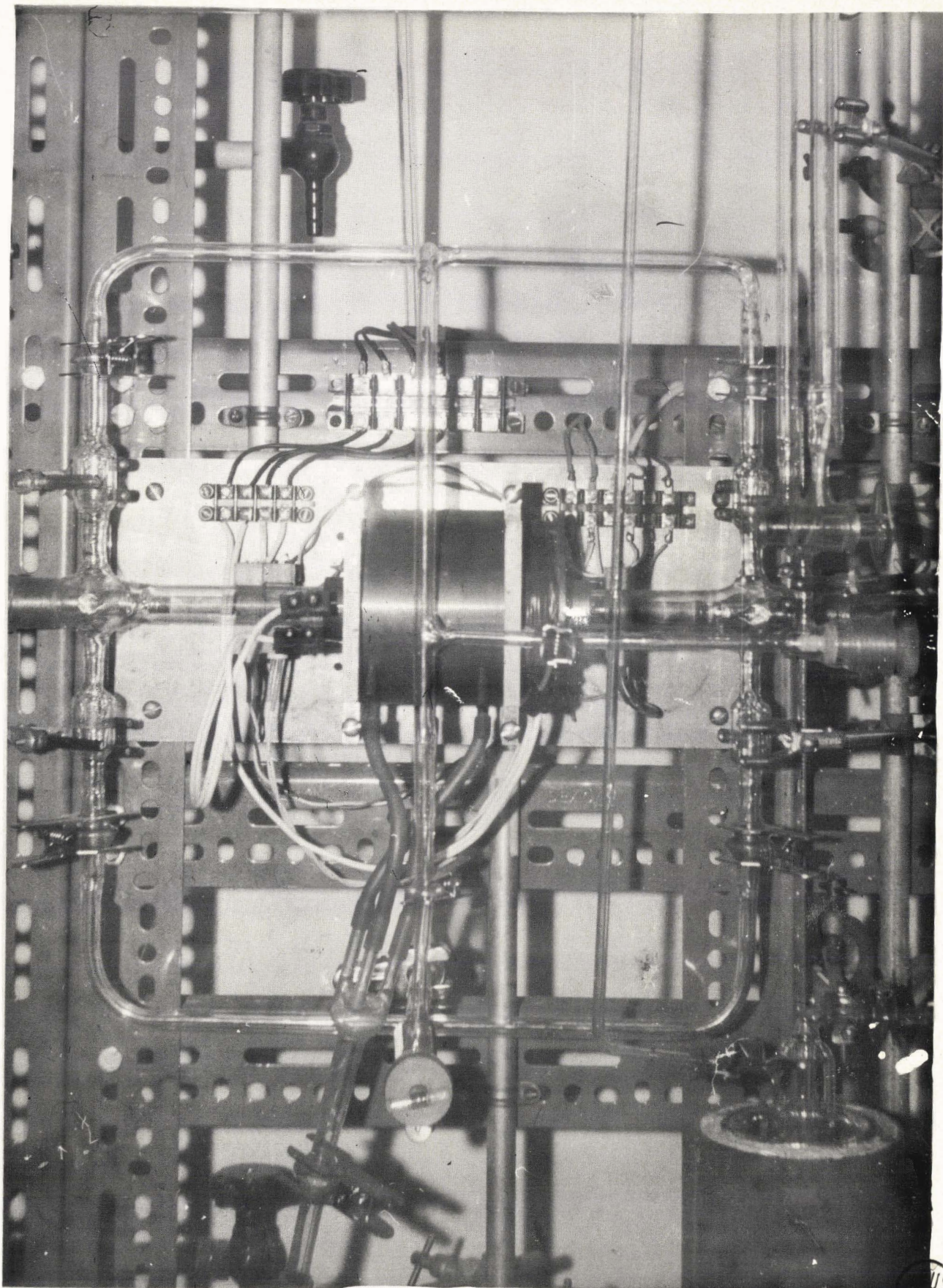
La détection employée est un doseur infra-rouge (Licence O.N.E.R.A.) muni de deux gammes de mesure permettant l'enregistrement en continu de la teneur en CO_2 dans les domaines 0-2 % et 2-5 %.

La vapeur d'eau doit être préalablement piégée par passage dans un piège à carbo-glace.

II - FONCTIONNEMENT DE LA POMPE A RECYCLAGE :

Dans la plupart des pompes alternatives à piston, le déplacement ^{du piston} est produit par l'alimentation successive de deux bobines au moyen d'un multivibrateur à fréquence variable. L'intérêt d'un tel montage est de pouvoir modifier facilement la vitesse de passage du piston.

Nous avons choisi un autre système n'utilisant qu'une seule



US
LILLE

VUE GENERALE DE LA POMPE ET DE LA BOBINE

bobine placée au milieu du tube A. Deux photodiodes C_1 et C_2 sont placées de part et d'autre de la bobine (figure IV). Quand un des faisceaux lumineux est obturé par le passage du piston, un transistor unijonction délivre des impulsions servant au déclenchement d'un thyristor. Le courant du thyristor traverse la bobine qui attire P par magnétisme. En se dirigeant vers le centre de B, le piston ouvre le circuit de la photodiode qui coupe l'alimentation de B. L'énergie cinétique acquise par le piston lui permet de terminer sa course en coupant le flux lumineux de la deuxième photo-diode. La même séquence recommence en sens inverse.

Le montage électrique utilisé implique une bonne corrélation entre puissance électrique fournie à la bobine, masse du piston P et écartement entre les photo-diodes C_1 et C_2 . Pour un écartement donné, si la puissance fournie à la bobine est trop grande et la masse de P trop faible, la course du piston sera trop importante et celui-ci ira butter contre les parties en verre de la pompe. Réciproquement si la puissance fournie est trop faible et la masse de P trop grande, le mouvement sera trop lent.

Plusieurs types de bobines ont été essayés. Finalement nous avons retenu une bobine B compartimentée en trois petites bobines placées en parallèle. Chaque bobine est constituée par 3000 spires de fil de cuivre émaillé (diamètre 40/100). Les bobinages des spires ont été effectués sur une carcasse métallique à 3 gorges. La résistance totale de B est de 20 ohms. La puissance électrique mise en jeu par excitation est de 160 Watts, elle crée une force de rappel convenable pour un piston de 150 grammes. Un refroidissement de la bobine par air comprimé s'est avéré indispensable.

Notons que dans un montage de ce type, la fréquence de passage du piston devant chaque photo-diode est pratiquement imposée par les caractéristiques électriques de la bobine et mécaniques du piston. On peut légèrement la modifier en jouant sur l'écartement des photo-diodes et sur la tension de sortie du thyristor. Dans notre cas, la fréquence est de 5 à 8 coups à la seconde, le débit obtenu peut être au maximum de 200 à

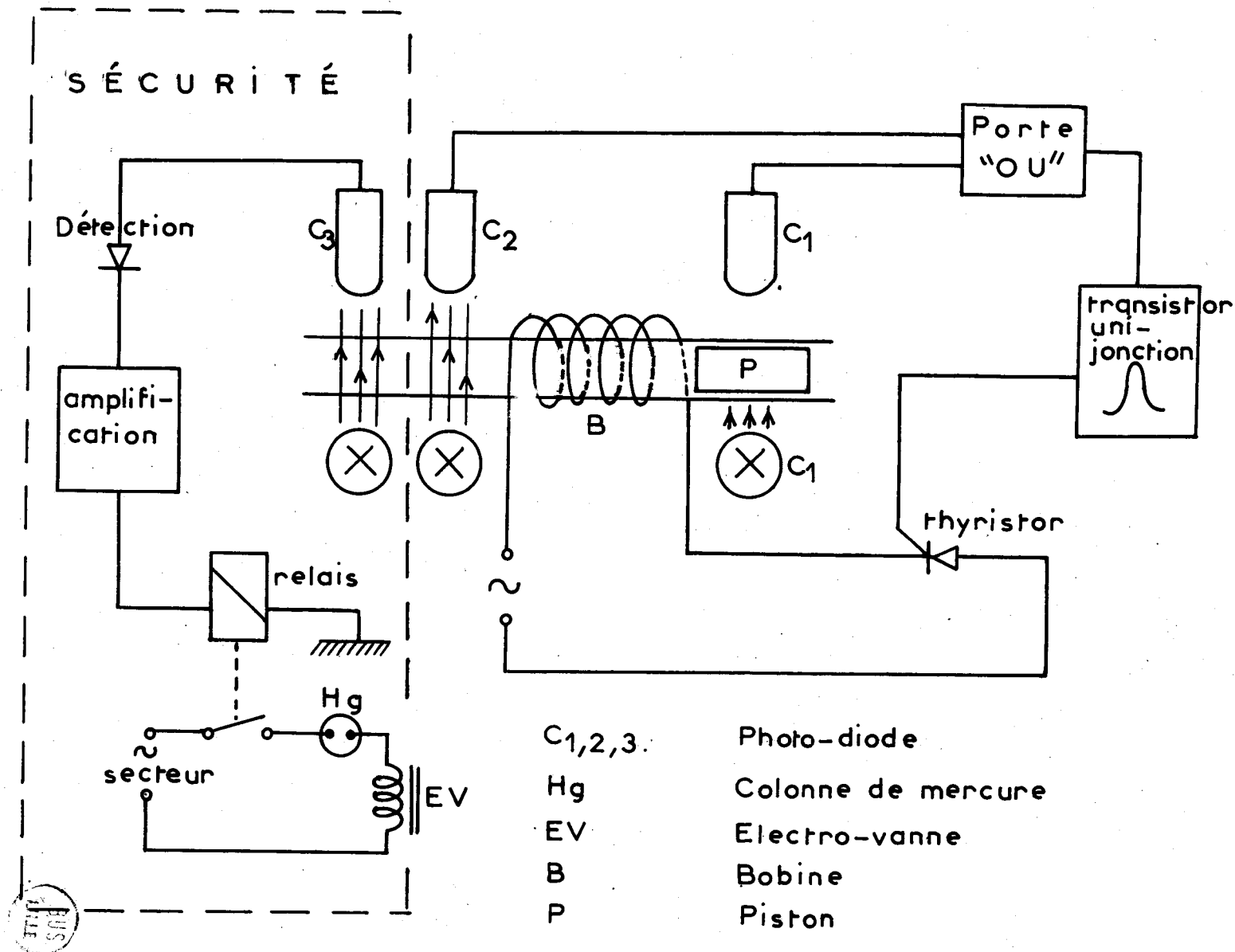


Fig. 4

SCHÉMA ÉLECTRIQUE

400 l/h. On peut le faire varier par un jeu de vannes torion qui recycle une partie des gaz sur elle-même. La lecture du débit est faite au moyen d'un rotamètre de laboratoire associé à un manomètre.

III - DISPOSITIFS DE COMMANDE ET SECURITES :

La mise en route et l'arrêt de la pompe se font automatiquement par l'intermédiaire d'un seul bouton poussoir.

Le chauffage des fours est commandé par deux contacteurs horaires.

L'arrivée de méthane dans le circuit d'oxygène se fait par l'intermédiaire d'une électro-vanne placée juste après le manomètre double détente de la bouteille à méthane. Cette électro-vanne est commandée par un interrupteur bipolaire :

- L'un des circuits est le secteur.

- L'autre circuit est une sécurité qu'il n'est possible de brancher que lorsque la pompe fonctionne. Ce circuit est constitué d'une photodiode annexe disposée sur le trajet du piston. Le passage du piston produit un courant modulé qui est détecté, amplifié et qui maintient un relais excité. Le relais commande l'alimentation de l'électro-vanne. Si la modulation du courant disparaît (arrêt de la pompe) le relais se décolle. Une colonne de mercure placée sur le train de purification du méthane ne ferme le circuit électrique que pour une pression bien déterminée du méthane, une pression supérieure ou inférieure à celle-ci ouvre le circuit et l'électro-vanne s'arrête (figure IV : sécurité).

CHAPITRE III

LES CATALYSEURS

— 00 0 00 —

I - LA STRUCTURE SPINELLE :

Les spinelles sont des oxydes complexes de structure cubique possédant une distribution particulière des ions. La molécule contient quatre atomes d'oxygène et trois cations métalliques. Les anions O^{2-} forment un assemblage cubique faces centrées : chaque anion étant considéré comme une sphère, entre les sphères on trouve deux types de sites :

- Des sites tetraédriques A (chaque site est entouré de 4 atomes d'oxygène).
- Des sites octaédriques B (chaque site est entouré de 6 atomes d'oxygène).

On connaît cinq familles de spinelles. Parmi celles-ci on ne s'intéressera qu'à la famille vérifiant la formule $(Me^{2+})(Me^{3+})_2O_4 \cdot Me^{2+}$ désigne un cation métallique bivalent ($Me^{2+} = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) et Me^{3+} un cation métallique trivalent ($Me^{3+} = Al^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}$). Cette famille constitue un des plus importants groupes de spinelles. Les sites tetraédriques A sont occupés par $1/3$ des ions métalliques, les sites octaédriques B sont occupés par le reste des cations métalliques. Le spinelle est normal si les cations Me^{3+} occupent les emplacements B et les cations Me^{2+} les emplacements A, c'est le cas de $Co_3O_4, Mn_3O_4, ZnCo_2O_4, CoAl_2O_4$. Le spinelle est inverse si les cations Me^{3+} occupent les sites A et la moitié des sites B, les ions Me^{3+} occupent le reste des sites B. C'est le cas de Fe_3O_4 et des ferrites substitués avec $Me^{2+} = Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$. Du point de vue catalytique, la substitution progressive d'une famille de cations par des cations de même valence doit pouvoir fournir des données expérimentales sur une relation structure-activité catalytique.

L'oxyde de cobalt Co_3O_4 est un point de départ intéressant pour une telle étude, d'une part c'est un catalyseur très actif, et d'autre part il possède la structure spinelle la plus simple.

En substituant des cations Zn^{2+} aux cations Co^{2+} on conserve la structure spinelle normale (23), les ions Zn^{2+} remplacent les cations Co^{2+} dans les sites A. Les cations Zn^{2+} et Co^{2+} ont des rayons ioniques très proches, (respectivement 0,70 Å et 0,72 Å), on ne déforme donc pratiquement pas la maille cristalline de Co_3O_4 , par contre on modifie notablement la structure électronique du solide, Zn^{2+} apporte 10 électrons 3d (couche 3d¹⁰ complète) alors que Co^{2+} en apportait 7 (couche 3d⁷ incomplète).

La formule complète d'un spinelle mixte Co-Zn peut s'écrire : $(\text{Co}_{1-x}^{2+} \text{Zn}_x^{2+})_A (\text{Co}_2^{3+})_B \text{O}_4^{2-}$ avec x degré de substitution en Zn, Co^{2+} et Zn^{2+} en position tétraédrique (A) et Co^{3+} en position octaédrique (B).

Nous avons continué les travaux de J.F. BAILLY-LACRESSE sur ces catalyseurs qui avaient été préparés par J. HARDY (24) et M. GUILBERT (25).

II - PREPARATION ET DOSAGE DES CATALYSEURS :

A. Préparation de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 .

On mélange une solution de carbonate d'ammonium et une solution de nitrate de cobalt. Le carbonate basique de cobalt qui précipite est filtré, lavé, essoré et séché. On le décompose ensuite à 250°C pendant 4h puis le catalyseur est recuit à 400°C pendant 6h, sous courant d'oxygène. On le fritte ensuite à 450°C. Le seul oxyde stable que l'on puisse obtenir est Co_3O_4 . Le diagramme DEBYE et SHERRER confirme l'existence d'une phase spinelle, mais ne permet pas de prouver l'homogénéité du catalyseur.

B. Préparation des oxydes mixtes de cobalt et de zinc.

On réalise la co-précipitation de carbonates de cobalt et de zinc en mélangeant des solutions de nitrates de cobalt et de zinc avec une solution de carbonate d'ammonium. Le produit obtenu est filtré, lavé, séché et décomposé à 400°C pendant 6h sous courant d'oxygène. On le recuit en-

suite à 450°C pendant 4h sous oxygène.

Les clichés de rayon X ne comportent que les raies de l'oxyde Co_3O_4 et du cobaltite de zinc ZnCo_2O_4 .

Dans les deux cas, les poudres préparées sont constituées de grains très réguliers de quelques centièmes de micron de diamètre, la détermination des aires spécifiques des catalyseurs a été effectuée par la méthode B.E.T. gravimétrique (adsorption d'Argon à -193°C). Les aires mesurées sont généralement comprises entre 20 et 45 m^2/g .

C. Dosages.

Le cobalt a été dosé par colorimétrie au moyen de thyocyanate d'ammonium (26). Les catalyseurs sont dissous dans l'acide sulfurique. Les ions Co^{3+} sont réduits et passent au degré d'oxydation +2. L'ion CNS^- ajouté forme un complexe coloré bleu intense avec les ions Co^{2+} si le solvant employé est l'acétone. La colorimétrie s'effectue à 6.250 Å au moyen d'un spectrophotomètre JOBIN-YVON à sensibilités multiples.

Le zinc est dosé par titrimétrie à l'E.D.T.A. (27). Les ions Co^{2+} et Zn^{2+} sont complexés par l'ion CN^- . On ajoute ensuite de l'aldéhyde formique qui détruit le complexe formé avec les ions Zn^{2+} . On dose alors Zn^{2+} par l'E.D.T.A. en présence de noir Eriochrome T, dans les conditions de pH appropriées.

La précision des dosages est de l'ordre de 1 à 2 %.

Sur le tableau I nous avons indiqué la liste des catalyseurs étudiés.

TABLEAU I

Série des Catalyseurs $\text{Co}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ $0 < x < 1$	
CATALYSEURS	x
230	0
287	0,215
303	0,30
330	0,36
324	0,37
306	0,46
283	0,795
293	0,96

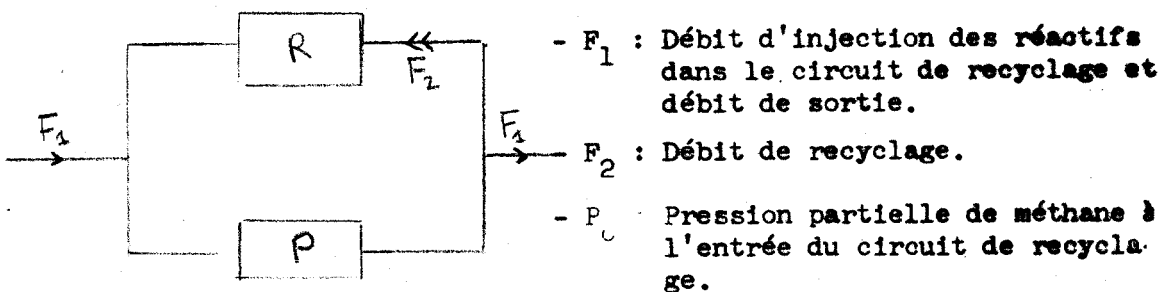


CALCUL DU MONTAGE

--OO O OO--

I - MISE EN EQUATION :

Reprenons le schéma du Chapitre I. On définit :



- P : Pression partielle de méthane à la sortie de ce circuit.

- τ_g : Taux de transformation global.

$$\tau_g = \frac{P_0 - P}{P_0}$$

- τ_p : Taux de transformation partiel dans le réacteur.

- R_1 : Pourcentage de CO_2 mesuré à l'analyseur.

- R_2 : Pourcentage de CO_2 produit par passe.

- v_p , v_g et v_0 : Vitesses partielle, globale et initiale de réaction.

Si P est la pression de méthane à la sortie du circuit de recyclage, c'est également la pression à l'entrée du réacteur. On a les relations immédiates :

$$\tau_g = \frac{R_1}{P_0}$$

$$\tau_p = \frac{R_2}{P}$$

$$v_g = F_1 R_1 \qquad v_p = F_2 R_2$$

$$v_g = F_1 P_0 \tau_g \qquad v_p = F_2 P \tau_p$$

On admet un ordre 1 pour le méthane (cf références 9 et 11). La pression d'oxygène est toujours en gros excès et on suppose que les produits de réaction n'influent pas sur la cinétique de réaction.

Initialement le circuit de recyclage est balayé par un courant de réactifs dans des proportions connues. Lorsque la réaction débute, le circuit de volume V se remplit de gaz carbonique et de vapeur d'eau à une vitesse v_g satisfaisante à l'équation.

$$v_g = F_1 R_1 + V \frac{dR_1}{dt}$$

Le terme $V \frac{dR_1}{dt}$ tient compte de l'accumulation des produits dans le circuit de recyclage. Lorsqu'un régime stationnaire est établi $\frac{dR_1}{dt} = 0$ et on vérifie $v_g = F_1 R_1$.

La vitesse globale (définie pour une pression d'équilibre P) et initiale (définie pour la pression P_0) sont dans le rapport des pressions de méthane.

$$\frac{v_o}{v_g} = \frac{P}{P_0}$$

$$v_g = v_o \frac{P}{P_0} = v_o (1 - \tau_g)$$

D'autre part, $R_1 = \tau_g P_0$ donc $dR_1 = P_0 d\tau_g$ et l'équation précédente s'écrira :

$$V P_0 \frac{d\tau_g}{dt} + F_1 P_0 \tau_g = v_o (1 - \tau_g)$$

$$V \frac{d\tau_g}{dt} + \tau_g (F_1 + \frac{v_o}{P_0}) = \frac{v_o}{P_0}$$

La solution de cette équation différentielle du 1er ordre s'écrit :

$$\tau_g = \tau_o (1 - e^{-\frac{t}{C}}) \quad \text{avec} \quad C = \frac{V}{F_1 + \frac{v_o}{P_o}}$$

τ_o est le taux global de réaction lorsque le régime stationnaire est établi. C est la constante de temps du montage. Plus C est petit et plus le volume V se charge rapidement en produits de réaction jusqu'à ce que ceux-ci atteignent leur composition d'équilibre. C mesure l'inertie de notre circuit réactionnel. On peut calculer son expression en fonction de τ_o .
Ecrivons qu'à l'équilibre :

$$v_g = v_o (1 - \tau_o) = F_1 \tau_o P_o$$

$$\tau_o = \frac{v_o}{v_o + F_1 P_o} = \frac{\frac{v_o}{P_o}}{\frac{v_o}{P_o} + F_1} = \frac{v_o C}{P_o V}$$

$$C = \frac{V P_o \tau_o}{v_o}$$

C croît avec le volume V, la pression P_o et le taux global à l'équilibre, il diminue avec la vitesse initiale v_o .

Par conséquent, pour obtenir un τ_o le plus élevé possible, on aura intérêt à avoir un volume réactionnel petit et une vitesse initiale de réaction grande pour une pression P_o petite.

II - CONSEQUENCES PRATIQUES :

Il s'agit de trouver des ordres de grandeur pour C et F_1 .

Ecrivons qu'à l'équilibre $v_p = v_g$ soit :

$$F_2 R_2 = F_1 R_1 \qquad F_1 \tau_o P_o = F_2 \tau_p P$$

$$\tau_p = \frac{F_1}{F_2} \cdot \tau_o \frac{P_o}{P} = \frac{F_1}{F_2} \frac{\tau_o}{1 - \tau_o}$$

Pour que le réacteur fonctionne en régime différentiel, il faut $\tau_p \neq 1$ %. D'autre part, nous voulons mesurer des taux globaux au moins supérieurs à 10 % : $\tau_o \geq 10$ %.

$$\text{Pour } \tau_p \neq 1 \% \quad \frac{F_1}{F_2} \frac{\tau_o}{1 - \tau_o} \neq 1 \%$$

$$\text{Si } \tau_o = 10 \% \quad \frac{\tau_o}{1 - \tau_o} \neq \frac{1}{10}$$

$$\text{d'où } \frac{F_1}{F_2} \neq \frac{1}{10}$$

$$\text{Si } \tau_o = 90 \% \quad \frac{\tau_o}{1 - \tau_o} \neq 10$$

$$\text{et } \frac{F_1}{F_2} \neq \frac{1}{1000}$$

Le calcul montre en particulier qu'il faut F_1 le plus petit possible pour avoir τ_o le plus grand possible. On retrouve ce résultat en écrivant que :

$$\tau_o = \frac{1}{1 + F_1 \frac{P_o}{v_o}}$$

Pour $\frac{P_o}{v_o}$ fixé τ_o croît quand F_1 décroît, à la limite $\tau_o = 1$ pour $F_1 = 0$.

Pour avoir un ordre de grandeur de C et de F_1 , nous nous sommes placés dans un cas moyen, avec $\tau_o = 0,50$ et $\tau_p \neq 1$ %. Ceci entraîne $\frac{F_1}{F_2} \neq \frac{1}{200}$. Pour un débit de recyclage de 200 l/h par exemple, il faudra injecter à la vitesse de 2 l/h.

Le volume V du circuit de recyclage a été réduit le plus possible.
 V mesure 500 cm³ ainsi répartis :

- Pompe et soupapes 150cc.
- Réacteur 250cc.
- Canalisations 100cc.

Le volume du réacteur, en particulier, a pu être diminué par introduction d'un tube cylindrique creux fermé à ses deux extrémités et placé juste avant la sonde sur le passage des gaz.

Donc, avec $V = 500\text{cc}$ $F_1 = 2 \text{ l/h}$ et $\tau_o = 0,5$, on aura :

$$0,5 \neq \frac{1}{1 + 2 \frac{P_o}{v_o}}$$

$$\frac{v_o}{P_o} \neq 2 \quad \text{et} \quad C = \frac{V}{F_1 + \frac{P_o}{v_o}} \neq 6 \text{ minutes.}$$

Cet ordre de grandeur de C est raisonnable et il est facile de modifier F_1 pour l'obtenir approximativement. Il est plus délicat de modifier $\frac{v_o}{P_o}$. Pour une température donnée, $\frac{v_o}{P_o}$ dépend de la masse du catalyseur déposé. Pour $\frac{v_o}{P_o} = 2$ et si l'on prend $P_o = 4.10^{-2} \text{ atm}$, il vient $v_o = 80.10^{-3} \text{ l CO}_2/\text{h}$, compte tenu de ce que nous connaissons déjà sur la vitesse initiale de la réaction d'oxydation du méthane catalysée par Co_3O_4 , une telle vitesse initiale ne sera obtenue qu'avec des masses de catalyseurs supérieures à 5 mg. Pratiquement, ceci est possible à condition toutefois que l'on puisse déposer cette masse en une couche monogranulaire. Nous avons donc utilisé une sonde dont la surface utile de dépôt est de 14 cm^2 soit 2,5 fois plus que pour les sondes habituellement utilisées.

CHAPITRE V

CONDITIONS OPERATOIRES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES DE FONCTIONNEMENT

--oo O oo--

I - CONDITIONS OPERATOIRES :

Le calcul du montage montre la difficulté d'obtenir des conditions opératoires permettant une mesure simple et rapide dans un domaine de taux de réaction globaux valable. Nous avons effectué plusieurs essais qui ont défini les limites de toute une gamme de données expérimentales :

- Le débit d'injection F_1 est assez faible et compris entre 1 et 4 l/h.
- Le débit de recyclage F_2 est élevé. On pourra cependant le faire varier à partir de 60 l/h.
- La masse de catalyseur employé variera de 4 à 10 mg pour des catalyseurs d'aire spécifique comprises entre 20 et 40 m²/g.
- La quantité initiale de méthane injecté dans l'oxygène ne dépassera pas 4 %, limite imposée par l'entrée dans le domaine d'explosion du mélange méthane-oxygène à pression et température ordinaires.

On voit que les calculs que nous avons effectués nous donnaient bien des valeurs cohérentes que l'expérience a parfaitement justifiées. Avec ces valeurs, la durée moyenne d'une mesure était comprise entre 15 et 30 minutes, résultat qui était également prévisible par le calcul.

En effet, admettons que l'équilibre de réaction d'une mesure est atteint quand le taux τ_o est aux $\frac{95}{100}$ de sa valeur finale, proposi-

tion tout à fait acceptable compte tenu des erreurs expérimentales.

$$\text{On aura : } \frac{95}{100} \tau_0 = \tau_0 (1 - e^{-\frac{t}{C}})$$

$$\frac{t}{C} = \text{Log } 20 \quad \begin{array}{l} t \neq 3 C \\ t \neq 18 \text{ minutes} \end{array}$$

II - CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT :

A. DEPOT DU CATALYSEUR SUR LA SONDE.

Une prise d'essai du catalyseur est finement broyée dans un mortier d'agate pendant 20 à 30 minutes. On pulvérise ensuite la suspension du catalyseur dans l'isopropanol sur la sonde. Celle-ci est animée d'un lent mouvement de rotation autour de son axe et est placée devant un système de chauffage infra-rouge. L'isopropanol s'évapore tandis que le catalyseur forme un dépôt net et uniforme. On ajuste la longueur du dépôt sur la sonde à 4,5 cm environ. La masse de catalyseur déposé est déterminée après chaque manipulation.

B. CONDUITE DES MESURES.

1°) Mise en route :

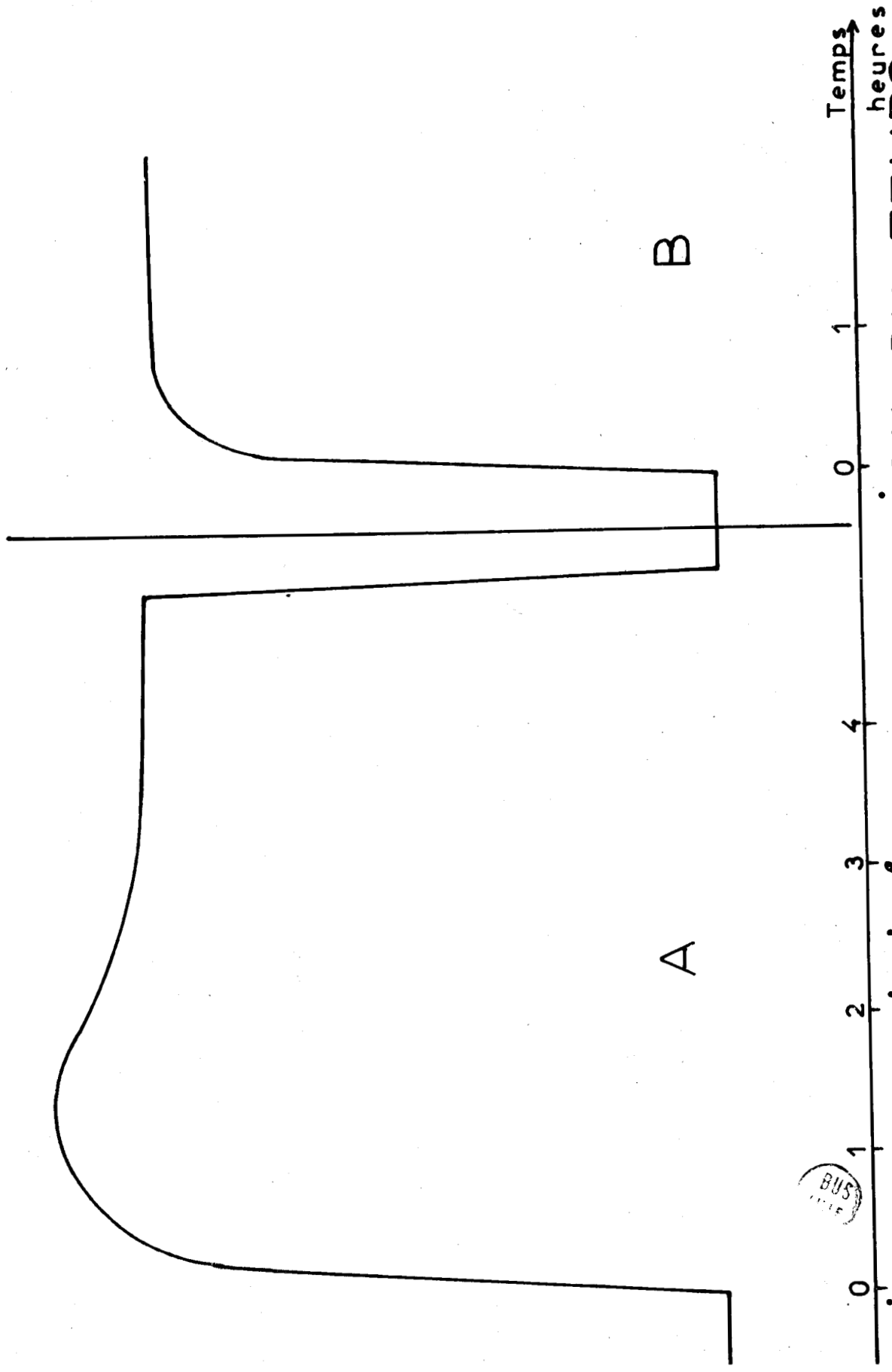
La mise en route s'effectue toujours de la même façon. Le four est porté à la température voulue en 3 heures environ, tout le circuit réactionnel étant balayé par un courant d'oxygène.

Quand la température d'équilibre est atteinte, on déclenche la marche de la pompe qui commande l'injection de méthane dans le circuit à oxygène.

2°) Essais à blanc :

Des essais à blanc, effectués sans catalyseur ont préalablement montré qu'aucune réaction homogène n'était décelable.

% CO₂



B

A



FIG. 5 ACTIVITÉ EN FONCTION DU TEMPS

3°) Variation de l'activité avec le temps :

A toute température où la vitesse de réaction est détectable, la courbe activité en fonction du temps a la forme A, figure V. L'activité passe par un maximum puis le catalyseur se désactive quelques heures (trois à 4 heures) avant de se stabiliser définitivement. Si on coupe l'arrivée de méthane puis que l'on réinjecte celui-ci, la courbe prend alors la forme B, figure V. Cette courbe de mise en régime doit suivre la loi $\tau_g = \tau_0 (1 - e^{-\frac{t}{\tau}})$ que nous avons démontré, si les produits de réaction n'ont aucune influence. Il est facile de vérifier, soit directement en traçant $\tau_g = f(t)$, soit indirectement en traçant :

$$\text{Log} \left(1 - \frac{\tau_g}{\tau_0} \right) = f(t)$$

qui est une droite. La figure VI donne deux exemples. La bonne vérification de la loi n'est cependant pas une preuve suffisante de l'inertie chimique de CO_2 et H_2O .

Une fois la zone de stabilité atteinte, nous procédons aux diverses mesures indispensables : énergies d'activation, ordres de réaction, activité catalytique. Notons que la stabilité de nos catalyseurs est extrêmement grande. Il n'est pas rare qu'un catalyseur soit étudié plusieurs jours de suite sans que nous ne constatons aucune désactivation.

4°) Vérification du régime de SCHWAB :

Pour une température donnée et des pressions initiales précises d'oxygène et de méthane, on peut vérifier de façon très simple si nous opérons dans les conditions de régime de SCHWAB Il suffit, pour cela, de faire varier le débit de recyclage F_2 , la vitesse partielle de réaction doit rester constante $v_p = F_2 R_2$. Comme à l'équilibre $v_p = v_g = F_1 R_1$, l'activité finale enregistrée ne varie pas. Cette vérification est immédiate et a été faite pour chaque catalyseur dès que celui-ci fonctionnait dans la zone stabilisée.

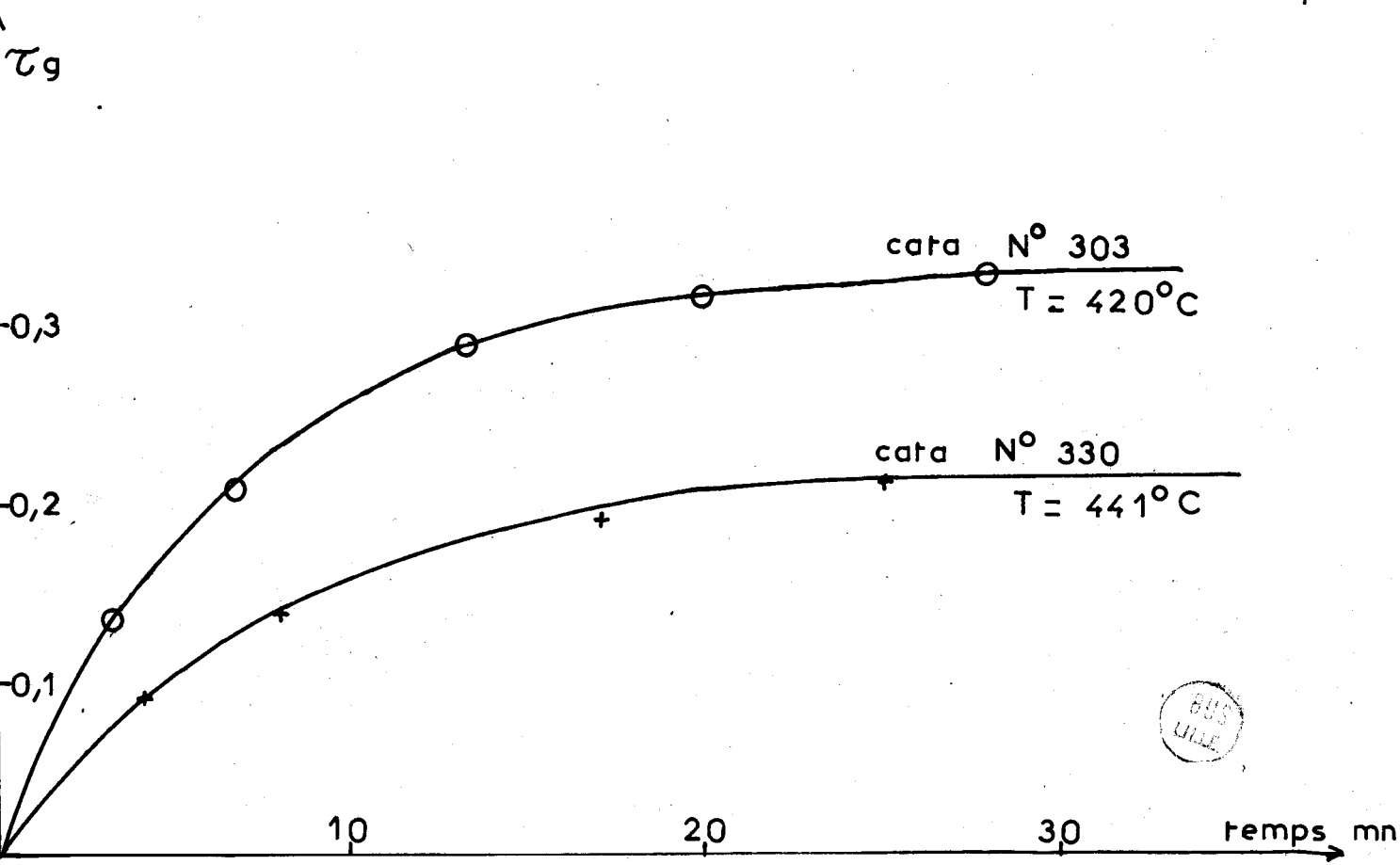
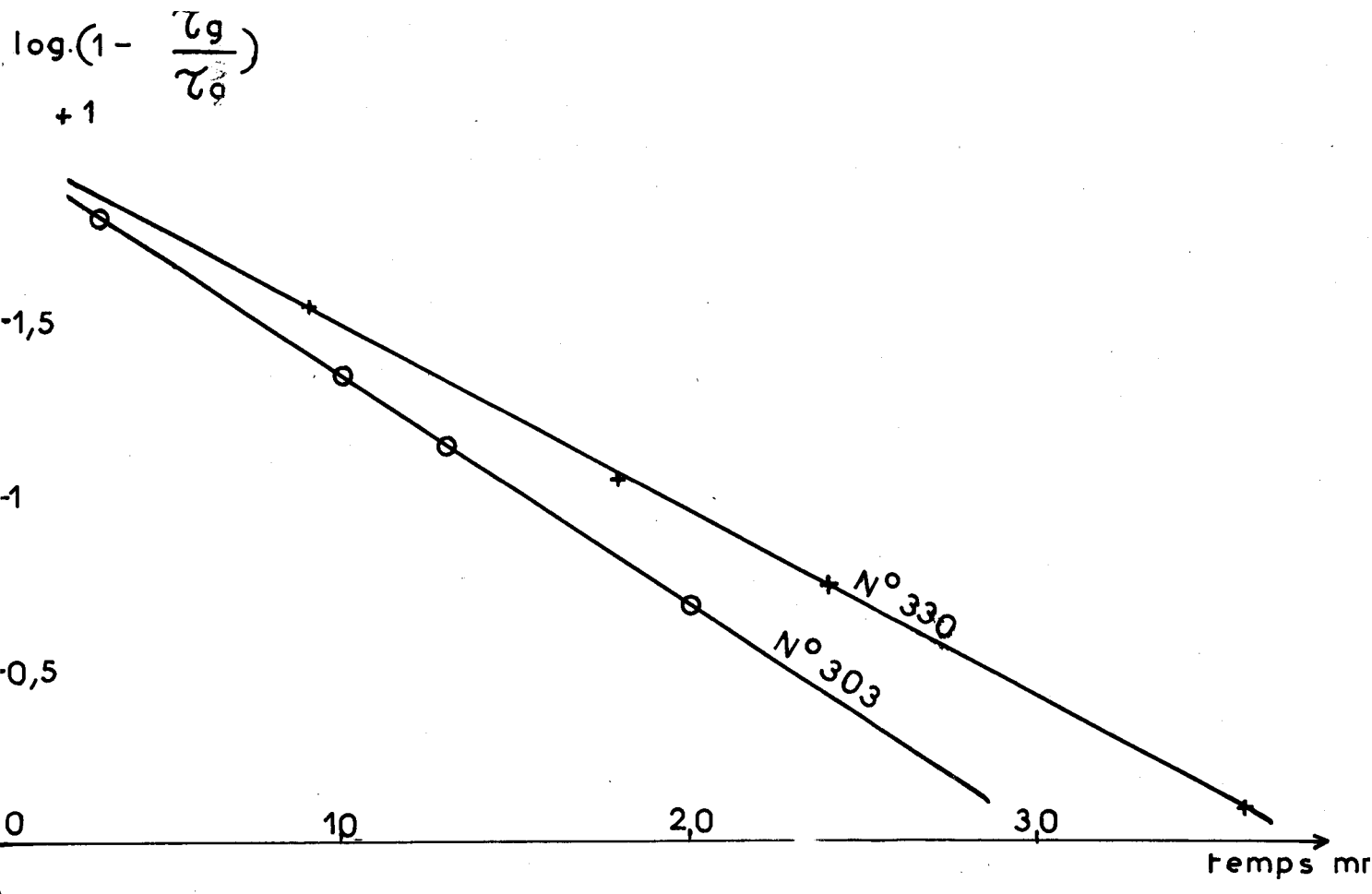


Fig. 6 COURBES de MISE EN RÉGIME



5°) Détermination de la masse de dépôt catalytique :

Après chaque manipulation le dépôt catalytique est gratté de la sonde et on détermine sa masse par une méthode colorimétrique. L'ion Co^{3+} est réduit à l'état de Co^{2+} par l'acide sulfurique et on dose Co^{2+} par le thyocyanate d'ammonium, solvant acétone, à 625 m μ . La précision est de 2 %.

--oo 0 oo--

C H A P I T R E VI

R E S U L T A T S

--oo O oo--

I - INTRODUCTION :

Nous avons effectué l'étude cinétique complète des spinelles mixtes Co-Zn. Pour chaque catalyseur on a déterminé :

- 1°) L'ordre par rapport aux réactifs.
- 2°) L'ordre par rapport aux produits de réaction CO_2 et H_2O .
- 3°) L'énergie d'activation de la réaction.
- 4°) L'activité intrinsèque du catalyseur.

Toutes nos mesures ont été conduites entre 350°C et 480°C domaine de température limité inférieurement par la sensibilité de la détection et supérieurement par l'entrée dans le régime diffusionnel.

II - MESURES D'ORDRE DE REACTION :

Ainsi que LETORT (28), nous distinguons l'ordre en fonction des concentrations initiales, ou ordre vrai ; et l'ordre en fonction du temps. Pour une même réaction, ces deux ordres ne sont pas nécessairement égaux. Ainsi, si un produit de réaction interfère, lors de sa formation, sur une cinétique de réaction, on peut prévoir que les ordres par rapport aux concentrations initiales (pression de produits nulle) et les ordres en fonction du temps, par rapport aux réactifs seront différents.

Le montage du réacteur à circulation nous donne les ordres en fonction du temps, alors qu'un montage comportant un microréacteur seul donnera les ordres vrais. Nous avons effectué les deux types de mesure.

1°) Ordre par rapport aux réactifs :

Si CO_2 et H_2O n'ont aucune influence, on doit vérifier que les ordres vrais et les ordres en fonction du temps sont égaux.

La mesure des ordres vrais a été effectuée sur le montage de J.F.BAILLY-LACRESSE, montage avec microréacteur seul.

a) Ordre vrai :

Pour l'ordre par rapport à l'oxygène on fait varier la pression partielle d'oxygène en diluant de l'azote dans des proportions connues. La pression de méthane était maintenue constante. Nous avons ainsi réalisé des pressions d'oxygène variant de 0,05 atm. à 1 atm.

Pour l'ordre par rapport au méthane on a gardé P_{O_2} constant et en gros excès et on a fait varier la pression de méthane dans l'intervalle 0,01 - 0,05 atm.

Dans les deux cas l'ordre était bien défini à toute température et à toute pression.

On a vérifié que la vitesse de réaction était proportionnelle à (P_{O}) et à $(P_{\text{O}}^0)^{1/n}$ avec n voisin de 6, quelles que soient la température et la pression. Le tableau II donne nos résultats pour toute la série des spinelles mixtes à 441°C.

Catalyseurs		Ordre vrai par rapport aux réactifs à 441°C	
$\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}^0\text{Co}_2\text{O}_3$			
n° Cata.	x	Ordre/ CH_4	Ordre/ O_2
230	0	1	0,14
287	0,215	1	0,105
303	0,30	1	0,16
330	0,36	1,07	0,16
324	0,37	1	0,16
306	0,46	1	0,15
283	0,795	1	0,16
293	0,96	1	0,18

* Remarque :

On s'est aperçu que les mesures d'ordre vrai par rapport à O_2 peuvent être complètement modifiées par la présence d'impuretés venant du circuit de dilution de l'azote. Ceci a nécessité l'adjonction d'un piège à charbon actif sur ce circuit.

Les impuretés ont un effet d'empoisonnement très net sur la cinétique de réaction. Leur adsorption sur le catalyseur empêche l'adsorption de l'oxygène et on vérifie que la vitesse de réaction suit la loi cinétique $v = K P_{O_2} (P_{O_2})^{1/6+m}$ loi valable à toute température et à toute pression. Si on pose $n = \frac{1}{6} + m$ on constate que n varie avec la température et le catalyseur employé. n augmente quand la température augmente et quand le degré de substitution en Zn croît. Nous avons pu déterminer que les valeurs de n d'un même catalyseur suivaient la relation $\log(1,5 - n) = \frac{a}{T} - b$, loi qu'il est facile de vérifier en traçant $\log(1,5 - n)$ en fonction de $1/T^\circ K$. Cette loi permet la comparaison des valeurs de n pour notre série de catalyseurs.

Il apparaît que n croît lentement pour $x < 0,37$ et qu'il augmente ensuite très rapidement pour $x > 0,37$, c'est-à-dire pour les catalyseurs les plus riches en Zn. Ce résultat laisse supposer un comportement catalytique différent de ces catalyseurs pour certaines impuretés. Il sera peut être possible d'obtenir des renseignements sur un changement de mécanisme entre $x < 0,37$ et $x > 0,37$.

b) Ordre en fonction du temps :

Les mesures ont été effectuées sur le montage du réacteur à circulation.

Pour la mesure de l'ordre par rapport au méthane, on garde la pression d'oxygène constante et O_2 toujours en gros excès. On fait varier la pression de méthane et lorsque le régime stationnaire est atteint, nous mesurons la vitesse $v_p = v_g = F_1 R_1$ qui nous donne $\tau_o = \frac{R_1}{P_o}$ et finalement on connaît la quantité de méthane P circulant dans le réacteur :

$$P = P_o (1 - \tau_o).$$

Même type de mesure pour l'ordre par rapport à O₂, on fait varier la pression d'oxygène et on garde P constante.

Nous avons vérifié que l'ordre restait défini à toute température et à toute pression et que la vitesse de réaction suivait les mêmes lois cinétiques que pour l'ordre vrai :

$$v_g = K P_{O_2}^{1/n} P$$

quelle que soit la pression partielle de produits de réaction. Cette loi a été vérifiée avec des pressions de CO₂ variant de 1,5 à 10 torrs et des pressions d'eau variant de 3 à 20 torrs.

Le tableau III donne les mesures d'ordre en fonction du temps, effectuées à 441°C. La figure VII illustre bien l'égalité des deux ordres dans le cas du méthane, pour le catalyseur n° 330.

Catalyseurs		Ordre en fonction du temps par rapport aux réactifs à 441°C	
Zn _x Co _{3-x} O ₄			
N° du Catalyseur		Ordre/CH ₄	Ordre/O ₂
230		0,97	0,17
287		1	
303		1	
330		1,02	0,16
306		1	
283		1	
293		0,96	0,16

Nous vérifions donc que les deux ordres, ordre vrai et ordre en fonction du temps, sont égaux. CO₂ et H₂O ne doivent pas figurer dans la loi cinétique. Cependant, nous avons voulu nous en assurer en étudiant directement leur effet cinétique sur la réaction.

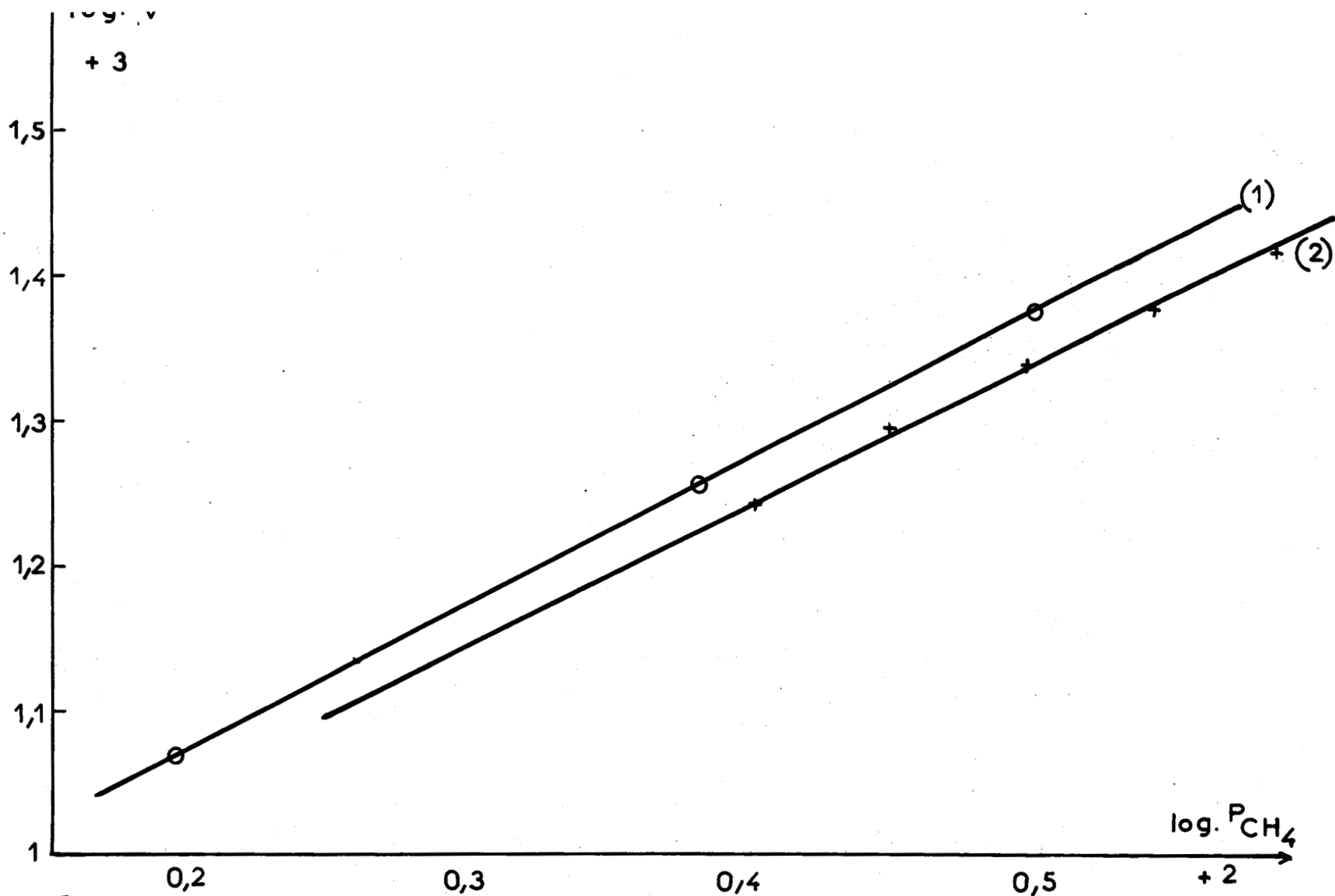


FIG. 7

ORDRE / CH_4
 $T = 440^\circ C$

Catalyseur n° 330

- (1) Ordre en fonction du temps
 (2) Ordre vrai

$n = 1$

2°) Etude de l'influence de CO₂ et H₂O :

L'étude de l'influence des produits de réaction est très simple dans le cas du montage avec réacteur à circulation car on peut suivre l'évolution de l'activité catalytique au fur et à mesure de leur formation. Si, pour un débit d'injection F_1 et une pression initiale de méthane P_0 , le taux global est τ_0 , les pressions partielles d'eau et de gaz carbonique s'écrivent respectivement $P_{H_2O} = 2 \tau_0 P_0$ et $P_{CO_2} = \tau_0 P_0$.

En faisant varier F_1 , on modifie τ_0 , donc également P_{H_2O} , P_{CO_2} mais aussi $P = P_0 (1 - \tau_0)$. A une température donnée, si les produits de réaction n'ont aucune influence et si l'ordre par rapport au méthane est égal à 1, ce que nous venons de montrer, la vitesse initiale de réaction :

$$v_0 = \frac{v_g}{1 - \tau_0}$$

doit rester constante quand F_1 varie. On peut vérifier ce résultat par le calcul en calculant :

$$v_0 = \frac{F_1 R_1}{1 - \tau_0} = \frac{F_1 \tau_0 P_0}{1 - \tau_0}$$

ou graphiquement, en transformant l'expression précédente sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_0} = 1 + F_1 \left(\frac{P_0}{v_0} \right)$$

et en traçant $\frac{1}{\tau_0}$ en fonction de F_1 ; on doit obtenir une droite passant par le point de coordonnées :

$$\left(\begin{array}{l} \frac{1}{\tau_0} = 1 \\ F_1 = 0 \end{array} \right)$$

Pour différentes températures de travail d'un catalyseur, on doit obtenir un faisceau de droites passant toutes par ce point.

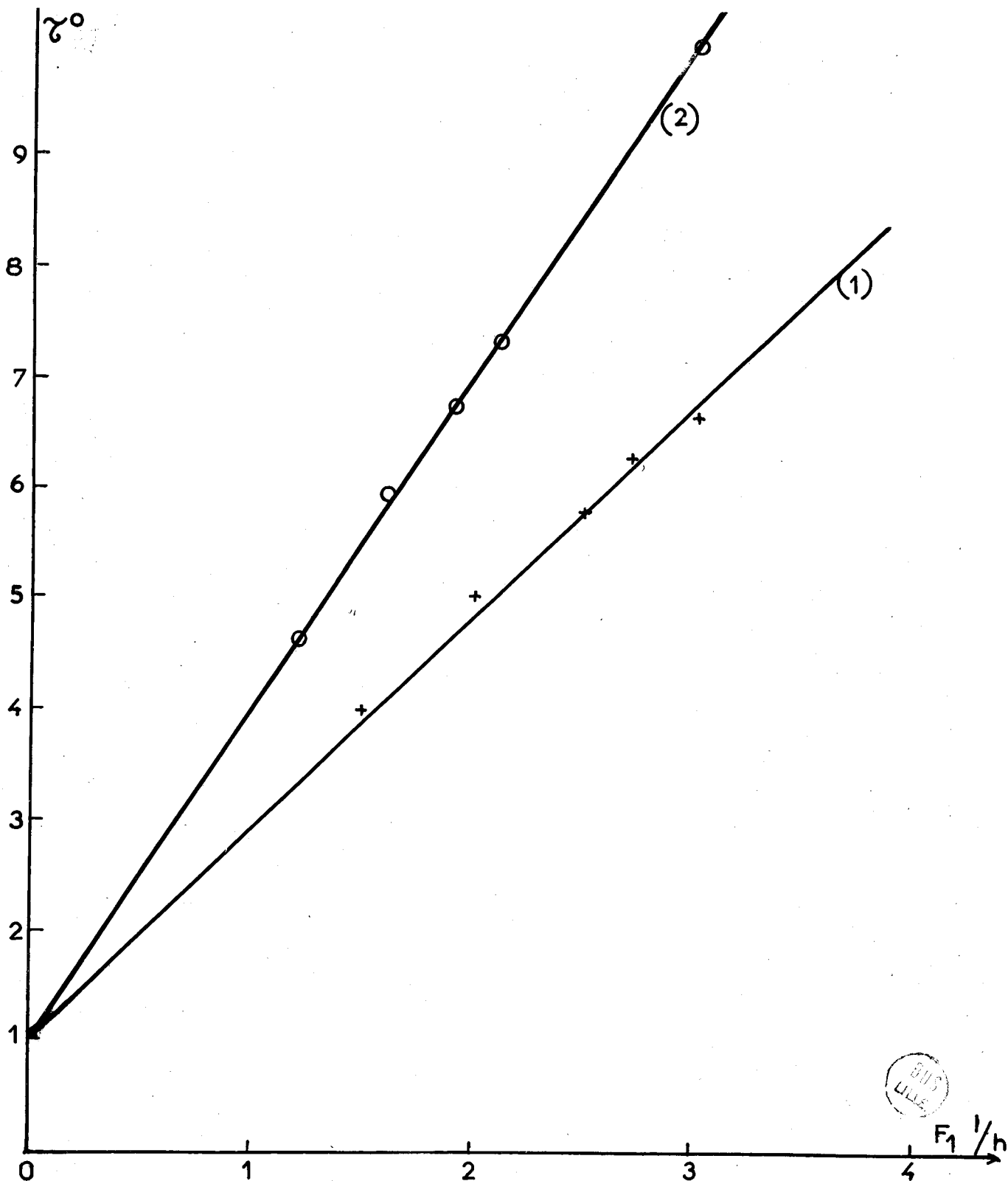


fig. 8 DROITES $\frac{1}{\tau_0} = f(F_1)$

(1) Catalyseur n° 230
T = 440°C

(2) Catalyseur n° 293
T = 400°C

Ceci a été prouvé pour tous nos catalyseurs. Sur la figure VIII on a tracé les droites $\frac{1}{\tau_0} = f(F_1)$ du catalyseur n° 230 à 440°C et du catalyseur n° 293 à 400°C.

Ce résultat montre que le mélange recyclé des produits de réaction a une action nulle sur le catalyseur. Il est toutefois préférable d'étudier l'influence cinétique d'un seul produit afin de vérifier que l'on n'est pas dans le cas d'actions cinétiques opposées de CO_2 et H_2O , l'un des produits ayant un rôle inhibiteur et l'autre un rôle autocatalytique.

Nous avons donc effectué des mesures d'ordre par rapport à CO_2 , H_2O était éliminé du circuit de recyclage par piégeage dès sa sortie du réacteur dans un mélange glace carbonique-acétone. En faisant varier τ_0 de 0,1 à 0,7 avec $P_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ atm. nous avons réalisé des pressions partielles de CO_2 dans le domaine 1,5 - 10 torr.

Les catalyseurs 230 - 330 et 293 ont été testés. Quelle que soit la température, l'ordre observé était nul. Afin de montrer l'efficacité du piège à H_2O nous avons vérifié que ce résultat était indépendant du débit de recyclage.

La figure IX montre les courbes $v_0 = f(P_{\text{CO}_2})$ pour les catalyseurs 230 - 330 et 293 à 433°C, 421°C et 400°C.

Finalement nous vérifions bien un ordre nul par rapport à CO_2 et H_2O , quel que soit le catalyseur et à toute température comprise entre 350 et 480°C.

II - MESURE DES ENERGIES D'ACTIVATION ET DE L'ACTIVITE INTRINSEQUE :

1°) Mesure des énergies d'activation :

Nous connaissons déjà (cf. Réf. 11) les valeurs des différentes énergies d'activation de la réaction catalysée par la série des spinelles mixtes Co-Zn pour $P_{\text{H}_2\text{O}}$ et P_{CO_2} nulles. En principe, nous devons trouver

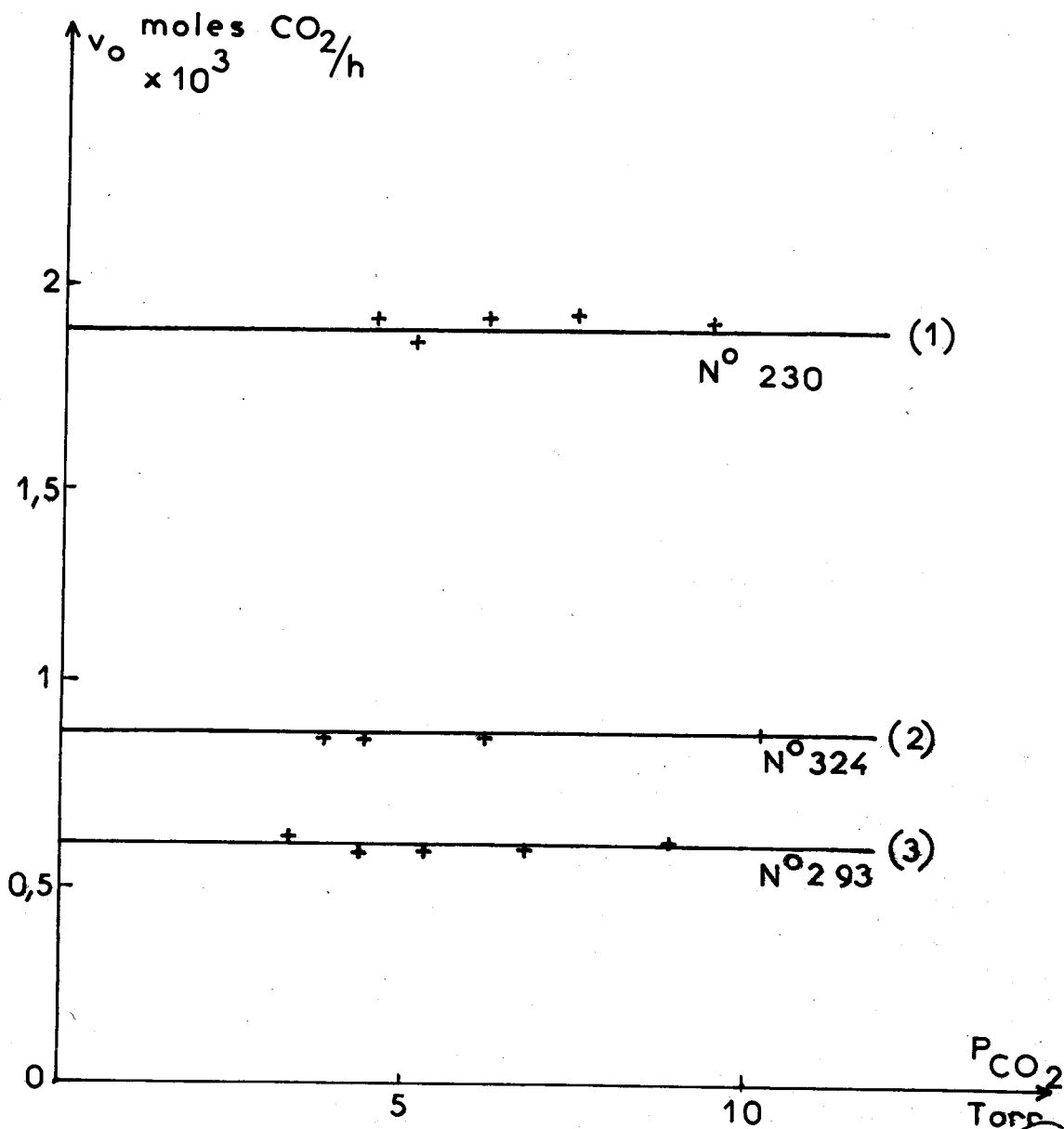


Fig. 9 ORDRE/CO₂

Catalyseurs 230 , 324 , 293

(1) T = 433° C

(2) T = 421° C

(3) T = 400° C

BUS
LILLE

les mêmes valeurs, quelle que soit la pression de produits recyclés.

La mesure des énergies d'activation s'effectue point par point, en montant ou en descendant la température. Le dernier point constitue toujours une vérification du premier (désactivation possible du catalyseur).

Nous avons effectué deux types de mesures :

- Mesure de l'énergie d'activation dans un domaine de pressions partielles de produits (F_1 constant, P_0 et τ_0 variables).

- Mesure de l'énergie d'activation pour une pression partielle de produits de réaction (généralement 15 à 20 mmHg d'eau (F_1 variable, P_0 et τ_0 constants)).

Nous pouvons ramener nos résultats à pression nulle de produits de réaction, de sorte qu'un catalyseur sera défini par 3 courbes d'Arrhénius.

Le tableau IV donne nos résultats, comparés à ceux obtenus par J.F.BAILLY-LACRESSE.

Catalyseur	E Kcal/mole	E Kcal/mole
n°	BAILLY-LACRESSE	Recyclage
230	19,9	19,8
287	21,9	19,5
303	19,75	19,1
324	18,5	19,8
306	20	19,9
283	20,9	20,1
293	21,6	22

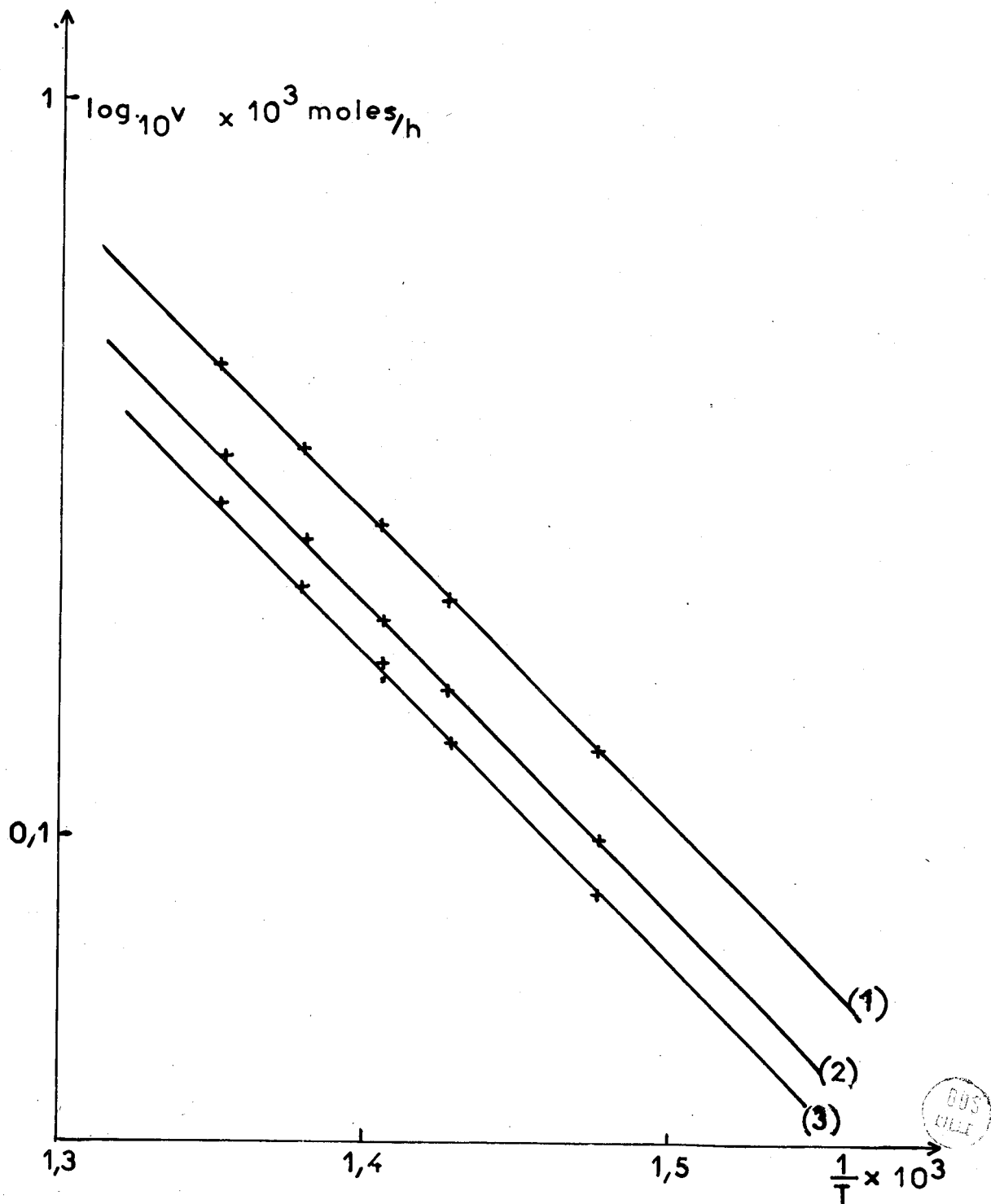


Fig.10 GRAPHIQUES d'ARRHENIUS

Catalyseur n° 283



- (1) Pression de produits nulle $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0$
- (2) " " " variable $5 \text{ torrs} < P_{\text{H}_2\text{O}} < 15 \text{ torrs}$
- (3) " " " constante $P_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ torrs}$

La figure X montre les trois courbes d'énergie d'activation du catalyseur n° 283 ($x = 0,794$).

2°) Mesures d'activité intrinsèque :

Pour comparer les activités intrinsèques de ses catalyseurs J.F.BAILLY-LACRESSE s'était placé dans les conditions opératoires suivantes :

$T = 441,5^{\circ}\text{C}$ ($\frac{10^3}{T + 273} = 1,4$) température déduite de la loi de compensation.

$$P_{\text{O}_2}^{\circ} = 0,96 \text{ atm.}$$

$$P_{\text{O}} = 0,04 \text{ atm.}$$

Nous avons choisi les mêmes conditions afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de BAILLY-LACRESSE. Dans le calcul de l'activité intrinsèque : $a_1 = \frac{v_0}{mS}$, v_0 est calculé à partir de la courbe d'Arrhénius tracée à pression de produits nulle et pour $P_{\text{O}} = 0,04 \text{ atm.}$

Le tableau V compare nos valeurs avec celles obtenues par J.F.BAILLY-LACRESSE.

$i \times 10^2$
noles/h.m²

$$P_{O_2}^0 = 0,96 \text{ atm.}$$

$$P_{CH_4}^0 = 0,04 \text{ atm.}$$

$$\frac{1}{T} = 1,4 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$$

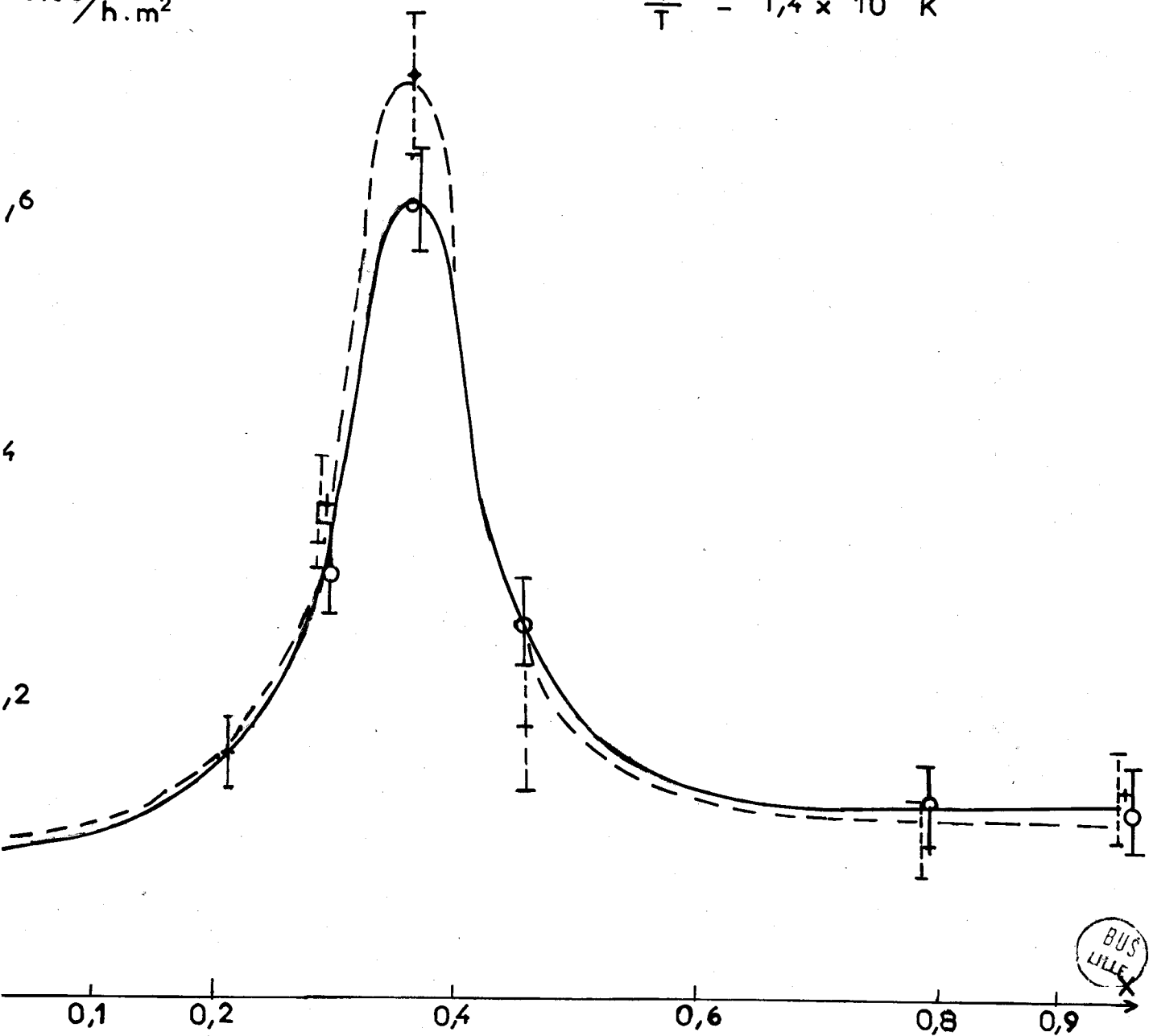


Fig.11 ACTIVITÉS INTRINSÈQUES
des CATALYSEURS $Zn_x Co_{1-x}O Co_2 C$

BUS
LILLE

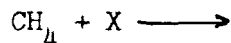
Catalyseurs $Zn_x Co_{3-x} O_4$	$a_i \cdot 10^2$ mole/nm ² BAILLY-LACRESSE	a_i Recyclage	$\frac{\Delta a_i}{a_i}$
230	1,10	1,04	< 5%
287	1,15	1,15	< 5%
303	1,35	1,30	< 5%
324	1,70	1,60	5%
306	1,17	1,26	< 5%
283	1,08	1,11	< 5%
293	1,11	1,10	< 5%

Les résultats concordent en tous points. La figure XI montre la courbe $a_i = f(x)$ que nous avons obtenue (traits pleins), comparée avec celle de J.F.BAILLY-LACRESSE (traits pointillés).

D I S C U S S I O N

--oo O oo--

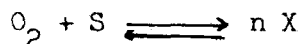
Du point de vue cinétique, les résultats précédents laissent supposer que le méthane est très faiblement adsorbé alors que l'oxygène l'est fortement. L'étape déterminante du mécanisme est la réaction du méthane avec une espèce oxygénée chimisorbée X :



La vitesse de réaction s'écrit : $v = k P_{\text{CH}_4} \cdot X$

La concentration en X dépend de la pression d'oxygène suivant une loi en $P_{\text{O}_2}^{1/n}$, avec n voisin de 6, valeur indépendante de la température et du catalyseur : $X = A P_{\text{O}_2}^{1/6}$. (A désigne une constante).

L'ordre par rapport à l'oxygène s'interprète bien si l'on admet qu'à la surface du catalyseur, il y a équilibre entre l'oxygène gazeux, l'espèce X et certains sites superficiels S :



La constante de cet équilibre s'écrit : $K = \frac{X^n}{P_{\text{O}_2} [\text{S}]}$

Si N_0 désigne le nombre total de sites et N le nombre de sites occupés par l'espèce X : $[\text{S}] = (N_0 - N)$ et :

$$K = \frac{X^n}{P_{\text{O}_2} (N_0 - N)}$$

Si on admet que N est très faible devant N_0 (degré de recouvrement faible).

$$N_0 - N \approx N_0 \quad \text{et} \quad K = \frac{X^n}{P_{O_2} (N_0)}$$

donc $X^n = KN_0 P_{O_2}$ et $X = A(P_{O_2})^{1/n}$

avec $A = (KN_0)^{1/n}$. Dans notre cas $n = 6$.

D'autre part, pour $x < 0,25$ et $x > 0,45$, la substitution des ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} ne modifie pas l'activité catalytique, ceci semblerait prouver que seuls les sites B (sites octaédriques occupés par les cations Co^{3+}) ont un rôle catalytique prépondérant. Ce fait peut être facilement vérifié par substitution d'ions trivalents aux ions Co^{3+} . Cette étude est actuellement en cours au laboratoire (29) ; on vérifie bien que l'activité catalytique diminue quand le nombre de sites Co^{3+} diminue.

Nos résultats sur l'activité catalytique des cations trivalents d'un spinelle sont à rapprocher de ceux de plusieurs auteurs. G.M.SCHWAB, E.ROTH, Ch.GRINTZOS et N.MAVRAKIS (30) ont étudié la décomposition de H_2O_2 et l'oxydation de CO sur les catalyseurs spinelles à base de fer. La décomposition de H_2O_2 était catalysée par les spinelles $ZnFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ et les spinelles mixtes $(Zn_x^{++} Mg_y^{++})Fe_{3-x-y}^{3+} O_4$. L'oxydation de CO était catalysée par Fe_3O_4 , la famille $Fe_{3-x} Mg_x O_4$ et la série des spinelles $(Mg_x^{++} Fe_y^{++})Fe_{3-x-y}^{3+} O_4$. Ces auteurs trouvent dans les deux cas que les sites actifs sont les cations Fe^{3+} , qu'ils soient en positions tétraédrique ou octaédrique. Ils vérifient en particulier que l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation de CO catalysée par les spinelles $Fe_{3-x} Mg_x O_4$ est indépendante du degré de substitution en ions Mg^{2+} ; résultat analogue à celui que nous avons trouvé pour la famille $Co_{3-x} Zn_x O_4$ sur l'oxydation de CH_4 .

En étudiant la réaction d'échange $H_2 - O_2$ sur des cobaltites de fer $Co_{3-x} Fe_x O_4$ avec $x \approx 2$, R.G.SQUIRES et G.PARRAVANO (31) montrent que pour $x < 2$ (excès d'ions Co^{3+}), les cations Co^{3+} sont les sites actifs

et que pour $x > 2$ (excès d'ions Fe^{2+}), ce sont les cations Fe^{3+} qui sont catalytiquement actifs.

Le maximum aigu d'activité observé pour $x \neq 0,37$ semble contredire toutefois l'absence d'influence des ions Co^{2+} . Or, ce maximum a été vérifié par de nombreux essais et pour plusieurs préparations de catalyseurs. Nos méthodes de mesure ne permettent malheureusement pas de savoir si nous devons voir là, la conséquence d'une structure particulière ou d'un état de surface particulier du catalyseur pour cette teneur en zinc. D'autres types d'expériences seront nécessaires pour éclaircir ce point.

C O N C L U S I O N

--oo O oo--

L'étude cinétique complète de l'oxydation catalytique du méthane sur la série des catalyseurs spinelles de formule $Zn_x Co_{1-x} O Co_2 O_3$ avec x compris entre 0 et 1, a été entreprise.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'utilisation d'une pompe à circulation couplée à 1 microréacteur différentiel.

Nous avons montré que les produits de réaction CO_2 et H_2O n'avaient aucune influence sur le mécanisme de réaction et n'intervenaient pas dans la loi cinétique de l'oxydation.

Les ordres vrais et en fonction du temps, par rapport au méthane et à l'oxygène sont sensiblement égaux à 1 et $\frac{1}{6}$. Ils sont constants et ne dépendent ni de la température, ni du catalyseur.

L'énergie d'activation de la réaction est égale à 20 Kcal/mole, elle ne dépend pas du catalyseur employé.

L'activité intrinsèque des catalyseurs présente un maximum aigu pour une teneur x en zinc voisine de 0,37.

Pour $x < 0,25$ et $x > 0,45$, la substitution des ions Co^{2+} par des ions Zn^{2+} ne modifie pas l'activité catalytique. Ceci semble prouver que seuls les ions Co^{3+} ont un rôle catalytique.

Nous avons également montré le bon fonctionnement d'un nouveau type de montage. Une application importante du couplage pompe à recyclage-microréacteur différentiel doit être son utilisation sur les réactions de sélectivité. Celles-ci nécessitent en effet des dépôts importants de catalyseur, imposés par les systèmes de détection ; les phénomènes de diffusion ne sont donc pratiquement jamais négligeables. A faible masse de catalyseur, seul le recyclage des réactifs n'ayant pas réagi peut permettre d'atteindre des taux de réaction mesurables.

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

--oo 0 oo--

- (1) NEUMANN B.- KROGER C.- IVANOWSKI R.
Z.Elektrochem.37 (121),1931.
- (2) STONE F.S.
Advances in Catalysis 13,1,1962.
- (3) KRYLOV O.V.
Kinetika i Katalyz 3,502,1962.
- (4) POPOVSKI V.V. - BORESKOV G.K.
Prob.Kinetiki i Katalyza, Akad.Nauk.U.R.S.S. 10,67,1960.
- (5) GERALD N.G. - HORWATITSCH H.
Mikrochim.Acta.(n°1-2), 7,1962.
- (6) KLISSOURSKI D.G. - KYNEV S. - VATEVA E.
Commun.Phys.Inst.Bulgarian Acad.Sci. 9,57,1962.
- (7) DZISYAK A.P. - BORESKOV G.K. - KASATKINA L.A.
Kinetika i Kataliz. 3,81,1962.
- (8) SAITO Y. YONEDA Y. MAKISHIMA S.
Actes 2e Congrès International Catalyse PARIS 1960, p.1937.
- (9) SPENDER P.
Thèse 3ème Cycle LILLE 1964.
- (10) GERMAIN J.E. - SPENDER P. - BEAUFILS J.P.
Bull.Soc.Chim. 11,3158,1965.
- (11) BAILLY-LACRESSE J.F.
Thèse Docteur-Ingénieur LILLE,1967. n° d'ordre 73.
- (12) SCHWAB G.M. - THEOPHILIDES N.
J.Phys.Chem. 50,427,1946.
- (13) GERMAIN J.E. - GRAS B. - BEAUFILS J.P. - PONSOLLE L.
Bull.Soc.Chim. 11,72,1961.
- (14) GERMAIN J.E. - BIGOURD J. - BEAUFILS J.P. - GRAS B. - PONSOLLE L.
Bull.Soc.Chim. 1504,1961.

- (15) GRAS B.
Thèse Docteur ès Sciences Physiques LILLE 1965, n° d'ordre 126.
- (16) BIGOURD J.
Thèse 3ème Cycle LILLE 1963.
- (17) KACZMAREK E.
Thèse 3ème Cycle LILLE 1963.
- (18) CROENNE B.
Thèse 3ème Cycle LILLE 1966.
- (19) TEMKIN M.I.
Kinetika i Kataliz 3,509,1962.
- (20) TEMKIN M.I. - KIPERMAN S.L. - LUKYANOVA L.I.
Dokl.Akad.Nauk.U.P.S.S. 74,763,1950.
- (21) BORESKOV G.K.
Actes du 3e Congrès International de Catalyse AMSTERDAM, p.177,1964.
- (22) ARTHYUKH Yu.N. - NIKOLENKO A.F.
Kinetika i Kataliz 1,620,1960.
- (23) COSSEE P.
Rec.Trav.Chim. PAYS-BAS 75,1089,1956.
- (24) HARDY J.
Thèse Docteur-Ingénieur en préparation.
- (25) GUILBERT M.
D.E.A. LILLE 1967.
- (26) SNELL F.D. - SNELL C.T.
Colorimetric methods of Analysis. D.Van Nostrand. NEW-YORK 1949,Vol.II.
Bendikt.Mader.Dic.Chemie 55,206,1942.
- (27) FLASCHKA H.
Z.Anal.Chem. 138,332,1953.
- (28) LETORT M.
J.Chim.Phys. 34,206,1937.
- (29) MORIAMEZ F.
D.E.A. LILLE 1968.
- (30) SCHWAB G.M. - ROTH E. - GRINTZOS Ch. - MAVRAKIS M.
Structure and Properties of Solid Surfaces.
Univ.of Chicago - Chicago Press. p.464,1953.
- (31) SQUIRES R.G. - PARRAVANO G.
J.of Catalysis 2,339,1963.

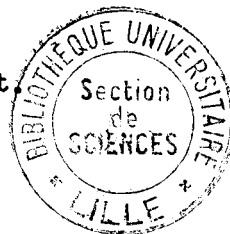
TABLE DES MATIERES

40

--OO O OO--

INTRODUCTION

- CHAPITRE I. DEFINITIONS - LE MICROREACTEUR DIFFERENTIEL.
- 1°) Rappels sur l'activité catalytique et le microréacteur différentiel.
 - 2°) Principe du microréacteur à circulation.
- CHAPITRE II. PARTIE EXPERIMENTALE.
- 1°) Description du montage.
 - 2°) Fonctionnement de la pompe à recyclage.
 - 3°) Dispositifs de commande et sécurité.
- CHAPITRE III. LES CATALYSEURS.
- 1°) La structure spinelle.
 - 2°) Préparation et dosage des catalyseurs.
- CHAPITRE IV. CALCUL DU MONTAGE.
- 1°) Mise en équation.
 - 2°) Conséquences pratiques.
- CHAPITRE V. CONDITIONS OPERATOIRES ET CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT.
- 1°) Conditions opératoires.
 - 2°) Conditions de fonctionnement.
- CHAPITRE VI. RESULTATS.
- 1°) Introduction.
 - 2°) Mesures d'ordre de réaction.
 - 3°) Mesures des énergies d'activation et de l'activité intrinsèque.



CONCLUSION ET DISCUSSION